

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

07-51311

54. TITULO: 1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMIDAS Y SU USO COM
FUNGICIDAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07D 307/91

71. SOLICITANTE: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG y
SYNGENTA LIMITED

DOMICILIO: Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea,
SUIZA y
European Regional Centre, Priestly Road,
Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2
7YH, REINO UNIDO

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.,

23 MAYO 2007

Rev. 01-07-2007

24
10/11/2008

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
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
y SYNGENTA LIMITED
Dirección: Schwarzwaldallee 21d, CH-4058
Basilea - SUÍZA y
European Regional Centre, Priestley Road, Surrey
Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH -
REINO UNIDO
Nacionalidad o Domicilio: Basilea - SUÍZA y
Surrey - REINO UNIDO
Lugar de Constitución: Basilea - SUÍZA y
Surrey - REINO UNIDO

Teléfono _____ Fax _____
E-mail _____

IDENTIFICACIÓN

C C ☐ NFF ☐C E ☐ Otro ☐

Número _____ Cual _____

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.
Dirección: CALLE 94A No. 7A-08
Teléfono: 810 7420 Fax: 810 0708
E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C C ☒ NIT ☐C E ☐ Otro ☐

Número: 39778 854 TPA 70 819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: VER ANEXO # 1
Dirección: _____
Nacionalidad o Domicilio: _____

⑤

PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/012734 Fecha 29/11/2005Publicación Internacional No. WO-2006/058699 A1 Fecha 08/06/2006

⑥

Título (54)

1-AQUINIL-2-ARILLOXIALQUILAMIDAS Y SU USO COMO FUNGICIDAS

⑦

Clasificación Internacional (51) C07D 307/91

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

GB

(32) Fecha

01/12/2004

(31) Número de Solicitud

0428372,9

⑨

Comprobante de pago No.

07-40,300

Fecha

Mayo 18 de 2007

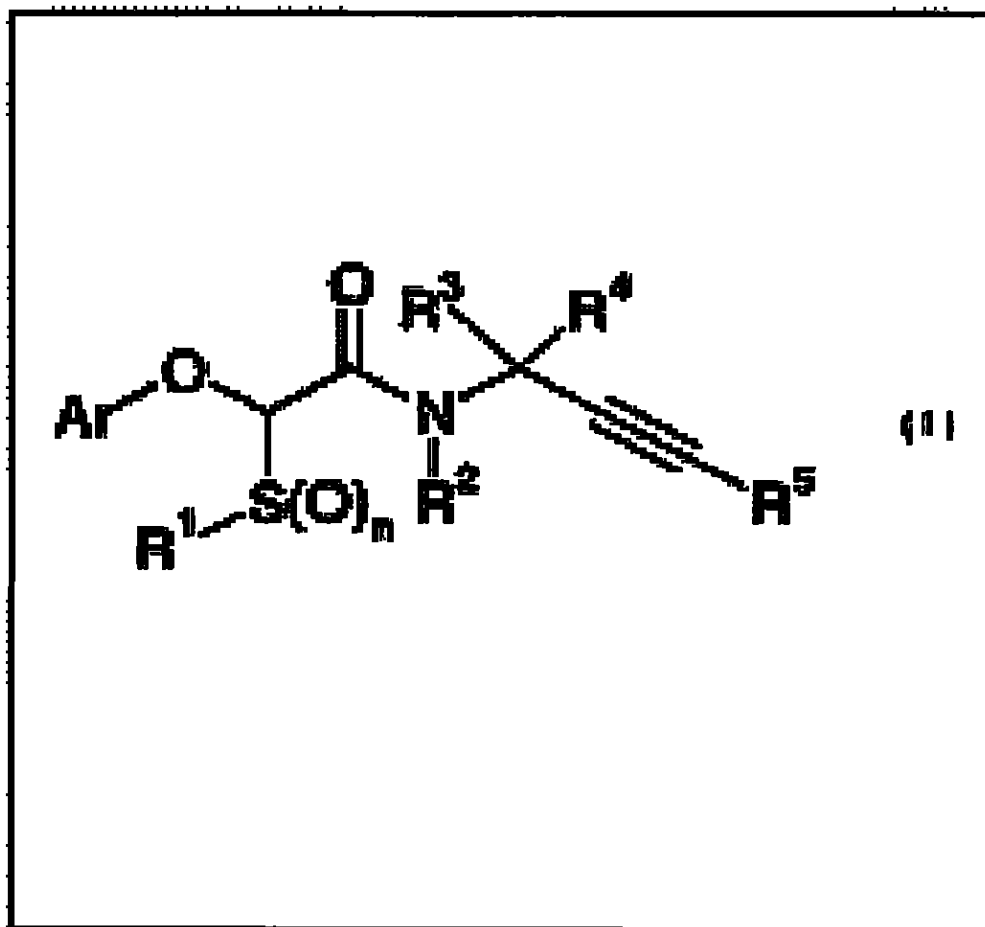
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
☒ Documento que acredite 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 de Propietario y Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERÍSTICA.



12 Sujeto la concesión de la patente,

NOMBRE MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA

C.C. No 139.779.654 Ubaquén - TPA 70.818 C.S.J.

23 MAYO 2007

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 84 A No. 7 A-08
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTOR(ES) (72)

	NOMBRE	DIRECCION	NACIONALIDAD O DOMICILIO
1	PATRICK JELF CROWLEY	Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GRAN BRETAÑA	BRITANICA
2	ROGER SALMON	Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GRAN BRETAÑA	BRITANICA
3	EWAN JAMES TURNER CHRYSTAL	Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GRAN BRETAÑA	BRITANICA
4	OLIVIA SAGEOT ANABELLE	Syngenta Limited, Jealotts Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY, GRAN BRETAÑA	FRANCESA
5	LAURA QUARANTA	Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, SUIZA	ITALIANA
6	HANS-GEORG BRUNNER	Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, SUIZA	SUIZA
7	RENAUD BEAUDEGNIES	Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, SUIZA	BELGA
8	FREDRIK CEDERBAUM	Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, SUIZA	SUECA
9	FIONA MURPHY KESSABI	Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, SUIZA	IRLANDESA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-051311- -00000-0000

Fecha: 2007-05-23 14:18:08 Dep. 2020 NUECREACIONES
Trib. 11 PATENTE IYII Eje: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 158

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 40,300
FECHA : MAYO 18 DE 2007

CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	63494662	18/05/2007	7,308,000.00

CONCEPTO

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
		TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

5

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Carrera 9 No. 93-09
Apartado 6349
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 LIMITED

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 LIMITED, con domicilio en European Regional Centre, Priestly Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, REINO UNIDO, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. G201564 el día 4 de Julio de 2003, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: "1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMIDAS Y SU USO 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.
Carrera 9 No. 93-09 - Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 - 6107480


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 de Usaquén
T.P.A. No. 70.819 del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 - Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 - 6107480

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1480

**AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**
(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del circulo de esta ciudad compareció personalmente:
ARMANDO ROSALES
 identificado con C.C. **35.735.353**
 expedida en **BOGOTÁ** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **58256** del Consejo
 Superior de la Judicatura, con documento di-
 rigido a **SEÑOR JESÚS**
 y declaró que la firma puesta en este escrito es
 suya.

[Firma]
 Firma del declarante

16 MAR 2007

BOGOTÁ D.C. a 16 MAR 2007
 AUTORIZO ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



**AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**
(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del circulo de esta ciudad compareció personalmente:
ARMANDO ROSALES
 identificado con C.C. **35.735.353**
 expedida en **BOGOTÁ** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **58256** del Consejo
 Superior de la Judicatura, con documento di-
 rigido a **SEÑOR JESÚS**
 y declaró que la firma puesta en este escrito es
 suya.

[Firma]
 Firma del declarante

16 MAR 2007

BOGOTÁ D.C. a 16 MAR 2007
 AUTORIZO ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



COLOMBIA

PODER

El (los) SYNGENTA LIMITED
Domiciliados en Priestly Road, Surrey
Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH
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 ésta mandato, transír, desistír, recibir, cancelar,
renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados
judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 2 de Julio del 2003

en Bracknell, Reino Unido

por SYNGENTA LIMITED

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

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY
UNITED KINGDOM

I (we) the undersigned SYNGENTA LIMITED
Of

- REINO UNIDO

heraby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS
a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-
Colombia, to

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
enseñas; 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 2nd JULY 2003
in BRACKNELL, UK

by Joanna Chandler
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

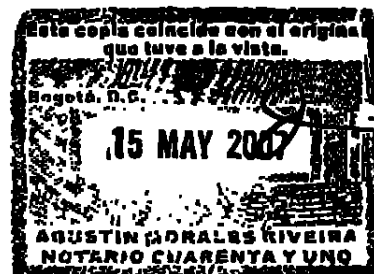
JOANNA CHANDLER
AUTHORISED SIGNATORY.

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09, P.O. Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 40 / 60 - Fax (571) 610 07 66 - e-mail: avcastellanos@bogota.net.co

XC/cm



COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 3 de Jul. del año 2003
compareció (eron) personalmente
a quienes conozco como la(s) persona(s) que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico: SYNGENTA LIMITED
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
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. Joanna Chandler
está autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
está probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto* Estatutos de constitución

(Ciudad) Egham

(Estado) Surrey

Hoy 3 del Julio del 2003.

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL (Corporation)

On this 3rd day of July of 2003
personally appeared Joanna Chandler
whom I know to be the person(s) who signed this
document as representative(s) of the Corporation
/Company named Syngenta Ltd
I certify:
a) That Syngenta is a corporation (Company legally
constituted and in existence in accordance with the
laws of England & Wales
b) That the domicile of said Corporation/Company is Guildford
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. Joanna Chandler
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:
Certificate of Incorporation.
(City) Egham

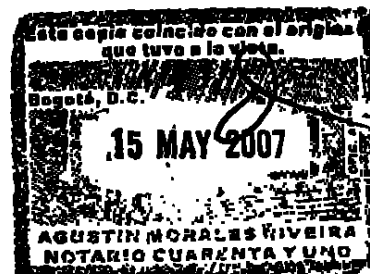
(State) Surrey

EXECUTION
Certified Verified and Authenticated
of the Town Of Egham In Surrey
This 3rd Day of July 2003
KENNETH GREENWOOD
NOTARY PUBLIC
WYRNE ENGALL AND FREEMAN
*Documents must be identified with date and origin

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-69- P.O.Box 6549 - Bogotá, Colombia
Tel.: (571) 610 74 20 / 60 / 65 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: hcastellanos@unipost.net.co

XC/00



APOSTILLE
(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by **M Greenwood**
a été signé par
3. Acting in the capacity of **Notary Public**
agissant en qualité de
4. Bears the seal/stamp of **The Said Notary Public**
est revêtu du sceau/timbre de

Certified/Attesté

5. at London/à Londres

6. the/le **04 July 2003**

7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No **G201564**

9. Stamp:
timbre:

10. Signature: **J. Ireland**



For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961,
it should be presented to the consular section of the mission representing that country.

-----TRADUCCION OFICIAL No. 03-0718-----

de un documento escrito en INGLÉS, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial , según Resoluciones 2755/68 y 01144/97 del Ministerio de Justicia.

(Anexo a un documento de poder de Syngenta Limited)

AUTENTICACIÓN

Certificado, verificado y autenticado en el pueblo de Egham en Surrey

Hoy día 3 de Julio de 2003.

(fdo) ilegible

Kenneth Greenwood – Notario Público

Horne, Engall and Freeman .

(Sello en oblea roja)

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte

Este documento público

2. ha sido firmado por K. Greenwood

3. actuando en su carácter de Notario Público

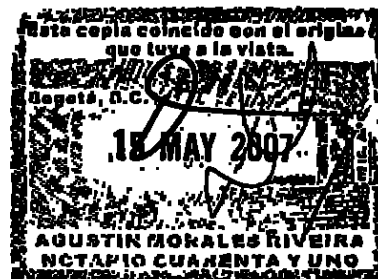
4. lleva el sello de dicho Notario Público

Certificado

5. En Londres

6. el día 4 de Julio de 2003

7. por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y de la Comunidad



8 No. G201564

9. Sello

10. Firma: J. Ireland

(fdo) ilegible

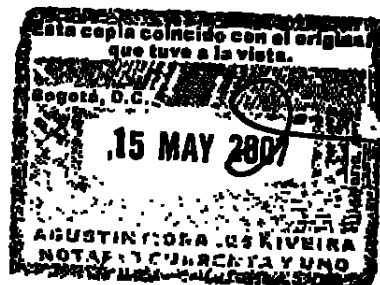
Por el Secretario de Estado

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

Bogotá, D. C., Julio 24, 2003



DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
REG. 02755/03 : 01141/07 - M. HUSI...
REP. DE COLOMBIA





FIN 1. JONES

from man
675710

CUYA FIRMAS DECE EN EL
DOCUMENTO SE ENTRA
LAS FIRMAS DE LOS

SE DE ACUERDO
7503240000000000

2003 JUL 25 P 12:02

(60)
JEFE DE LAS ORGANIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

10

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Carrera 9 No. 93-09
Apartado 6349
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: PODER conferido por la sociedad SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**, con domicilio en **Schwarzwaldalle 215, CH-4058 Basilea, SUIZA**, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. 8117 el día 1° de Abril de 2004, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMIDAS Y SU USO 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.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 de Usaquén
T.P.A. No. 70.819 del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 – Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 – 6107480

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1480

**AUTENTICACIÓN DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**

(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 38)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo

de esta ciudad compareció personalmente:

[Firma]

Identificada con C.C. *[Firma]*

expedida en: *[Firma]* y tarjeta profesio-

nal de abogado(a) No. *[Firma]* del Consejo

Superior de la Judicatura, con documento di-

rigido a *[Firma]*

y declaró que la firma puesta en este escrito es

suya.

[Firma]
Firma del declarante

En Bogotá D.C. a *[Firma]* 16 MAR 2007

AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

[Firma]



**AUTENTICACIÓN DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**

(Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 38)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo

de esta ciudad compareció personalmente:

[Firma]

Identificada con C.C. *[Firma]*

expedida en: *[Firma]* y tarjeta profesio-

nal de abogado(a) No. *[Firma]* del Consejo

Superior de la Judicatura, con documento di-

rigido a *[Firma]*

y declaró que la firma puesta en este escrito es

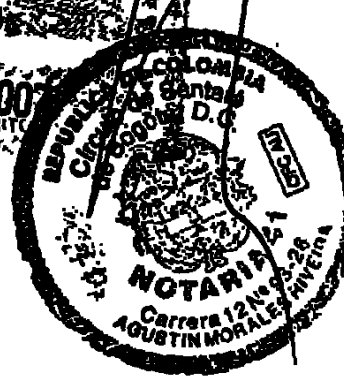
suya.

[Firma]
Firma del declarante

En Bogotá D.C. a *[Firma]* 16 MAR 2007

AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

[Firma]



49-11

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 página 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 for 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 emblems; 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)

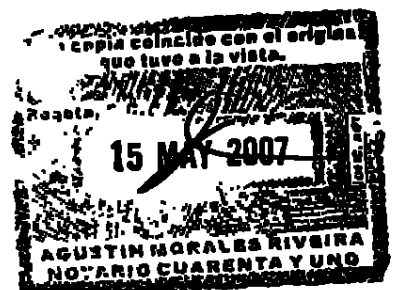
(Consular legalization required)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 63-09 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 60 - Fax (571) 610 07 08 - e-mail: acastellanos@syngenta.com.co

XCLen



COLOMBIA

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
presenta 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 8 No. 63-08 - P.O. Box 63-08 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 60 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastellanos@trypant.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
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.

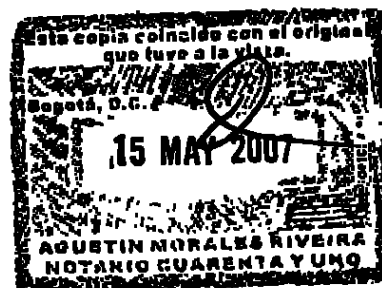
(City) Research Triangle Park

(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.

XClon





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

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

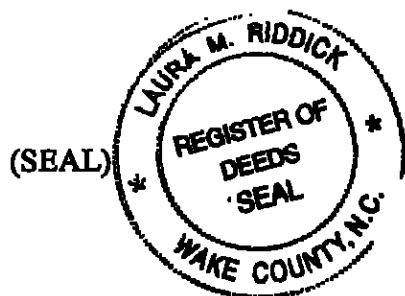
STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

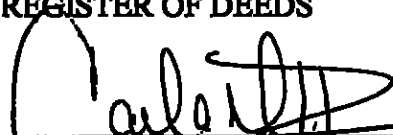
**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE**

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

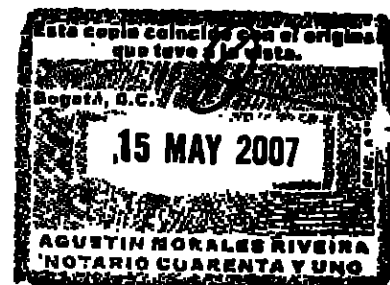
IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.





REGISTER OF DEEDS


DEPUTY / ASSISTANT



APOSTILLE
(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

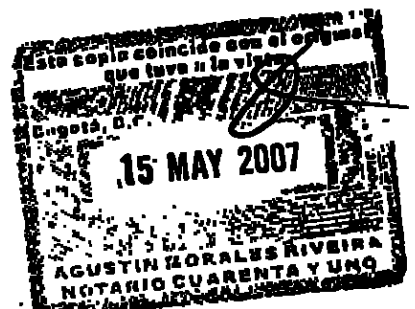
1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by CARLA N. BROWN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

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



Robyn S. Medley



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

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

------(Anexos a un poder otorgado por Syngenta
Participations AG)

(fdo) ilegible

3/24/04 Research Triangle Park, NC 27709

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

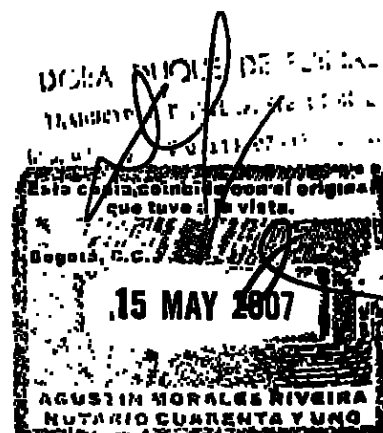
CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras del condado y estado
antes mencionados, certifico por medio del presente que Laneisha C.
Hayes, al momento de firmar este documento era un Notario Público
debidamente comisionado y habilitado en y para el Condado de Wake,
Estado de Carolina del Norte, y como tal debe 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. Riddick, Registrador de Escrituras

Por (fdo) ilegible



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

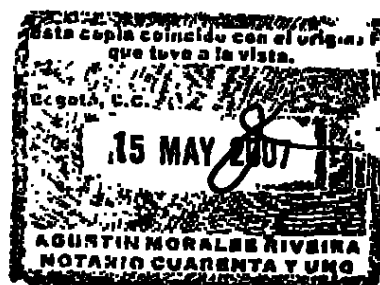
(fdo) Rodney S. Maddox

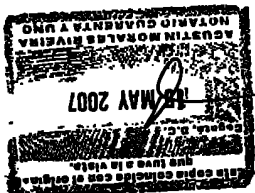
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 15, 2004



DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 03755/69 Y 01144/57 - INMUNIDAD
REP. DE COLOMBIA





Dora Duque
SECRETARÍA DE LA
GOBIERNO DE
LAS YACAS

242
2008

**DOCUMENTO DE CESIÓN
ASSIGNMENT DOCUMENT**

El (los) suscrito (s), en su calidad de inventor (es) de

1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMINDAS Y SU USO COMO FUNGICIDAS

declara (an) que cede (n) y traspasa (n) todos los derechos que les correspondan en y sobre el invento atrás mencionado a **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland and SYNGENTA LIMITED, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, United Kingdom**, en cuanto se refiere a la República de Colombia.

The undersigned, as inventor (s) of

1-ALKYNYL-2-ARYLOXYALKYLAMIDES AND THEIR USE AS FUNGICIDES

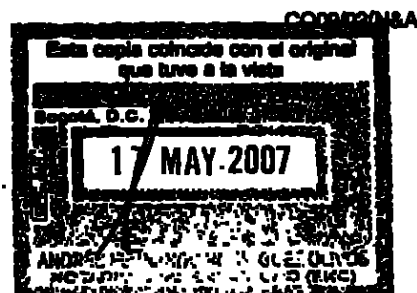
hereby declare (s) that assign (s) all the rights in and to the aforementioned invention to **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG and SYNGENTA LIMITED**, as far as the Republic of Colombia is concerned.

Patrick Jelf CROWLEY
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42
8EY, United Kingdom, citizen of United
Kingdom

FIRMA DEL CEDENTE
domiciliado en

Roger SALMON
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
8EY, Great Britain, citizen of United Kingdom

Ewan James Turner CHRYSTAL
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
8EY, Great Britain, citizen of United Kingdom



Olivia Anabelle SAGEOT
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
6EY, Great Britain, citizen of France

Laura Quaranta

Laura QUARANTA
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Italy

Hans-Georg Brunner

Hans-Georg BRUNNER
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Switzerland

Renaud Beaudegnies

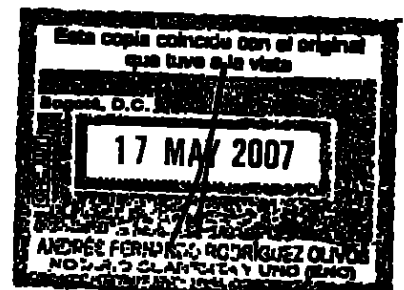
Renaud BEAUDEGNIES
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Belgium

Fredrik Cederbaum

Fredrik CEDERBAUM
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Sweden

Fiona Murphy Kessabi

Fiona MURPHY KESSABI
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Ireland



Attestation

I, the undersigned notary public of Basel, Switzerland, certify herewith that the above signatures are the genuine signatures of **Ms. Laura Quaranta**, Italian citizen, residing in Basel, Switzerland; of **Mr. Hans-Georg Brunner**, citizen of Uster, Switzerland, residing in Lausen/BL, Switzerland; of **Mr. Fredrik Cederbaum**, Swedish citizen, residing in Hofstetten, Switzerland; of **Ms. Fiona Murphy Kessabi**, Irish citizen, residing in Basel, Switzerland; and of **Mr. Renaud Beaudegnies**, Belgian citizen, residing in Moveller, Switzerland.

The authenticity of the signatures was established by means of comparison.

Basel, Switzerland, this 18th (eighteenth) day of April 2007 (twothousandandseven).

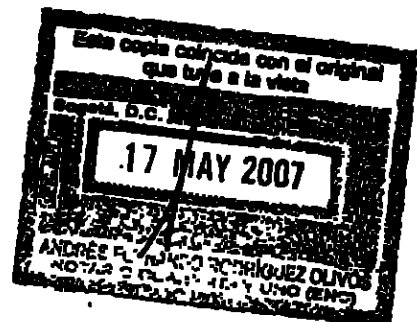
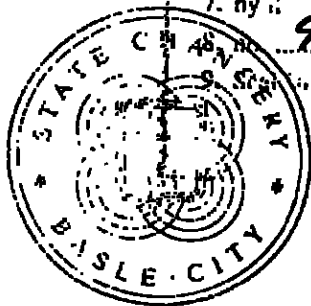
M. Staehelin, Notar

Dr. M. Staehelin
Notar

Leg.Prot.Nr. 715 /2007

APOSTILLE
(Hague Convention of October 5th, 1961)

1. Country: Switzerland (to be filled in by the user)
This official document
2. is signed by *Dr. M. Staehelin*
3. *off. Notar*
4. *Basel-Stadt*
5. by *Dr. M. Staehelin*
6. on *18. April 2007*
7. by *Dr. M. Staehelin* of the Canton of Basel-Stadt
8. *4459/6842*
9. *Basel-Stadt*
10. Signature: *Heldi Fischer*
Heldi Fischer



—————TRADUCCION OFICIAL No. 07-0513—————

De un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello y
firma de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de
Minjusticia.—————

(Anexos a un documento de cesión de patente a favor de Syngenta
Participations AG, y de SYNGENTA LIMITED)

(fdo) Laura QUARANTA

Laura QUARANTA

Syngenta Crop Protection, AG

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Suiza

Ciudadana de Italia

(fdo) Hans-Georg BRUNNER

Hans-Georg BRUNNER

Syngenta Crop Protection, AG

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Suiza

Ciudadano de Suiza

(fdo) Renaud BEAUDEGNIES

Renaud BEAUDEGNIES

Syngenta Crop Protection, AG

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Suiza

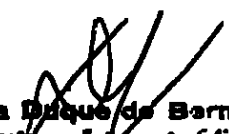
Ciudadano de Bélgica

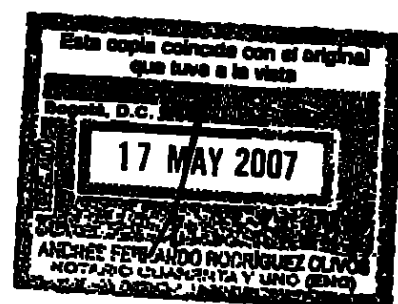
(fdo) Fredrik CEDERBAUM

Fredrik CEDERBAUM

Syngenta Crop Protection, AG

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Suiza


Dora Enrique de Bernal
Traductora e Intérprete Oficial
Res. 2755/68 y 01144/97 Min. Justicia
Rep. de Colombia



Ciudadano de Suecia

(fdo) Fiona MURPHY KESSABI

Fiona Murphy Kessabi

Syngenta Crop Protection, AG

Schwarzwaldallee 215, 4058 Basilea, Suiza

Ciudadano de Irlanda

Certificación

Yo, el suscrito notario público de Basilea, Suiza, certifico por el presente la autenticidad de la firma de la señorita Laura Quaranta, ciudadana italiana, residente en Basilea, Suiza; del señor Hans-Georg Brunner, ciudadano de Uster, Suiza, residente en Lausana/BL, Suiza; del señor Fredrik Cederbaum, ciudadano sueco, residente en Hofstetten, Suiza; de la señorita Fiona Murphy Kessabi, ciudadana irlandesa, residente en Basilea, Suiza; y del señor Renaud Beaudegnies, ciudadano Belga, residente en Movelier, Suiza.

La autenticidad de las firmas fue establecida mediante comparación.

Basilea, Suiza, hoy día 18 (dieciocho) de Abril de 2007 (dos mil siete).

(fdo) M. Staehelin

Dr. M. Staehelin – Notario

APOSTILLA

(Convención de La Haya de Octubre 5, 1961)

1. País: Suiza

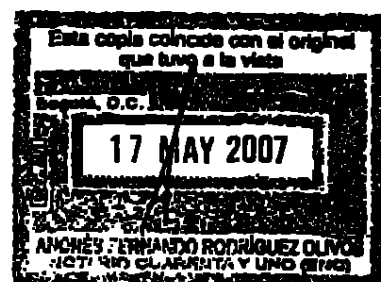
Este documento oficial

2. ha sido firmado por: Dr. Not. M. Staehelin

3. en su carácter de Off. Notario

4. y certificado con el sello de : (ilegible)

[Firma]
Dora Ochoa de Bernal
Traductora e Interpretación Oficial
Nos 62788/68 y 61144/97 Minjusticia
Rep. de Colombia



CERTIFICADO

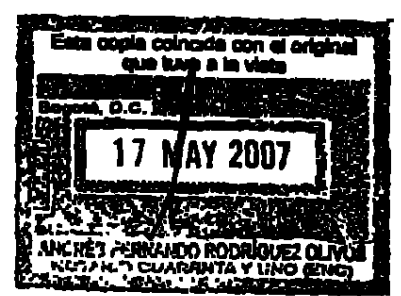
- 5. en Basilea
- 6. el 20 de Abril de 2007
- 7. Por la Cancillería de Estado del Canton de Basel-Stadt
- 8. Nq. 4'554/6843
- 9. sello (sello)
- 10. Firma:
(fdo) ilegible
Heidi Fischer

ES TRADUCCION FIEL y completa a la que me remito,
Bogotá, D. C., Mayo 16, 2007.

Dora Duque de Bernal
Dora Duque de Bernal
Traductora e Interprete Oficial
Nos 01703/06 y 01144/97 Minjusticia
Rep. de Colombia

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
604209
Copia FIEL de la
TRADUCCION DE
LAS FOLIAS INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2007 MAY 16 A 9 16
Jefe de Legaciones
BOGOTÁ D.C.



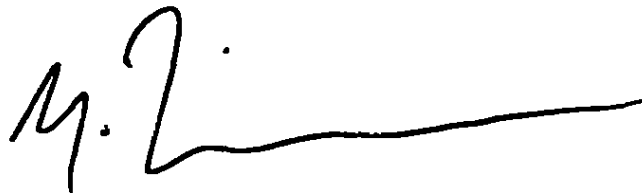
BE IT KNOWN that I, **GREGORY JOHN TAYLOR** of 37 Meadway, Ashford, Middlesex TW15 2TJ, United Kingdom, a duly authorised Notary Public

CERTIFY ONLY that the document annexed hereto, namely:

DOCUMENTO DE CESION signed by Patrick Jelf CROWLEY, Roger SALMON, Ewan James Turner CHRYSTAL and Olivia Anabelle SAGEOT.

has this day been presented to me by Blair Consular Services Limited on behalf of their client Syngenta Limited, and that the said Blair Consular Services Limited have represented to me by such presentation that their said client has represented to them that the said annexed document is an authentic original document.

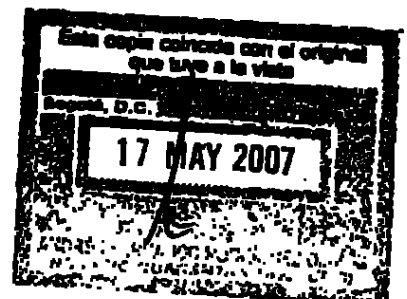
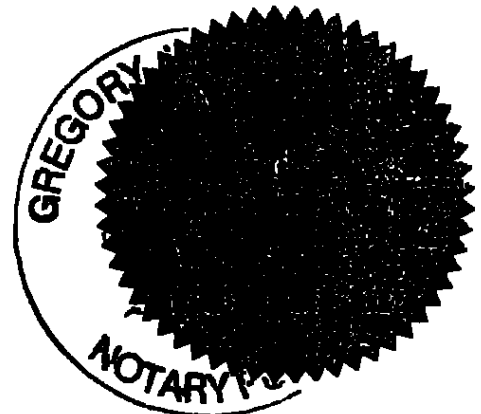
SIGNED AND SEALED at 37 Meadway, Ashford, Middlesex TW15 2TJ, United Kingdom, on 10th April 2007.



Gregory John Taylor
Notary Public

GREGORY JOHN TAYLOR
NOTARY PUBLIC
37 MEADWAY
ASHFORD, MIDDLESEX TW15 2TJ
UNITED KINGDOM

10-04-07



APOSTILLE
(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by Gregory John Taylor
a été signé par
3. Acting in the capacity of Notary Public
agissant en qualité de
4. Bears the seal/stamp of The Said Notary Public
est revêtu du sceau/timbre de

Certified/Attesté

5. at London/à Londres

6. the/le 11 April 2007

7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No **E350449**

9. Stamp:
timbre:

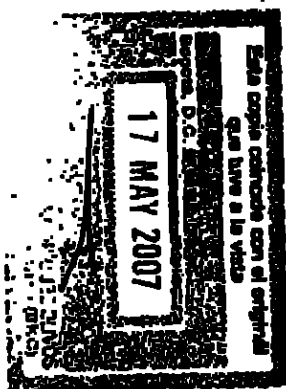
10. Signature: Alex Crockett



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Alex Crockett'.

For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961, it should be presented to the consular section of the mission representing that country. An apostille or legalisation certificate only confirms that the signature, seal or stamp on the document is genuine. It does not mean that the contents of the document are correct or that the Foreign & Commonwealth Office approves of the contents.



**D CUMENTO DE CESIÓN
ASSIGNMENT DOCUMENT**

El (los) suscrito (s), en su calidad de inventor (es) de
1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMIDAS Y SU USO COMO FUNGICIDAS

declara (an) que cede (n) y traspasa (n) todos los derechos que les correspondan en y sobre el invento atrás mencionado a **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland and SYNGENTA LIMITED, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH, United Kingdom**, en cuanto se refiere a la República de Colombia.

The undersigned, as Inventor (s) of

1-ALKYNYL-2-ARYLOXYALKYLAMIDES AND THEIR USE AS FUNGICIDES

hereby declare (s) that assign (s) all the rights in and to the aforementioned invention to **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG and SYNGENTA LIMITED**, as far as the Republic of Colombia is concerned.

Patrick Jelf Crowley

Patrick Jelf CROWLEY
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42
6EY, United Kingdom, citizen of United
Kingdom

27 March 2007.

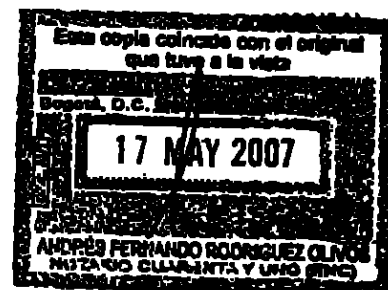
FIRMA DEL CEDENTE
domiciliado en

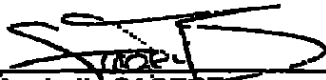
Roger Salmon

Roger SALMON
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
6EY, Great Britain, citizen of United Kingdom

Ewan James Turner Chrystal

Ewan James Turner CHRYSTAL
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
6EY, Great Britain, citizen of United Kingdom




Ivia Anabelle SAGEOT
Syngenta Limited, Jealotts Hill International
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42
6EY, Great Britain, citizen of France

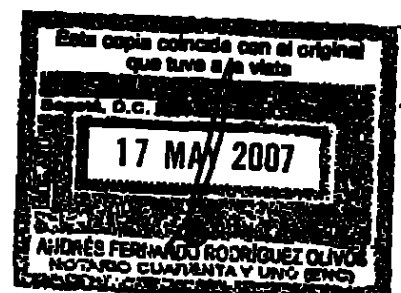
Laura QUARANTA
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Italy

Hans-Georg BRUNNER
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Switzerland

Renaud BEAUDEGNIES
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Belgium

Fredrik CEDERBAUM
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Sweden

Fiona MURPHY KESSABI
Syngenta Crop Protection AG,
Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland,
citizen of Ireland



-----TRADUCCION OFICIAL No. 07-0512-----

De un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello
y firma de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de
Minjusticia.-----

(Anexos a un documento de cesión de patente a favor de Syngenta
Participations AG, y de SYNGENTA LIMITED)

(fdo) Patrick Jeif CROWLEY Marzo 27, 2007

Patrick Jeif CROWLEY

Syngenta Limited, Jealotts Hill International

Research Center, Bracknell, Berkshire RG42

6EY, Reino Unido, ciudadano del Reino Unido

(fdo) Roger SALMON

Roger SALMON

Syngenta Limited, Jealotts Hill International

Research Center, Bracknell, Berkshire RG42

6EY, Reino Unido, ciudadano del Reino Unido

(Fdo) Ewan James Turner CRYSTAL

Ewan James Turner CRYSTAL

Syngenta Limited, Jealotts Hill International

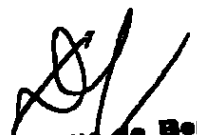
Research Center, Bracknell, Berkshire RG42

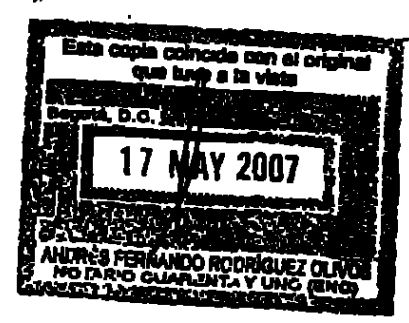
6EY, Reino Unido, ciudadano del Reino Unido

(fdo) Olivia Anabelle SAGEOT

Olivia Anabelle SAGEOT

Syngenta Limited, Jealotts Hill International


Dora Duque de Berbel
Traductora e Intérprete Oficial
Res. 2755/68 y 01144/97 Min. Justicia
Rep. de Colombia



Research Center, Bracknell, Berkshire RG42

6EY, Reino Unido, ciudadano del Reino Unido

(El resto de los nombres se encuentran sin firma, por lo cual no se indican aquí)

CONSTE QUE yo, GREGORY JOHN TAYLOR, de 37 Meadway, Ashford, Middlesex TW152TJ, Reino Unido, notario público debidamente autorizado CERTIFICO UNICAMENTE que el documento anexo al presente llamado: DOCUMENTO DE CESION firmado por Patrick Jelf CROWLEY, Roger SALMON, Ewan James Yruner CHRYSTAL y Olivia Anabelle SAGEOT, ha sido presentado el día de hoy ante mí por Blair Consular Services Limited en nombre de su cliente Syngenta Limited y que dicho Blair Consular Services Limited me ha manifestado mediante tal presentación que su mencionado cliente le ha manifestado que dicho documento anexo es un documento original auténtico.

FIRMADO Y SELLADO en 37 Meadway, Ashford, Middlesex TW15 2 TJ, Reino Unido, el 10 de Abril de 2007.

(fdo) ilegible

Gregory John Taylor

Notario Público

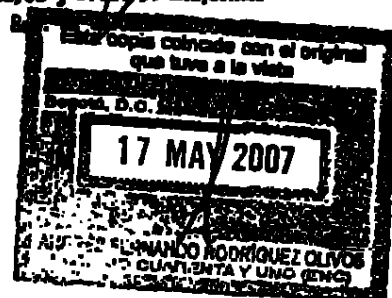
GREGORY JOHN TAYLOR – NOTARIO PUBLICO

37 Meadway – Ashford, Middlesex TW15 2 TJ

Reino Unido - 10-04-07 (Sello notarial en oblea roja)

APOSTILLA

Dora Duque de Ercal
Traductora Interpretación Oficial
Res 82785/68 y 81144/97 Minjusticia



(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte

Este documento público

- 2. ha sido firmado por Gregory John Taylor
- 3. actuando en su carácter de Notario Público
- 4. lleva el sello de dicho Notario Público

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
b 04208
Dora Duque
COLOMBIA
FOLIO 110 DE 110
LOS FOLIOS INDICADOS

Certificado

- 5. En Londres
- 6. el día 11 de Abril de 2007
- 7. por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y de la Comunidad
- 8 No. H350449

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2007 MAY 16 A 3 15
Jefe de Legación
BOGOTÁ D.C.

- 9. Sello
- 10. Firma: Alex Crockett
(fdo) ilegible
Por el Secretario de Estado

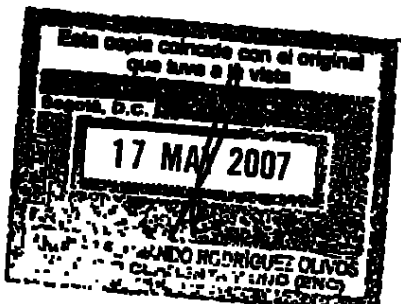
Si este documento es para ser usado en un país que no es miembro de la Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961, debe ser presentado ante la sección consular de la misión que represente ese país. Una apostilla o certificado de legalización sólo confirma que la firma, sello o estampado en el documento es auténtico. No significa que el contenido del documento sea correcto o que la Oficina de Asuntos Extranjeros o de la Comunidad aprueban el contenido.

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

Bogotá, Mayo 16, 2007

Dora Duque de Bernal

Dora Duque de Bernal
Traductora e Interprete Oficial
Res 08785/68 y 01144/97 Minjusticia
Rep. de Colombia



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 June 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/058699 A1

(51) International Patent Classification:

C07D 307/91 (2006.01) A01N 39/02 (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) A01N 43/00 (2006.01)
C07D 215/20 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2005/012734

(22) International Filing Date:

29 November 2005 (29.11.2005)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0426372.9 1 December 2004 (01.12.2004) GB

(71) Applicants (for all designated States except US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). SYNGENTA LIMITED [GB/GB]; European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CROWLEY, Patrick, Jelf [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). SALMON, Roger [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). CHRYSTAL, Ewan, James, Turner [GB/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). SAGEOT, Olivia, Annabelle [FR/GB]; Syngenta Limited, Jealott's Hill International Research Centre, Bracknell, Berkshire RG42 6EY (GB). QUARANTA, Laura [IT/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). BRUNNER, Hans-Georg [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

BEAUDEGNIES, Renaud [BE/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). CEDERBAUM, Fredrik [SE/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). MURPHY KESSARI, Fiona [IE/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(74) Common Representative: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG; Intellectual Property, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH).

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

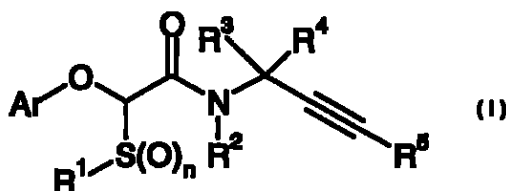
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: 1-ALKYNYL-2-ARYLOXYALKYLAMIDES AND THEIR USE AS FUNGICIDES



(57) Abstract: Compounds of the formula wherein the substituents are as defined in the claims, are useful as fungicides.

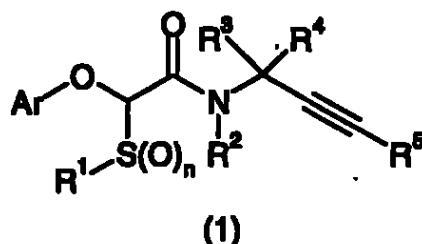
1-ALKYNYL-2-ARYLOXYALKYLAMIDES AND THEIR USE AS FUNGICIDES

This invention relates to novel *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(substituted aryloxy and 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.

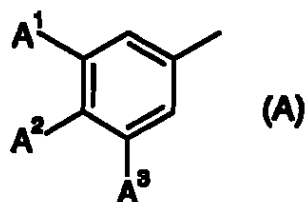
Certain pyridyloxy(thio)alkanoic and heteroaryloxy(thio)alkanoic acid amide derivatives and their use as agricultural and horticultural bactericides are disclosed in WO 99/33810 and JP 2001-89453. Certain substituted phenoxybutyramides and their use as mildewicides are described in EP 0,001,721. Certain phenoxy alkanoic acid amides and their use as fungicides are described in WO 04/047537, WO 04/048316 and WO 04/048315. Certain phenoxy and heteroaryloxy alkoxy acetamide derivatives and their use as fungicides are disclosed in WO 04/052100 and WO 04/047538. The use of certain substituted 2-alkylsulphonyl-2-phenoxyalkylanilides as photographic materials is disclosed in JP 61,86702 and in US 4,286,053.

The present invention is concerned with the provision of particular *N*-alkynyl-2-alkylthio-2-(substituted aryloxy and heteroaryloxy)alkylamides and their sulphinyl and sulphonyl derivatives for use mainly 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 A¹ is aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl) or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridyl-

methoxy) in which the aryl or heteroaryl moiety is optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from halo, cyano, hydroxy, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy and C₁₋₄ alkylthio,

and A² and A³ are independently H, halo (e.g. fluoro, chloro, bromo, iodo), cyano, nitro,

5 C₁₋₆ alkyl (e.g. methyl), halo(C₁₋₆)alkyl (e.g. trifluoromethyl), C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, C₂₋₆ alkenyl (e.g. allyl), halo(C₂₋₆)alkenyl, C₂₋₆ alkynyl (e.g. propargyl), halo(C₂₋₆)alkynyl, C₁₋₆ alkoxy (e.g. methoxy), halo(C₁₋₆)alkoxy (e.g. trifluoromethoxy), C₂₋₆ alkenyloxy (e.g. allyloxy), halo(C₂₋₆)alkenyloxy, C₂₋₆ alkynyloxy (e.g. propargyloxy), halo(C₂₋₆)alkynyloxy, aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl-

10 (C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl) or aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl) or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridylmethoxy), -SF₅, -S(O)_p(C₁₋₄)alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyl), -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl group is optionally substituted

15 with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyloxy), -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q or -NR^pSO₂R^q where R^q is C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen (e.g. -NHCOCF₃ or -N(CH₃)₂), or, in the case of -CONR^pR^q or -SO₂NR^pR^q, may join to form a 5- or 6-membered ring containing

20 a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; or

A¹ and A² form a 5-membered saturated or unsaturated ring or a 6-, 7- or 8-membered saturated ring optionally substituted with halo (e.g. fluoro), C₁₋₆ alkyl (e.g. methyl), C₁₋₆

25 alkoxy (e.g. methoxy), oxo, thioxo, aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl-(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl) or heteroaryl-(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridylmethoxy), wherein

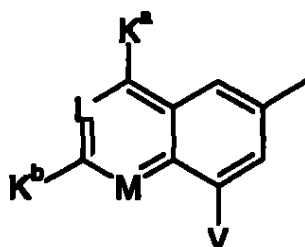
if the ring is a 5-membered saturated ring optionally one or two of the carbon atoms are

30 replaced independently with an O, S or N atom (e.g. indanyl, 1,3-benzodioxolyl, 1,3-benzoxathiolyl, 1,3-benzodithiolyl), or

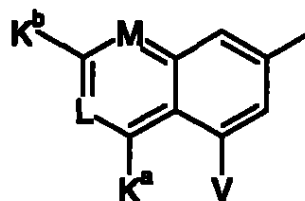
if the ring is a 5-membered unsaturated ring optionally one carbon atom is replaced with an O or S atom (e.g. benzofuranyl, benzothieryl) and the unsaturated 5 membered ring is

optionally fused with a benzene or a pyridine ring (e.g. 9H-fluorenyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, indenopyridyl, benzofurapyridyl, benzothienopyridyl), which can be optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkyl, or the ring is a 6-, 7- or 8-membered unsaturated ring (e.g. 1,2,3,4-tetrahydronaphthyl), and A³ is H, halo (e.g. fluoro, chloro, bromo, iodo), cyano, nitro, C₁₋₆ alkyl (e.g. methyl), halo(C₁₋₆)alkyl (e.g. trifluoromethyl), C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, C₂₋₆ alkenyl (e.g. allyl), halo(C₂₋₆)alkenyl, C₂₋₆ alkynyl (e.g. propargyl), halo(C₂₋₆)alkynyl, C₁₋₆ alkoxy (e.g. methoxy), halo(C₁₋₆)alkoxy (e.g. trifluoromethoxy), C₂₋₆ alkenyloxy (e.g. allyloxy), halo(C₂₋₆)alkenyloxy, C₂₋₆ alkynyloxy (e.g. propargyloxy), halo(C₂₋₆)alkynyloxy, aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl), heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridylmethoxy), -SF₃, -S(O)_p(C₁₋₄)alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyl), -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyloxy), -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q or -NR^pSO₂R^q where R^p is C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen (e.g. -NHCOCF₃ or -N(CH₃)₂), or, in the case of -CONR^pR^q or -SO₂NR^pR^q, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; or

Ar is a group of the formula (B1) or (B2):



(B1)



(B2)

wherein L and M are both CQ, or L is N or N-oxide and M is CQ, or L is CQ and M is N or N-oxide;

K^a and K^b are independently H or F;

- V is H, halo (e.g. fluoro, chloro, bromo, iodo), cyano, nitro, C₁₋₆ alkyl optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₆ cycloalkyl optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkoxy, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkoxy, C₂₋₄ alkenyl optionally substituted with halo, C₂₋₄ alkynyl optionally substituted with halo, C₁₋₆ alkoxy optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkoxy, C₂₋₄ alkenyloxy optionally substituted with halo (e.g. allyloxy), C₂₋₄ alkynyloxy optionally substituted with halo (e.g. propargyloxy), aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl), heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridylmethoxy), -SF₃, -S(O)_p(C₁₋₄)alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyl), -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyloxy), -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q or -NR^pSO₂R^q where R^p is C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen (e.g. -NHCOCF₃ or -N(CH₃)₂), or, in the case of -CONR^pR^q or -SO₂NR^pR^q, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted;
- Q is aryl (e.g. phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl) or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridyloxy) in which the aryl or heteroaryl moiety is optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from halo, cyano, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy and C₁₋₄ alkylthio;
- R¹ is C₁₋₄ alkyl (e.g. methyl, ethyl), halo(C₁₋₄)alkyl (e.g. CF₃, CF₂H, CF₂Cl, CH₂CH₂F) or C₃₋₄ cycloalkyl;
- R² is H, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxymethyl or benzyloxymethyl in which the phenyl ring of the benzyl moiety is optionally substituted with one, two or three C₁₋₄ alkoxy groups;
- R³ and R⁴ are independently H, C₁₋₆ alkyl, C₂₋₆ alkenyl or C₂₋₆ alkynyl optionally substituted with halo, C₁₋₄ alkoxy, cyano or -S(O)_m(C₁₋₄)alkyl wherein m is 0, 1 or 2 and

the C₁₋₄ alkyl group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyl), provided that both are not H, or

R³ and R⁴ join with the carbon atom to which they are attached to form a 3 or 4

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

5 substituted with halo, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy or cyano;

R⁵ is H, C₁₋₆ alkyl, C₃₋₆ cycloalkyl or C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl in which the alkyl or cycloalkyl group is optionally substituted with halo, hydroxy, C₁₋₆ alkoxy, C₁₋₃ alkoxy-(C₁₋₃)alkoxy, cyano, C₁₋₄ alkylcarbonyl, C₁₋₄ alkoxy carbonyl, arylcarbonyl, heteroarylcarbonyl, C₁₋₄ alkylcarbonyloxy, aminocarbonyloxy or mono- or di(C₁₋₄)alkyl-

10 aminocarbonyloxy, tri(C₁₋₄)alkylsilyloxy, -S(O)_r(C₁₋₆)alkyl where r is 0, 1 or 2, or

R⁵ is optionally substituted aryl (e.g. phenyl), optionally substituted aryl(C₁₋₄)alkyl (e.g. benzyl), optionally substituted aryloxy(C₁₋₄)alkyl (e.g. phenoxymethyl), optionally substituted aryl(C₁₋₄)alkoxy(C₁₋₄)alkyl (e.g. benzyloxymethyl), optionally substituted heteroaryl (e.g. pyridyl, thienyl, pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl), optionally substituted
15 heteroaryl(C₁₋₄)alkyl (e.g. pyridylmethyl, phthalimidoethyl), optionally substituted heteroaryloxy(C₁₋₄)alkyl (e.g. thienyloxymethyl) or optionally substituted heteroaryl-(C₁₋₄)alkoxy(C₁₋₄)alkyl (e.g. thienylmethoxymethyl),

in which the optionally substituted aryl and heteroaryl rings or moieties of the R₅ values are optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from

20 halo (e.g. fluoro, chloro, bromo, iodo), cyano, nitro, C₁₋₆ alkyl (e.g. methyl), halo(C₁₋₆)alkyl (e.g. trifluoromethyl), C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, C₂₋₆ alkenyl (e.g. allyl), halo(C₂₋₆)alkenyl, C₂₋₆ alkynyl (e.g. propargyl), halo(C₂₋₆)alkynyl, C₁₋₆ alkoxy (e.g. methoxy), halo(C₁₋₆)alkoxy (e.g. trifluoromethoxy), C₂₋₆ alkenyloxy (e.g. allyloxy), halo-(C₂₋₆)alkenyloxy, C₂₋₆ alkynyloxy (e.g. propargyloxy), halo(C₂₋₆)alkynyloxy, aryl (e.g.
25 phenyl), aryloxy (e.g. phenoxy), aryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. benzyl), aryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. benzyloxy), heteroaryl (e.g. pyridyl), heteroaryloxy (e.g. pyridyloxy), heteroaryl(C₁₋₆)alkyl (e.g. pyridylmethyl), heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy (e.g. pyridylmethoxy), -SF₃,

-S(O)_r(C₁₋₄)alkyl wherein r is 0, 1 or 2 and the alkyl is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyl), -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl

30 group is optionally substituted with halo (particularly fluoro, e.g. trifluoromethylsulphonyloxy), -CONR^aRⁱ, -COR^a, -CO₂R^a, -CR^a=NRⁱ, -NR^aRⁱ, -NR^aCORⁱ,

-NR^aCO₂Rⁱ, -SO₂NR^aRⁱ or -NR^aSO₂Rⁱ where Rⁱ is C₁₋₆ alkyl optionally substituted with halogen and R^a and Rⁱ are independently H or C₁₋₆ alkyl optionally substituted with

halogen (e.g. -NHCOCF₃ or -N(CH₃)₂), or, in the case of -CONR^aR^b or -SO₂NR^aR^b, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; and
n is 0, 1 or 2.

For the avoidance of doubt, the unattached single bond shown in the groups of formulae (A), (B1) and (B2) indicates the point of attachment of the Ar group in the compound of formula (1) to the rest of the molecule.

The compounds of the invention contain at least one asymmetric carbon atom and may exist as enantiomers (or as pairs of diastereoisomers) or as mixtures of such. Further, when n is 1, the compounds of the invention are 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 another.

Except where otherwise stated, alkyl groups and alkyl moieties of alkoxy, alkylthio, etc., suitably contain from 1 to 6, typically from 1 to 4, carbon atoms in the form of straight or branched chains. Examples are methyl, ethyl, *n*- and *iso*-propyl and *n*-, *sec*-, *iso*- and *tert*-butyl. Where alkyl moieties contain 5 or 6 carbon atoms, examples are *n*-pentyl and *n*-hexyl. Examples of suitable optional substituents of alkyl groups and moieties include halo, hydroxy, C₁₋₄ alkoxy and C₁₋₄ alkoxy(C₁₋₄)alkoxy, optionally substituted aryl and optionally substituted heteroaryl. Where the optional substituent is halo, the haloalkyl group or moiety is typically trichloromethyl or trifluoromethyl.

Except where otherwise stated, alkenyl and alkynyl moieties also suitably contain from 2 to 6, typically from 2 to 4, carbon atoms in the form of straight or branched chains. Examples are allyl, ethynyl and propargyl. Optional substituents include halo.

Halo includes fluoro, chloro, bromo and iodo. Most commonly it is fluoro, chloro or bromo and usually fluoro or chloro.

Aryl is usually phenyl but also includes naphthyl, anthryl and phenanthryl.

Heteroaryl is typically a 5- or 6-membered aromatic ring containing one or more

O, N or S heteroatoms, which may be fused to one or more other aromatic or hetero-aromatic rings, such as a benzene ring. Examples are thienyl, furyl, pyrrolyl, isoxazolyl, oxazolyl, thiazolyl, oxadiazolyl, pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, isothiazolyl, tetrazolyl, thiadiazolyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, pyridazinyl, triazinyl, benzofuranyl, benzo-

5 thienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzothiazolyl, benzoxazolyl, benzimidazolyl, indolyl, quinolyl, isoquinolyl, quinazolinyl and quinoxaliny groups and, where appropriate, N-oxides and salts thereof. Any of the aryl or heteroaryl values are optionally substituted. Except where otherwise stated, substituents which may be present include one or more of the following: halo, hydroxy, mercapto, C₁₋₆ alkyl (especially

10 methyl and ethyl), C₂₋₆ alkenyl (especially allyl), C₂₋₆ alkynyl (especially propargyl), C₁₋₆ alkoxy (especially methoxy), C₂₋₆ alkenyloxy (especially allyloxy), C₂₋₆ alkynyloxy (especially propargyloxy), halo(C₁₋₆)alkyl (especially trifluoromethyl), halo(C₁₋₆)alkoxy (especially trifluoromethoxy), -S(O)_m(C₁₋₆)alkyl wherein m is 0, 1 or 2 and the alkyl is optionally substituted with halo; hydroxy(C₁₋₆)alkyl, C₁₋₄ alkoxy(C₁₋₄)alkyl,

15 C₁₋₄alkoxy(C₁₋₄)alkoxy, C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, optionally substituted aryl (especially optionally substituted phenyl), optionally substituted heteroaryl (especially optionally substituted pyridyl or pyrimidinyl), optionally substituted aryloxy (especially optionally substituted phenoxy), optionally substituted heteroaryloxy (especially optionally substituted pyridyloxy or pyrimidinyl), optionally substituted

20 -S(O)_maryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially optionally substituted phenylthio), optionally substituted -S(O)_mheteroaryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially optionally substituted pyridylthio or pyrimidinylthio), optionally substituted aryl(C₁₋₄)alkyl (especially optionally substituted benzyl, optionally substituted phenethyl and optionally substituted phenyl *n*-propyl) in which the alkyl moiety is optionally substituted with

25 hydroxy, optionally substituted heteroaryl(C₁₋₄)alkyl (especially optionally substituted pyridyl(C₁₋₄)alkyl or pyrimidinyl(C₁₋₄)alkyl), optionally substituted aryl(C₂₋₄)alkenyl (especially optionally substituted phenylethenyl), optionally substituted heteroaryl(C₂₋₄)alkenyl (especially optionally substituted pyridylethenyl or pyrimidinylethenyl), optionally substituted aryl(C₁₋₄)alkoxy (especially optionally substituted benzyloxy and

30 phenethyloxy), optionally substituted heteroaryl(C₁₋₄)alkoxy (especially optionally substituted pyridyl(C₁₋₄)alkoxy or pyrimidinyl(C₁₋₄)alkoxy), optionally substituted aryloxy(C₁₋₄)alkyl (especially phenoxymethyl), optionally substituted heteroaryloxy-(C₁₋₄)alkyl (especially optionally substituted pyridyloxy(C₁₋₄)alkyl or pyrimidinyl)-

(C₁₋₄)alkyl), optionally substituted -S(O)_m(C₁₋₄)alkylaryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially optionally substituted benzylthio and phenethylthio), optionally substituted -S(O)_m(C₁₋₄)alkylheteroaryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially optionally substituted pyridyl(C₁₋₄)alkylthio or pyrimidinyl(C₁₋₄)alkylthio), optionally substituted

5 -(C₁₋₄)alkylS(O)_maryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially phenylthiomethyl), optionally substituted -(C₁₋₄)alkylS(O)_mheteroaryl wherein m is 0, 1 or 2 (especially optionally substituted pyridylthio(C₁₋₄)alkyl or pyrimidinylthio(C₁₋₄)alkyl), acyloxy, including C₁₋₄ alkanoyloxy (especially acetyloxy) and benzoyloxy, cyano, isocyano, thiocyanato, isothiocyanato, nitro, NR^sR^h, -NHCOR^s, -NHCONR^sR^h, -CONR^sR^h, -CO₂R^s, -SO₂Rⁱ,

10 -OSO₂Rⁱ, -COR^s, -CR^s=NR^h or -N=CR^sR^h in which Rⁱ is C₁₋₄ alkyl, halo(C₁₋₄)alkyl, C₁₋₄ alkoxy, halo(C₁₋₄)alkoxy, C₁₋₄ alkylthio, C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, phenyl or benzyl, the phenyl and benzyl groups being optionally substituted with halogen, C₁₋₄ alkyl or C₁₋₄ alkoxy and R^s and R^h are independently hydrogen, C₁₋₄ alkyl, halo(C₁₋₄)alkyl, C₁₋₄ alkoxy, halo(C₁₋₄)alkoxy, C₁₋₄ alkylthio, C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cyclo-

15 alkyl(C₁₋₄)alkyl, phenyl or benzyl, the phenyl and benzyl groups being optionally substituted with halogen, C₁₋₄ alkyl or C₁₋₄ alkoxy.

Of particular interest are compounds (1) where Ar is a group of the formula (A) and A¹ is aryloxy or heteroaryloxy, especially phenoxy and pyridyloxy. Of more particular interest are compounds (1) where Ar is a group of the formula (A) and A¹ is

20 aryloxy, especially phenoxy. Of especial interest are compounds (1) where Ar is 3-phenoxyphenyl and 4-phenoxyphenyl, in particular compounds (1) where Ar is 3-phenoxyphenyl.

Of particular interest are compounds (1) where Ar is a group of the formula (A) and A¹ and A² together form a 5-membered unsaturated ring where one carbon atom is

25 replaced with an O atom and the unsaturated 5 membered ring is fused with a benzene ring to form dibenzofuran-2-yl which can be optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkyl.

Of more particular interest are compounds (1) where Ar is a group of the formula (A) and A¹ and A² together form a 5-membered unsaturated ring where one carbon atom

30 is replaced with an O atom and the unsaturated 5 membered ring is fused with a benzene ring to form dibenzofuran-2-yl which can be optionally substituted with halo, in particular chloro or bromo, or C₁₋₄ alkyl, in particular methyl.

Another group of interesting compounds are those wherein Ar is benzofuranyl or benzothiophenyl.

Of particular interest are compounds (1) where Ar is a group of the formula (B1) or (B2) are the compounds where, M is N and L is CQ (quinoliny). Also of interest are those compounds (1) where L is N and M is CQ (isoquinoliny) and those compounds (1) where L and M are both CQ (naphthyl). V is typically H, halo or methyl; most typically H. K^a and K^b are typically H. And Q is typically aryl, for example phenyl, or aryl(C₁₋₄)-alkoxy, for example benzyloxy. Preferred are compounds (1) where the quinoliny is attached via the 6 position, for example 3-phenylquinolin-6-yl.

R¹ is typically methyl.
R² is typically H.

R² also includes C₁₋₄ alkoxy(C₁₋₄)alkyl, especially C₁₋₄ alkoxymethyl, and aryl-oxo(C₁₋₄)alkyl, especially benzyloxymethyl, in which the phenyl ring of the benzyl group optionally carries one, two or three alkoxy substituents, e.g. a methoxy substituent.

R³ and R⁴ are typically both methyl. However, they can have different values, for example R³ can be ethyl and R⁴ can be methyl.

Typically R⁵ is H, methyl or methoxymethyl, preferably H or methyl

Another group of interesting compounds are those wherein Ar is benzofuran-5-yl, benzothiophen-5-yl, benzofuran-6-yl or benzothiophen-6-yl, R¹, R³ and R⁴ are methyl, R² is H, R⁵ is H or methyl and n is 0.

Compounds that form part of the invention are illustrated in Tables 1 to 72 below.

Table 1

The compounds in Table 1 are of the general formula (1) where Ar is 3-phenoxyphenyl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in the table.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H
2	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	H
3	-CH ₂ CH ₂ -		H
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -
5	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -

6	-CH ₂ CH ₂ -		CH ₃ -
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ -
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄ -
9	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ -
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ -
11	CH ₃	CH ₃	Cl- <i>n</i> -C ₃ H ₆ -
12	CH ₃	CH ₃	NC- <i>n</i> -C ₃ H ₆ -
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SCH ₂ -
14	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -
15	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ (CH ₃ O)C-

¹H NMR characterisation of compound number 4 of Table 1 (2-(3-phenoxyphenoxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is provided on page 39.

Table 2

- 5 The compounds in Table 2 are of the general formula (1) where Ar is indan-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 2, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	Oil

10

The preparation of compound No. 4 (2-(indanyl-5-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) of Table 2 is described in Example 2, pages 38-39. ¹H NMR data for compound No. 4 of Table 2 are provided on page 39.

Table 3

- 15 The compounds in Table 3 are of the general formula (1) where Ar is 1,3-benzodioxol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 3, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.
- 20 ¹H NMR characterisation of compound number 4 of Table 3 (2-(3,4-methylenedioxy-phenoxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is provided on page 39.

Table 4

The compounds in Table 4 are of the general formula (1) where Ar is 2-oxo-1,3-benzodioxol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 4, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 5

The compounds in Table 5 are of the general formula (1) where Ar is 2-thioxo-1,3-benzodioxol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 5, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 6

The compounds in Table 6 are of the general formula (1) where Ar is 1,3-benzoxathiol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 6, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 7

The compounds in Table 7 are of the general formula (1) where Ar is 2-oxo-1,3-benzoxathiol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 90 compounds in Table 7, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

¹H NMR characterisation of compound number 4 of Table 7 (5-(2-oxo-1,3-benzoxathioly)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is provided on page 39/40.

Table 8

The compounds in Table 8 are of the general formula (1) where Ar is 1,3-benzodithiol-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 8, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 9

The compounds in Table 9 are of the general formula (1) where Ar is inden-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 9, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 10

The compounds in Table 10 are of the general formula (1) where Ar is benzofuran-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 10, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	oil
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Table 11

The compounds in Table 11 are of the general formula (1) where Ar is 2-phenyl-benzofuran-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 11, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 12

The compounds in Table 12 are of the general formula (1) where Ar is 3-methyl-benzofuran-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 12, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Table 13

The compounds in Table 13 are of the general formula (1) where Ar is benzothiophen-5-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus

there are 15 compounds in Table 13, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R^3	R^4	R^5	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Table 14

- 5 The compounds in Table 14 are of the general formula (1) where Ar is 9H-fluoren-3-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 14, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

10 **Table 15**

The compounds in Table 15 are of the general formula (1) where Ar is 9-oxo-9H-fluoren-3-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1.

Thus there are 15 compounds in Table 15, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5

- 15 as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 16

The compounds in Table 16 are of the general formula (1) where Ar is dibenzofuran-2-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 16, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

The preparation of compound No. 4 of Table 16 (2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is described in Example 1, page 35-37.

Melting point and ¹H NMR data for compound No. 4 of Table 16 are provided on page 37. ¹H NMR characterisation of compound numbers 1, 5 and 7 of Table 16 is provided on page 38.

Table 17

The compounds in Table 17 are of the general formula (1) where Ar is 7-methyl-dibenzofuran-2-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 17, compound 1 having the same

30

values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 18

The compounds in Table 18 are of the general formula (1) where Ar is 8-chloro-dibenzofuran-2-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 18, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

The preparation of compound No. 4 of Table 18 (2-(8-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is described in Example 1, page 37. ^1H NMR data are provided on page 37.

Table 19

The compounds in Table 19 are of the general formula (1) where Ar is 9-chloro-dibenzofuran-2-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 19, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R^3	R^4	R^5	
4	CH_3 -	CH_3 -	CH_3 -	119-120°C
7	CH_3 -	CH_3 -	CH_3OCH_2 -	oil
8	CH_3	CH_3	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$ -	105°C

Table 20

The compounds in Table 20 are of the general formula (1) where Ar is dibenzothiophen-2-yl, n is 0, R^1 is methyl, R^2 is H, and R^3 , R^4 and R^5 have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 20, compound 1 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R^3 , R^4 and R^5 as compound 2 in Table 1, and so on.

The preparation of compound No. 4 of Table 20 (2-(dibenzothiophenyl-2-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is described in Example 1, page 37. ^1H NMR data is provided on page 38.

Table 21

The compounds in Table 21 are of the general formula (1) where Ar is 5,6,7,8-tetrahydronaphth-2-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 21, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	oil
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Table 22

The compounds in Table 22 are of the general formula (1) where Ar is 3-phenylquinolin-6-yl of the formula (B1), n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 22, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

The preparation of compound No. 4 of Table 22 (2-(3-phenylquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is described in Example 3, pages 40-41. ¹H NMR data is provided on page 41.

Table 23

The compounds in Table 23 are of the general formula (1) where Ar is 3-benzylquinolin-6-yl of the formula (B1), n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 23, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Table 24

The compounds in Table 24 are of the general formula (1) where Ar is 7-benzyloxy-naphth-2-yl of the formula (B1), n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 24, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

The preparation of compound No. 4 of Table 24 (2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide) is described in Example 4, page 41. ¹H NMR data is provided on page 42.

Table 24A

- 5 The compounds in Table 73 are of the general formula (1) where Ar is benzofuran-6-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 73, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

10 Table 24B

The compounds in Table 74 are of the general formula (1) where Ar is benzothiophen-6-yl, n is 0, R¹ is methyl, R² is H, and R³, R⁴ and R⁵ have the values given in Table 1. Thus there are 15 compounds in Table 73, compound 1 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 1 in Table 1, compound 2 having the same values of R³, R⁴ and R⁵ as compound 2 in Table 1, and so on.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Tables 25 to 50

Tables 25 to 50 correspond exactly to Tables 1 to 24B (i.e. Table 25 corresponds exactly to Table 1, Table 26 corresponds exactly to Table 2, and so on) the only difference being that in each of Tables 25 to 50 n is 1 instead of 0.

20

Table 34

Table 34 corresponds exactly to Table 10 the only difference being that in Table 34, n is 1 instead of 0.

Compound No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	oil
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

Tables 51 to 76

Tables 49 to 72 correspond exactly to Tables 1 to 24 (i.e. Table 49 corresponds exactly to Table 1, Table 50 corresponds exactly to Table 2, and so on) the only difference being that in each of Tables 49 to 72 n is 2 instead of 0.

5 Table 60

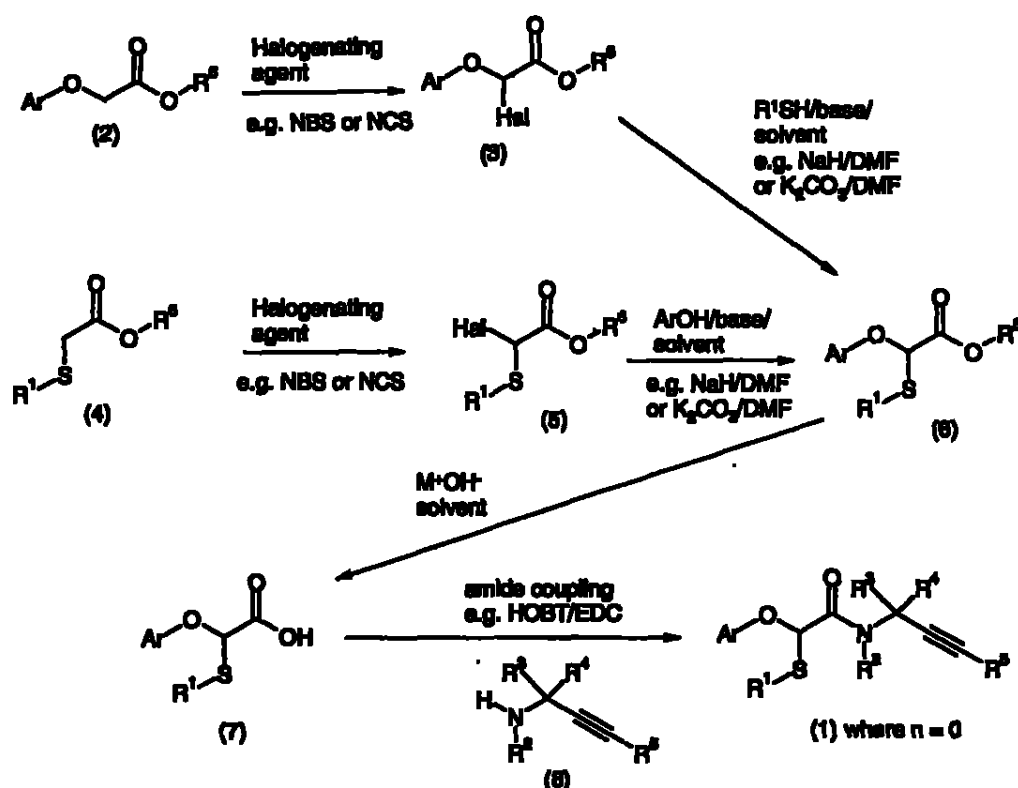
Table 60 corresponds exactly to Table 10 the only difference being that in Table 60, n is 2 instead of 0.

Compound No.	R^3	R^4	R^5	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	oil
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	oil

The compounds of general formula (1) may be prepared as outlined in Schemes 1 to 5 below, in which Ar, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and n have the meanings given above, R^6 is H or C₁₋₄ alkyl, as indicated, R^a is H or C₁₋₃ alkyl, R^b is H or C₁₋₃ alkyl, provided that when R^a and R^b are both alkyl their total number of carbon atoms does not exceed 3, R^c is C₁₋₆ alkyl, C₁₋₃ alkoxy(C₁₋₃)alkyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aryl(C₁₋₄)alkyl, optionally substituted heteroaryl or optionally substituted heteroaryl(C₁₋₄)alkyl, 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.

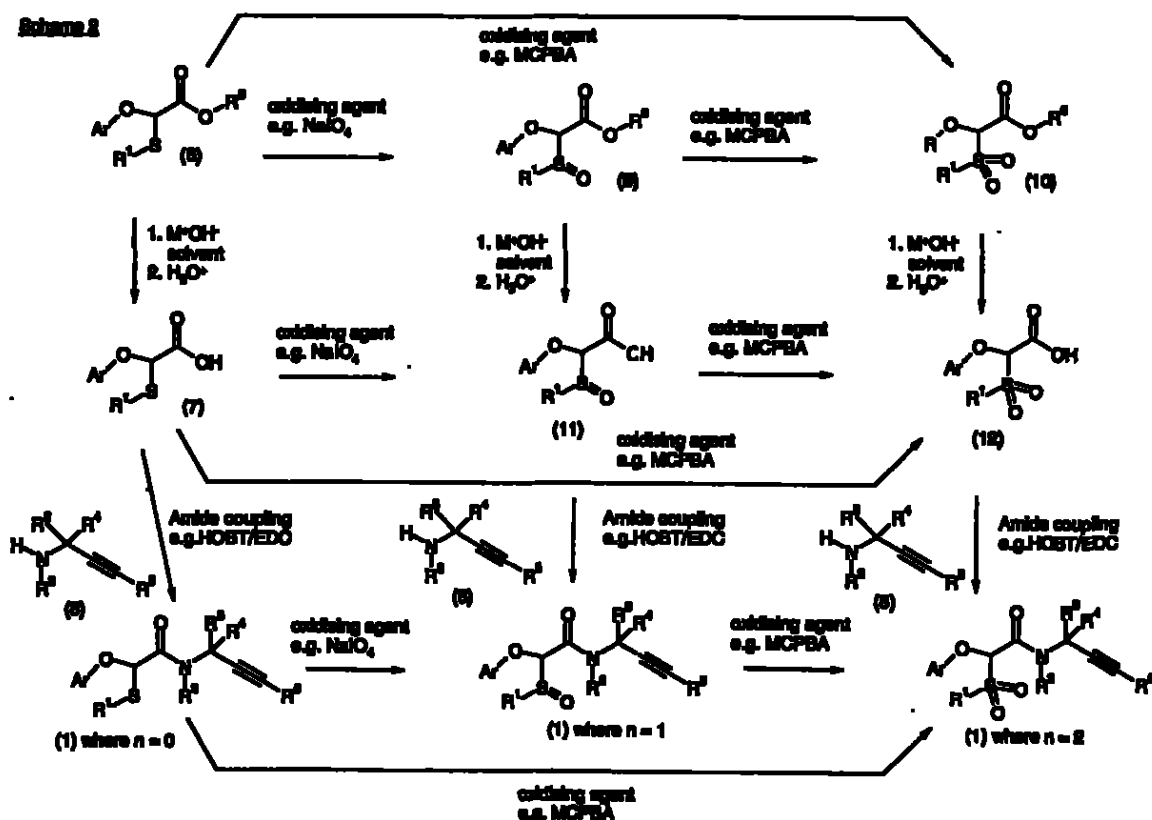
Compounds of formula (1), where n is 0, may be prepared as shown in Scheme 1. Esters of formula (2), where R^6 is C₁₋₄ alkyl, may be halogenated to give haloesters of formula (3), where Hal is a halogen atom such as bromine, chlorine or iodine, by reaction with a halogenating agent such as *N*-bromosuccinimide or *N*-chlorosuccinimide, 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 R^1SH , 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 $R^1S^+M^-$, where M is a metal such as sodium or lithium, in a suitable solvent such as DMF, to give compounds of general formula (6).

Scheme 1



- Alternatively esters of general formula (4) are halogenated to give 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, *N*-bromosuccinimide or sulfonyl chloride, 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*-dimethylaminopropyl-carbodiimide hydrochloride), at between 0°C and ambient temperature, to give compounds of general formula (1) where n is 0.

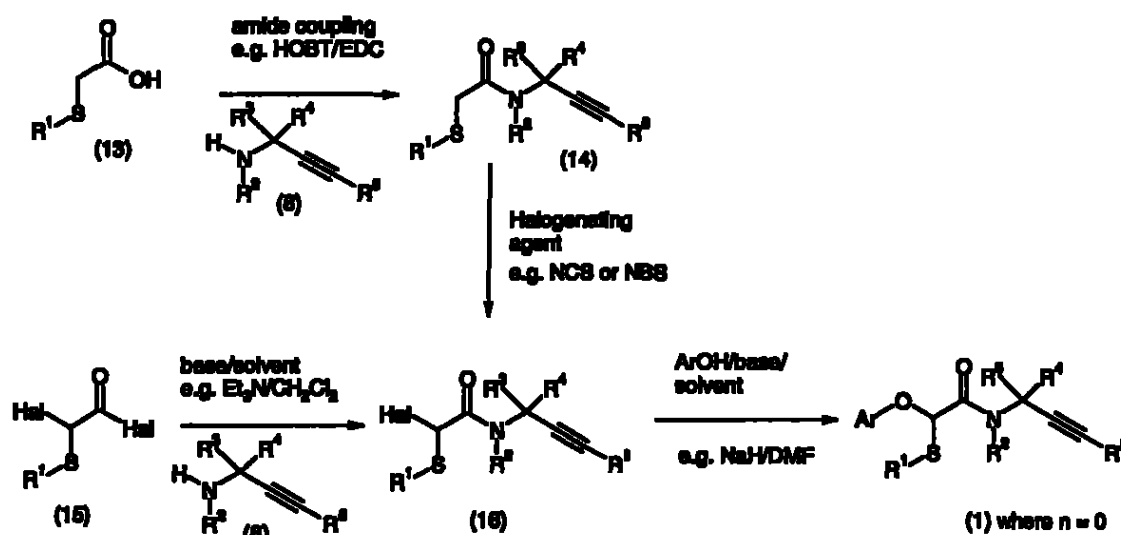
Compounds of general formula (1), where n is 1 or 2, are prepared by oxidation to the sulfoxide (n is 1) or sulphone (n is 2) oxidation state, as shown in Scheme 2. For example, esters of the general formula (6) can be oxidised to sulfoxides of formula (9) with an oxidising agent such as sodium periodate 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), 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.



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

Compounds of formula (1) can also be prepared as shown in Scheme 3 where $n = 0$. 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*-bromosuccinimide or *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.

Scheme 3

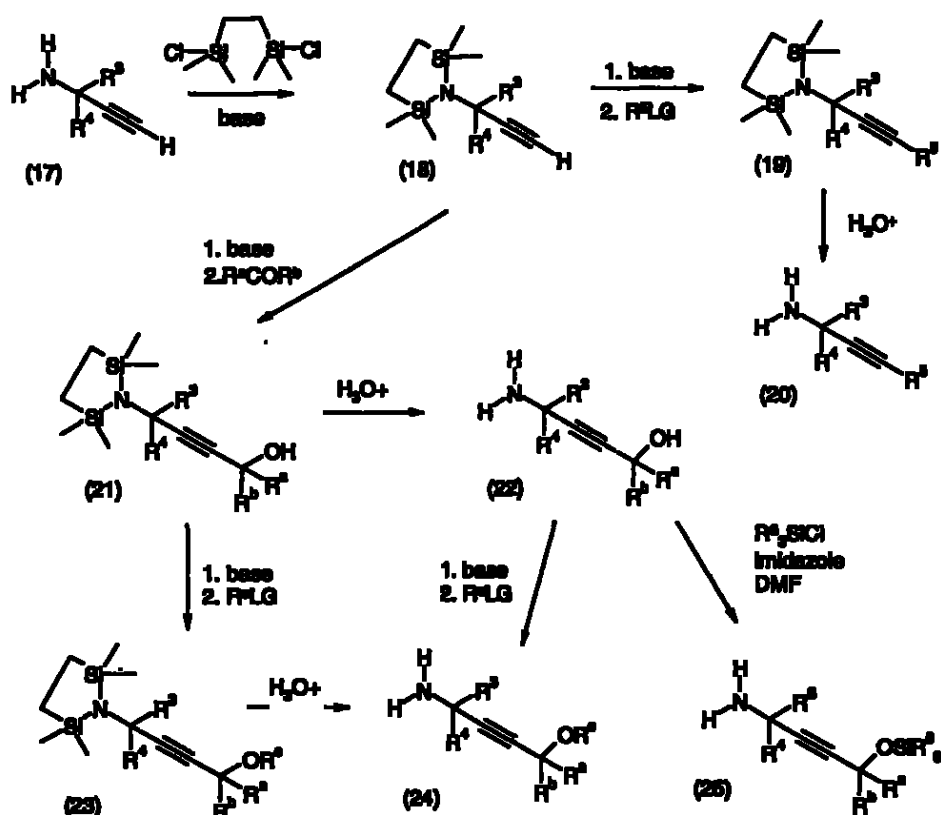


Halosulphides of formula (16) can be reacted with hydroxy (hetero)aryls ArOH, in the presence of a base such as potassium carbonate or sodium hydride, in a suitable solvent such as DMF, at between 0°C and 80°C, to give compounds of formula (1) where n is 0.

Hydroxy (hetero)aryls ArOH are either commercially available or may be prepared by standard literature methods (see, for example, *Synthesis*, 1999, 7, 1181-1187 for the preparation of benzofuran-5-ol used for the preparation of compounds in Table 10; *Synthetic Communications* 1991, 21(7), 959-64 for the preparation of benzo[b]thiophen-5-ol used for the preparation of compounds in Table 13; *Journal of Medicinal Chemistry* 2004, 47(20), 4829-4837 for the preparation of benzofuran-6-ol used for the preparation of compounds in Table 24A; *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry* (1972-1999) (1982), (3), 815-21 for the preparation of benzo[b]thiophen-6-ol used for the preparation of compounds in Table 24B).

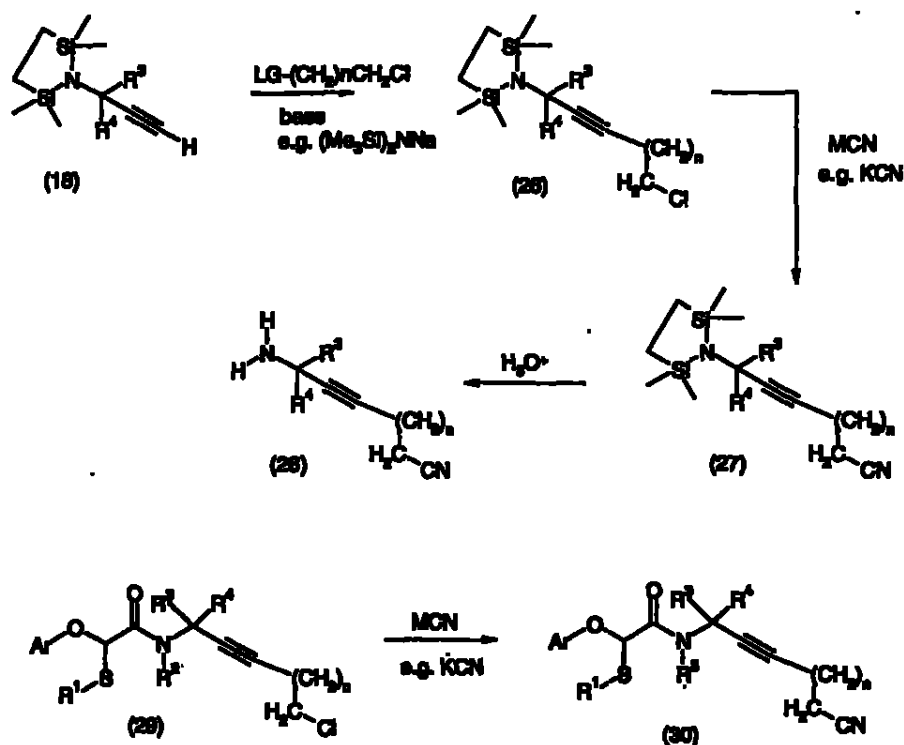
As shown in Scheme 4, silyl-protected aminoalkynes of the general formula (18) may be obtained by reacting amines of general formula (17) with 1,2-bis-(chloro-dimethylsilyl)ethane in the presence of a suitable base, such as a tertiary organic amine base, for example, triethylamine. Amines of the general formula (20), which are examples of amines of the general formula (8) wherein R^2 is H, may be prepared by alkylation of a silyl-protected aminoalkyne of the general formula (18) using a suitable base, such as *n*-butyl lithium, followed by reaction with a suitable alkylating reagent R^5LG , such as an alkyl iodide, for example, methyl iodide, to form an alkylated compound of the general formula (19). 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).

Scheme 4



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 (21) containing a hydroxyalkyl moiety. A compound of the general formula (21) may either first be treated with a base, such as sodium hydride or potassium *bis*(trimethylsilyl)amide followed by a compound R⁶LG, 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 a compound of the general formula (23). After removal of the silyl protecting group, compounds of general formula (24) are obtained. Alternatively, the silyl protecting group can first be removed to yield compounds of the general formula (22). Aminoalkynes of the general formula (22) may be further derivatised by reacting with a silylating agent, for example *t*-butyldimethylsilyl chloride, to give a derivative silylated on oxygen of the general formula (25).

Scheme 5

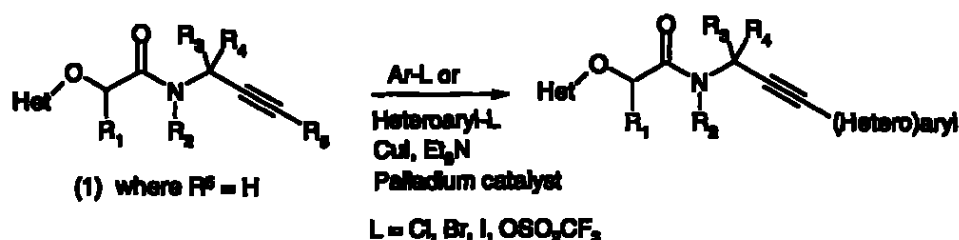


As shown in Scheme 5, silyl-protected aminoalkynes of the general formula (26) may be obtained by reacting silyl-protected amines of general formula (18) with chloroalkanes bearing a suitable leaving group, for example bromide or iodide, in the presence of a suitable base, such as sodium or lithium amide base, for example, sodium bis(trimethylsilyl)amide or sodium amide. Amines of the general formula (28), which are examples of amines of the general formula (8) wherein R² is H, may be prepared by displacement of chloride anion by cyanide, followed by removal of the silyl protecting group with, for example, an aqueous acid, to form a cyano compound of the general formula (28).

In a similar procedure, an amide of the general formula (29) can be reacted with, for example, potassium cyanide yielding a cyano amidoalkyne of the general formula (30).

As shown in Scheme 6, compounds of the general formula (1), wherein R₅ is H, may be reacted under Sonogashira conditions with, for example, optionally substituted aryl or heteroaryl chlorides, bromides, iodides or triflates to form substituted aryl or heteroaryl compounds of general formula (1), wherein R₅ is an optionally substituted aryl or heteroaryl group. A suitable palladium catalyst is tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0).

Scheme 6



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

- 5 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,
- 10 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 furca* (*Sphaerotheca fulginea*) on cucurbits (for example cucumber), *Leveillula taurica* on tomatoes, aubergine and green
- 15 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
- 20 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
- 25 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; *Monillinia* 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*),
- 5 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;
- 10 *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,
- 15 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,
- 20 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
- 25 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
- 30 trees (for example *Lophodermium seeditosum*) or lumber, notably *Cephalosporium fragrans*, *Ceratocystis* spp., *Ophiostoma piceae*, *Penicillium* spp., *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger*, *Leptographium lindbergii* 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.

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.

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

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

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.

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

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
10 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),
15 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
20 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
25 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
30 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
5 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
10 earth, kieselguhr, diatomaceous earths or ground corn cobs) or by adsorbing a compound of formula (1) (or a solution thereof, in a suitable agent) on to a hard core material (such as sands, silicates, mineral carbonates, sulphates or phosphates) and drying if necessary. Agents which are commonly used to aid absorption or adsorption include solvents (such as aliphatic and aromatic petroleum solvents, alcohols, ethers, ketones and esters) and
15 sticking agents (such as polyvinyl acetates, polyvinyl alcohols, dextrans, sugars and vegetable oils). One or more other additives may also be included in granules (for example an emulsifying agent, wetting agent or dispersing agent).

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

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

formula (1) either as a liquid (if it is not a liquid at ambient temperature, it may be melted at a reasonable temperature, 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
5 solvents for use in EWs include vegetable oils, chlorinated hydrocarbons (such as chlorobenzenes), aromatic solvents (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes) and other appropriate organic solvents that have a low solubility in water.

Microemulsions (ME) may be prepared by mixing water with a blend of one or more solvents with one or more SFAs, to produce spontaneously a thermodynamically
10 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
15 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,
20 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.

25 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.

30 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

5 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), sulphonates, paraffin or olefin sulphonates, taurates and lignosulphonates.

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

10 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; 15 simple esters (for example fatty acid polyethylene glycol esters); amine oxides (for example lauryl dimethyl amine oxide); and lecithins.

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

20 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 25 as a cream or paste formulation, applied as a vapour or applied through distribution or incorporation of a composition (such as a granular composition or a composition packed in a water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

30 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
5 sufficient time to enable them to be applied by conventional spray equipment. Such aqueous preparations may contain varying amounts of a compound of formula (1) (for example 0.0001 to 10%, by weight) depending upon the purpose for which they are to be used.

A compound of formula (1) may be used in mixtures with fertilisers (for example
10 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).

15 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, nematicidal or acaricidal activity.

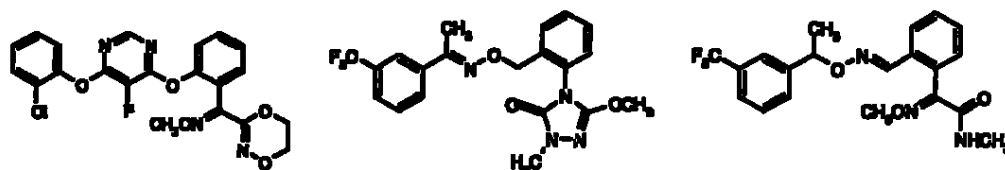
By including another fungicide, the resulting composition may have a broader
20 spectrum of activity or a greater level of intrinsic activity than the compound of formula (1) alone. Further the other fungicide may have a synergistic effect on the fungicidal activity of the compound of formula (1).

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
25 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
30 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
 5 41396, CGA 41397, chinomethionate, chlorbenzthiazole, chlorothalonil, chlorozoline,
 clozylacon, copper containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquino-
 late, copper sulphate, copper tellate, and Bordeaux mixture, cyamidazosulfamid,
 cyazofamid (IKF-916), cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb,
 di-2-pyridyl disulphide 1,1'-dioxide, dichlofluanid, diclocymet, diclomezine, dicloran,
 10 diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat, diflumetorim, *O,O*-di-*iso*-propyl-S-benzyl
 thiophosphate, dimefluazole, dimetconazole, dimethirimol, dimethomorph,
 dimoxystrobin, diniconazole, dinocap, dithianon, dodecyl dimethyl ammonium chloride,
 dodemorph, dodine, doguadine, edifenphos, epoxiconazole, ethaboxam, ethirimol, ethyl
 (Z)-*N*-benzyl-*N*[(methyl(methyl-thioethylideneamino)oxycarbonyl)amino]thio)- β -
 15 alaninate, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram,
 fenhexamid, fenoxanil (AC 382042), fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin
 acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover,
 flumorph, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide,
 flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminium, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr,
 20 gnazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole,
 iminoctadine, iminoctadine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb,
 isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, kasugamycin, kresoxim-methyl, LY186054,
 LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipyrin, mepronil,
 metalaxyl, metalaxyl M, metconazole, metiram, metiram-zinc, metominostrobin,
 25 metrafenone, MON65500 (*N*-allyl-4,5-dimethyl-2-trimethylsilylthiophene-3-
 carboxamide), myclobutanil, NTN0301, neoasozin, nickel dimethyldithiocarbamate,
 nitrothale-isopropyl, nuarimol, ofurace, organomercury compounds, orysastrobin,
 oxadixyl, oxasulfuron, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, pefurazoate,
 penconazole, pencycuron, phenazin oxide, phosphorus acids, phthalide, picoxystrobin,
 30 polyoxin D, polyram, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propamocarb
 hydrochloride, propiconazole, propineb, propionic acid, proquinazid, prothioconazole,
 pyraclostrobin, pyrazophos, pyrifenoxy, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, pyrrolnitrin,
 quaternary ammonium compounds, quinomethionate, quinoxifen, quintozone, silthiofam

(MON 65500), S-imazalil, simeconazole, sipconazole, sodium pentachlorophenate, spiroxamine, streptomycin, sulphur, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, timibenconazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, validamycin A, vapam, vinclozolin, XRD-563, zineb, ziram, zoxamide and compounds of the formulae:



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

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

The invention is illustrated by the following Examples in which the following abbreviations are used:

ml = millilitres

g = grammes

THF = tetrahydrofuran

M⁺ = mass ion

s = singlet

d = doublet

bs = broad singlet

t = triplet

m.p. = melting point (uncorrected)

b.p. = boiling point

DMSO = dimethylsulphoxide

DMF = N, N-dimethylformamide

HOBT = 1-hydroxybenzotriazole

EDC = 1-ethyl-3-N,N-dimethylamino propylcarbodiimide hydrochloride

HOAT = 7-aza-1-hydroxybenzotriazole

q = quartet

NMR = nuclear magnetic resonance

m = multiplet

HPLC = high performance liquid

ppm = parts per million

chromatography

M = molar

TLC = thin layer chromatography

dec. = decomposition

glc = gas-liquid chromatography

EXAMPLE 1

This Example illustrates the preparation of 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 16)

5 Stage 1: Preparation of ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate

To a stirred solution of ethyl 2-methylthioacetate (40.2g) in carbon tetrachloride (250ml) at 15°C was added in portions *N*-bromosuccinimide (NBS, 54g) maintaining the reaction temperature below 20°C during the addition. The mixture was stirred for 5 hours then further NBS (10g) was added in portions and the reaction stirred for a further 18
 10 hours. The mixture was washed with aqueous sodium carbonate then brine, dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent evaporated under reduced pressure to give (56g) as an orange liquid containing 10% of unreacted ethyl 2-methylthioacetate. The product was used in the next Stage without further purification. An analytical sample of ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate was obtained by vacuum distillation, b.p. 54-56°C at
 15 0.1mmHg.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.30 (3H,s); 2.34 (3H,s); 4.26 (2H,q); 5.39 (1H,s).

Stage 2: Preparation of ethyl 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetate

To a stirred suspension of sodium hydride (6.6g, 80% dispersion in mineral oil) in dry *N,N*-dimethylformamide (25ml) under an atmosphere of nitrogen at ambient
 20 temperature was added a solution of 2-hydroxydibenzofuran (36.8g) in *N,N*-dimethylformamide (150ml) over 40 minutes. The mixture was stirred for 3.25 hours then a solution of ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate (54.2g, 90% purity) in *N,N*-dimethylformamide (50ml) was added dropwise over 20 minutes during which time the reaction temperature was allowed to rise to 47°C. On complete addition, the mixture was stirred
 25 for 21.5 hours, poured into water and extracted with diethyl ether (three times). The extracts were combined, washed with dilute aqueous sodium hydroxide (twice), water (three times) then dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure. The residue was fractionated by chromatography (silica; diethyl ether: hexane, 1:2 to 1:1

by volume) to give an orange oil, 33g, containing the required product that was used in the next stage without further purification. A sample of the oil was further purified by chromatography to provide an analytical sample.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.34-1.38 (3H,t); 2.26 (3H,s); 4.30-4.38 (2H,m); 5.64(1H,s);
5 7.16-7.20(1H,dd); 7.32-7.36(1H,dd); 7.44-7.60(4H,m); 7.92-7.94(1H,d).

In a similar procedure, 7-chloro-2-hydroxydibenzofuran was reacted with ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate to give ethyl 2-(7-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetate.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm 1.35-1.39(3H,t); 2.26(3H,s); 4.32-4.38(2H,m); 5.64(1H,s);
10 7.20-7.24(1H,dd); 7.40-7.54(4H,m); 7.87(1H,d).

In a similar procedure, 2-hydroxydibenzothiophene was reacted with ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate to give ethyl 2-(dibenzothiienyl-2-oxy)-2-methylthioacetate.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.35-1.39 (3H,t); 2.26 (3H,s); 4.32-4.38 (2H,m); 5.72(1H,s)
15 7.20-7.24(1H,dd); 7.44-7.48(3H,m); 7.78-7.80(1H,m); 7.82-7.86(1H,m); 8.08-8.12(1H,m).

Stage 3: Preparation of 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid

To a stirred solution of ethyl 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetate (15.8g) in tetrahydrofuran (250ml) at ambient temperature was added a solution of sodium hydroxide (2.5g) in water (25ml). The mixture was stirred for 2 hours and
20 evaporated under reduced pressure to remove the tetrahydrofuran. The residue was diluted with water, washed with diethyl ether (twice) and the aqueous phase acidified with concentrated hydrochloric acid then extracted with ethyl acetate (three times). The extracts were combined, washed with brine, dried over magnesium sulfate, filtered and evaporated under reduced pressure to give a yellow solid which was washed with a small
25 volume of dichloromethane and filtered to provide 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid, 5.90g as a cream coloured solid, m.p. 130-132°C.

¹H NMR (DMSO- *d*₆) δ ppm: 2.16 (3H,s); 6.02(1H,s) 7.22-7.26(1H,dd); 7.38-7.42(1H,dd); 7.50-7.54(1H,dd); 7.64-7.70; (2H,m); 7.90(1H,m); 8.10-8.14(1H,d).

In a similar procedure, ethyl 2-(7-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetate was hydrolysed to give 2-(7-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid as a pale yellow gum.

In a similar procedure, ethyl 2-(dibenzothiienyl-2-oxy)-2-methylthioacetate was hydrolysed to give 2-(dibenzothiienyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.28 (3H,s); 5.79(1H,s); 7.11-7.15(1H,dd); 7.44-7.48(3H,m); 7.79-7.81(1H,m); 7.89-7.97 (1H,m); 8.10-8.12(1H,m).

Stage 4

Triethylamine (4.17ml) was added to a stirred solution of 4-amino-4-methyl-pent-2-yne hydrochloride (1.95g) in DMF (65ml) giving a white suspension. The mixture was stirred at ambient temperature for 10 minutes then 7-aza-1-hydroxy-benzotriazole (HOAT, 2.08g) and *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethyl carbodiimide hydrochloride (EDC, 2.94g) and 2-(dibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid in *N,N*-dimethyl-formamide (10ml) were added. The yellow suspension was stirred at ambient temperature for 2.5 hours then stored for 18hours. The mixture was poured into water, extracted with diethyl ether (three times) and the extracts were combined, washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate, water (twice), dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated under reduced pressure. The residual solid was washed with hexane and filtered to give the required product, 4.40g, as a cream coloured solid, m.p. 119-120°C.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.70-1.72(6H, 2xs); 1.84(3H,s); 2.22(3H,s); 5.54(1H,s) 6.84(1H,s); 7.14-7.18(1H,dd); 7.34-7.38(1H,dd); 7.46-7.50(1H,dd); 7.52-7.60 (3H,m); 7.90-7.94(1H,d).

In a similar procedure, 2-(8-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid was condensed with 4-amino-4-methyl-pent-2-yne to give 2-(8-chlorodibenzofuranyl-2-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 18), yellow gum.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.70-1.72(6H, 2xs); 1.83(3H,s); 2.21(3H,s); 5.52(1H,s) 6.82(1H,s); 7.17-7.21(1H,dd); 7.42-7.54(4H,m); 7.89(1H,d).

In a similar procedure, 2-(dibenzothienyl-2-oxy)-2-methylthioacetic acid was condensed with 4-amino-4-methyl-pent-2-yne to give 2-(dibenzothienyl-2-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 20), yellow gum.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.70-1.72(6H, 2xs); 1.83(3H,s); 2.21(3H,s); 5.59(1H,s) 6.82(1H,s); 7.17-7.19(1H,dd); 7.44-7.50(3H,m); 7.78 (1H,m); 7.84-7.81(1H,m); 8.10-8.12(1H,m).

The following compounds were characterised by the following NMR data.

Compound No. 1 of Table 16: gum, ^1H NMR (CH_3CN) δ ppm: 2.56(1H,s); 5.62(1H,s); 7.08(1H,s); 7.20(1H,dd); 7.35(1H,dd); 7.48 (1H,dd); 7.56(2H,m); 7.70(1H,s); 7.98(1H,d).

Compound No. 5 of Table 16: gum, ^1H NMR (CH_3CN) δ ppm: 5.60(1H,s) 6.88(1H,s); 7.20(1H,dd); 7.35(1H,dd); 7.48(1H,dd); 7.56(2H,m); 7.70(1H,s); 7.98(1H,d).

Compound No. 7 of Table 16: solid, ^1H NMR (CH_3CN) δ ppm: 3.25(3H,s); 4.01(2H,s); 5.62(1H,s) 7.06(1H,s); 7.22(1H,dd); 7.36(1H,dd); 7.48(1H,dd); 7.56(2H,m); 7.70(1H,s); 7.99(1H,d).

10

EXAMPLE 2

This Example illustrates the preparation of 2-(indanyl-5-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 2)

Stage 1: Preparation of 2-chloro-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl)acetamide Step 1

15

Triethylamine (1.84ml) was added to a stirred solution of 4-amino-4-methyl-pent-2-yne hydrochloride (1.278g) in DMF (5ml) at ambient temperature giving a white suspension. Methylthioacetic acid (1.0g) was dissolved in DMF (5ml) then added to the amine followed by HOBt (1.27g) and finally EDC (1.806g). The white suspension was stirred at room temperature for 6 hours and stored overnight. Water was added and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The organic phases were combined, successively washed with water and dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated under reduced pressure to give 2-(methylthio)-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide as a yellow orange solid (1.9g).

20

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 1.63 (6H,s); 1.82 (3H,s); 2.13 (3H,s); 3.14 (2H,s); 6.95 (1H,s).

25 Step 2

The product of Step 1 (0.824g) was dissolved in carbon tetrachloride (15ml) with warming. The solution was cooled to 0°C and *N*-chlorosuccinimide (NCS, 0.653g) was slowly added and the mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. The reaction mixture was filtered to remove succinimide and the resulting liquid was evaporated to give 2-(chloro)-2-(methylthio)-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide as a clear oil, (1.4g), that was used without further purification.

30

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 1.64 (6H,s); 1.82 (3H,s); 2.29 (3H,s); 5.32 (1H,s); 6.57 (1H,s).

Stage 2

To a stirred solution of 5-indanol (0.9mM) in dry 1,4-dioxan (3ml) was added sodium hydride (1.0mM, 60% dispersion in mineral oil) and the mixture stirred for 30 minutes under an atmosphere of nitrogen. A solution of 2-(chloro)-2-(methylthio)-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (0.68mM) in 1,4-dioxan (2ml) was added and the reaction stirred at ambient temperature for 18 hours then evaporated under reduced pressure. The residue was treated with water and extracted with chloroform. The extracts were combined, washed with water, dried over magnesium sulfate, evaporated under reduced pressure and fractionated by chromatography (silica; hexane: ethyl acetate 4:1 to 1:1) to give 2-(indanyl-5-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide as a viscous oil.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.68(6H,2xs); 1.82(3H,s); 2.09(2H,m); 2.16(3H,s); 2.88(4H,m); 5.43(1H,s); 6.79(2H,m); 6.89(1H, bs); 7.16(1H,d).

In a similar procedure, 3,4-methylenedioxyphenol was reacted with 2-(chloro)-2-(methylthio)-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide to give 2-(3,4-methylenedioxyphenoxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 3).

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.68(6H,2xs); 1.82(3H,s); 2.16(3H,s); 2.88(4H,m); 5.33(1H,s); 5.96(2H,m); 6.46(1H,d); 6.60(1H,d); 6.73(1H, bs); 6.74(1H,d).

In a similar procedure, 3-phenoxyphenol was reacted with 2-chloro-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide to give 2-(3-phenoxyphenoxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 1).

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.66(3H,s); 1.67(3H,s); 1.81(3H,s); 2.15 (3H,s); 5.44 (1H,s); 6.70(4H,m); 7.04(2H,d); 7.14(1H,t); 7.27(2H,t); 7.36(2H,t).

In a similar procedure, 5-hydroxy-1,3-benzoxathiol-2-one was reacted with 2-chloro-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide to give 5-(2-oxo-1,3-benzoxathioly)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 7).

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.69(6H,2xs); 1.83(3H,s); 2.17(3H,s); 5.46(1H,s); 6.65(1H,bs); 6.95(1H,dd); 7.03(1H, d); 7.35(1H,d).

EXAMPLE 3

This Example illustrates the preparation of 2-(3-phenylquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 22)

Stage 1: Preparation of 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide

5 Step 1

In a similar procedure to Stage 2 of Example 1, 3-bromo-6-hydroxyquinoline (preparation described in *Liebigs Ann Chem* (1966), 98-106) was reacted with ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate to give ethyl 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthioacetate as a pale yellow gum.

10 ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.34 (3H,t); 2.24 (3H,s); 4.30-4.38 (2H,m); 5.70 (1H,s); 7.14 (1H,m); 7.48-7.52 (1H,dd); 8.02 (1H,d); 8.22 (1H,s); 8.80 (1H,s).

Step 2

In a similar procedure to Stage 3 of Example 1, ethyl 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthioacetate was hydrolysed to 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthioacetic acid, colourless solid, m.p. 166-167°C.

15 ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.26 (3H,s); 5.76 (1H,s); 7.20 (1H,m); 7.50-7.54 (1H,dd); 8.01 (1H,d); 8.28 (1H,s); 8.78 (1H,s).

Step 3

In a similar procedure to Stage 4 of Example 1, 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthioacetic acid was condensed with 4-amino-4-methylpent-2-yne to give 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide as a colourless solid, m.p. 135-137°C.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.70 (3H,s); 1.71 (3H,s); 1.83 (3H,s); 2.22 (3H,s); 5.62 (1H,s); 6.72 (1H,s); 7.18 (1H,d); 7.47 (1H,dd); 8.05 (1H,d); 8.24 (1H,d); 8.82 (1H,m).

25 Stage 2

A mixture of 2-(3-bromoquinolinyl-6-oxy)-2-methylthio-*N*-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (0.200g), *tris*-(dibenzylideneacetone) di-palladium (0) (0.007g), phenylboronic acid (0.060g), tri-*tert*.-butylphosphine tetrafluoroborate (0.006g), cesium fluoride (0.245g) in deoxygenated 1,4-dioxane (10ml) were stirred at ambient temperature for 18 hours under an atmosphere of nitrogen. The mixture was filtered through kieselguhr then the filtrate was diluted with water, extracted with ethyl acetate and the organic phase separated, washed with brine, dried over magnesium sulfate and evaporated under reduced pressure to give a gum. The gum was fractionated by

chromatography (silica; hexane: ethyl acetate) to give the required product, 0.028g, as a colourless gum.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.69(3H,s); 1.70(3H,s); 1.82(3H,s); 2.22(3H,s); 5.66(1H,s); 6.79(1H,s); 7.33(1H,d); 7.42-7.48(2H,m); 7.53(1H,t); 7.70(2H,d); 8.11(1H,d); 8.23(1H,d); 9.09(1H,d).

EXAMPLE 4

This Example illustrates the preparation of 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthio-N-(2-methylpent-3-yn-2-yl) acetamide (Compound No. 4 of Table 24)

10 Stage: 1 Preparation of 2-benzyloxynaphth-7-ol

A stirred solution of 2,7-dihydroxynaphthylene (4.8g) in acetone (50ml) containing anhydrous potassium carbonate (4.08g) and benzyl bromide (5.13g) was heated to reflux for 4 hours, cooled to ambient temperature then stored for 18 hours. The mixture was filtered and the filtrate evaporated under reduced pressure to give a pale green solid that was fractionated by chromatography (silica; hexane/ ethyl acetate 95:5 to 1:1 by volume) to give 2-benzyloxynaphth-7-ol, 1.63g, as a cream coloured solid, m.p. 152-154°C.

Stage 2: Preparation of ethyl 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetate

In a similar procedure to Example 1 Stage 2, 2-benzyloxynaphth-7-ol was reacted with ethyl 2-bromo-2-methylthioacetate to give ethyl 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetate as a pale pink oil.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.34 (3H,t); 2.24 (3H,s); 4.34 (2H,m); 5.18(1H,s); 5.70(1H,s); 7.10-7.14 (3H,m); 7.18 (1H,m); 7.35 (1H,d); 7.42 (2H,t); 7.46 (2H,m); 7.70(2H,t).

Stage 3: Preparation of 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetic acid

In a similar procedure to Example 1 Stage 3, ethyl 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetate was hydrolysed to 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetic acid as a yellow gum.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 2.28 (3H,s); 5.18(2H,s); 5.78(1H,s); 7.10-7.16 (3H,m); 7.22 (1H,d); 7.35 (1H,d); 7.46 (2H,t); 7.49 (2H,d); 7.74(2H,t).

In a similar procedure to Example 1 Stage 4, 2-(2-benzyloxynaphthyl-7-oxy)-2-methylthioacetic acid was condensed with 4-amino-4-methyl-pent-2-yne hydrochloride to give the required product as a green gum.

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.68(3H,s); 1.70(3H,s); 2.20 (3H,s); 5.16(2H,s); 5.60(1H,s); 6.78(1H,bs); 7.06-7.10 (1H,dd); 7.13 (2H,m); 7.20 (1H,d); 7.35 (1H,d); 7.42 (2H,t); 7.48(2H,d); 7.72(2H,t).

5

EXAMPLE 5

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

The compounds were tested in a leaf disk assay, with methods described below.

The test compounds were dissolved in DMSO and diluted into water to 200 ppm. In the case of the test on *Pythium ultimum*, they were dissolved in DMSO and diluted into water to 20 ppm.

Erysiphe graminis f.sp. hordei (barley powdery mildew): Barley leaf segments were 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 were inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound was assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Erysiphe graminis f.sp. tritici (wheat powdery mildew): Wheat leaf segments were 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 were inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound was assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Puccinia recondita f.sp. tritici (wheat brown rust): Wheat leaf segments were 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 were inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound was assessed nine days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Septoria nodorum (wheat glume blotch): Wheat leaf segments were 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 were inoculated with a spore suspension of the fungus. After appropriate incubation the activity of a compound was assessed four days after inoculation as preventive fungicidal activity.

Pyrenophora teres (barley net blotch): Barley leaf segments were 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 were inoculated with a spore

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

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

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

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

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

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

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

Plasmopara viticola, compounds 4 (2), 4 (7), 1 (10), 4 (10), 4 (12), 4 (13), 1 (21), 4 (21), 4 (24A), 4 (24B).

Phytophthora infestans, compounds 4 (2), 4 (7), 1 (10), 4 (10), 4 (12), 4 (13), 4 (21), 4 (24A), 4 (24B).

Erysiphe graminis f.sp. tritici, compounds 4 (12), 1 (16), 4 (16), 7 (16).

Pyricularia oryzae, compounds 4 (16);

- 5 *Botrytis cinerea*, compounds 4 (1), 4 (3), 4 (16), 4 (19), 7(19), 8(19), 4 (20), 5(16), 4 (12), 4 (13).

Erysiphe graminis f.sp. hordei, compounds 1 (16), 4 (16), 7(19), 4 (20), 4 (21), 5 (16), 7 (16);

Puccinia recondita f.sp. tritici, compounds 1 (16);

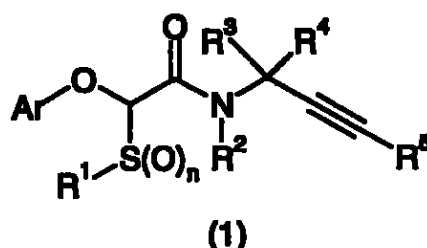
- 10 *Septoria nodorum*, compounds 1 (16), 4 (16), 4 (22), 7 (16);

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:

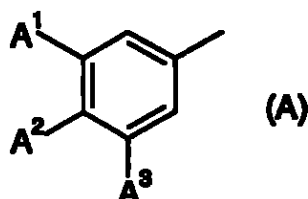
Pythium ultimum, compounds 4 (2), 4 (3), 4 (7), 7 (16), 1 (10), 4 (10), 4 (13), 4 (24A), 4 (24B).

CLAIMS

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



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



5

- wherein A¹ is aryl, aryloxy, aryl(C₁₋₆)alkyl, aryl(C₁₋₆)alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C₁₋₆)alkyl or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy in which the aryl or heteroaryl moiety is optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from halo, cyano, hydroxy, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy and C₁₋₄ alkylthio, and A² and A³ are independently H, halo, cyano, nitro, C₁₋₆ alkyl, halo(C₁₋₆)alkyl, C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, C₂₋₆ alkenyl, halo(C₂₋₆)alkenyl, C₂₋₆ alkynyl, halo(C₂₋₆)alkynyl, C₁₋₆ alkoxy, halo(C₁₋₆)alkoxy, C₂₋₆ alkenyloxy, halo(C₂₋₆)alkenyloxy, C₂₋₆ alkynyloxy, halo(C₂₋₆)alkynyloxy, aryl, aryloxy, aryl(C₁₋₆)alkyl or aryl(C₁₋₆)alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C₁₋₆)alkyl or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy, -SF₃, -S(O)_p(C₁₋₄)alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo, -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl group is optionally substituted with halo, -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q or -NR^pSO₂R^o where R^o is C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen, or, in the case of -CONR^pR^q or -SO₂NR^pR^q, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; or
- A¹ and A² form a 5-membered saturated or unsaturated ring or a 6-, 7- or 8-membered saturated ring optionally substituted with halo, C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ alkoxy,
- 10
- 15
- 20
- 25

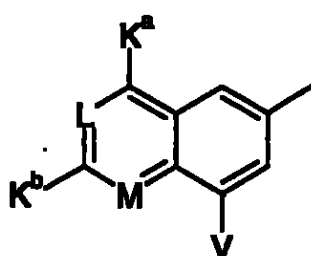
oxo, thioxo, aryl, aryloxy, aryl(C₁₋₆)alkyl, aryl(C₁₋₆)alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C₁₋₆)alkyl or heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy, wherein if the ring is a 5-membered saturated ring optionally one or two of the carbon atoms are replaced independently with an O or S atom, or

5 if the ring is a 5-membered unsaturated ring optionally one carbon atom is replaced with an O or S atom and the unsaturated 5 membered ring is optionally fused with a benzene or a pyridine ring, which can be optionally substituted with halo or C₁₋₄ alkyl, or

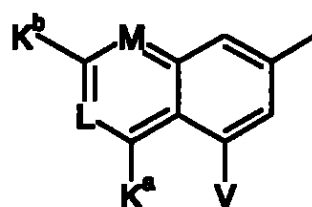
the ring is a 6-, 7- or 8-membered unsaturated ring,

10 and A³ is H, halo, cyano, nitro, C₁₋₆ alkyl, halo(C₁₋₆)alkyl, C₃₋₆ cycloalkyl, C₃₋₆ cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, C₂₋₆ alkenyl, halo(C₂₋₆)alkenyl, C₂₋₆ alkynyl, halo(C₂₋₆)alkynyl, C₁₋₆ alkoxy, halo(C₁₋₆)alkoxy, C₂₋₆ alkenyloxy, halo(C₂₋₆)alkenyloxy, C₂₋₆ alkynyloxy, halo(C₂₋₆)alkynyloxy, aryl, aryloxy, aryl(C₁₋₆)alkyl, aryl(C₁₋₆)alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C₁₋₆)alkyl, heteroaryl(C₁₋₆)alkoxy, -SF₃,
15 -S(O)_p(C₁₋₄)alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo, -OSO₂(C₁₋₄)alkyl where the alkyl group is optionally substituted with halo, -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q or -NR^pSO₂R^o where R^o is C₁₋₄ alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C₁₋₄ alkyl optionally substituted with
20 halogen, or, in the case of -CONR^pR^q or -SO₂NR^pR^q, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; or

25 Ar is a group of the formula (B1) or (B2):



(B1)



(B2)

wherein L and M are both CQ, or L is N or N-oxide and M is CQ, or L is CQ and M is N or N-oxide;

K^a and K^b are independently H or F;

V is H, halo, cyano, nitro, C_{1-6} alkyl optionally substituted with halo or C_{1-4} alkoxy, C_{3-6} cycloalkyl optionally substituted with halo or C_{1-4} alkoxy, C_{3-6} cycloalkyl(C_{1-4})alkyl optionally substituted with halo or C_{1-4} alkoxy, C_{2-4} alkenyl optionally substituted with halo, C_{2-4} alkynyl optionally substituted with halo, C_{1-6} alkoxy optionally substituted with halo or C_{1-4} alkoxy, C_{2-4} alkenyloxy optionally substituted with halo, C_{2-4} alkynyloxy optionally substituted with halo, aryl, aryloxy, aryl(C_{1-6})alkyl, aryl(C_{1-6})alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C_{1-6})alkyl, heteroaryl(C_{1-6})alkoxy, $-SF_5$, $-S(O)_p(C_{1-4})$ alkyl wherein p is 0, 1 or 2 and the alkyl group is optionally substituted with halo, $-OSO_2(C_{1-4})$ alkyl where the alkyl group is optionally substituted with halo, $-CONR^pR^q$, $-COR^p$, $-CO_2R^p$, $-CR^p=NR^q$, $-NR^pR^q$, $-NR^pCOR^q$, $-NR^pCO_2R^q$, $-SO_2NR^pR^q$ or $-NR^pSO_2R^o$ where R^o is C_{1-4} alkyl optionally substituted with halogen and R^p and R^q are independently H or C_{1-4} alkyl optionally substituted with halogen, or, in the case of $-CONR^pR^q$ or $-SO_2NR^pR^q$, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted;

Q is aryl, aryloxy, aryl(C_{1-6})alkyl, aryl(C_{1-6})alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C_{1-6})alkyl or heteroaryl(C_{1-6})alkoxy in which the aryl or heteroaryl moiety is optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from halo, cyano, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy and C_{1-4} alkylthio;

R^1 is C_{1-4} alkyl, halo(C_{1-4})alkyl or C_{3-4} cycloalkyl;

R^2 is H, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxymethyl or benzyloxymethyl in which the phenyl ring of the benzyl moiety is optionally substituted with one, two or three C_{1-4} alkoxy groups;

R^3 and R^4 are independently H, C_{1-6} alkyl, C_{2-6} alkenyl or C_{2-6} alkynyl optionally substituted with halo, C_{1-4} alkoxy, cyano or $-S(O)_m(C_{1-4})$ alkyl wherein m is 0, 1 or 2 and the C_{1-4} alkyl group is optionally substituted with halo, provided that both are not H, or

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

R^5 is H, C_{1-8} alkyl, C_{3-6} cycloalkyl or C_{3-6} cycloalkyl(C_{1-4})alkyl in which the alkyl or cycloalkyl group is optionally substituted with halo, hydroxy, C_{1-6} alkoxy, C_{1-3} alkoxy(C_{1-3})alkoxy, cyano, C_{1-4} alkylcarbonyl, C_{1-4} alkoxy carbonyl, arylcarbonyl, heteroarylcarbonyl, C_{1-4} alkylcarbonyloxy, aminocarbonyloxy or mono- or di(C_{1-4})alkylaminocarbonyloxy, tri(C_{1-4})alkylsilyloxy, $-S(O)_r(C_{1-6})alkyl$ where r is 0, 1 or 2, or

R^5 is optionally substituted aryl, optionally substituted aryl(C_{1-4})alkyl, optionally substituted aryloxy(C_{1-4})alkyl, optionally substituted aryl(C_{1-4})alkoxy(C_{1-4})alkyl, optionally substituted heteroaryl, optionally substituted heteroaryl(C_{1-4})alkyl, optionally substituted heteroaryloxy(C_{1-4})alkyl or optionally substituted heteroaryl(C_{1-4})alkoxy(C_{1-4})alkyl,

in which the optionally substituted aryl and heteroaryl rings or moieties of the R^5 values are optionally substituted with one, two or three substituents independently selected from halo, cyano, nitro, C_{1-6} alkyl, halo(C_{1-6})alkyl, C_{3-6} cycloalkyl, C_{3-6} cycloalkyl(C_{1-4})alkyl, C_{2-6} alkenyl, halo(C_{2-6})alkenyl, C_{2-6} alkynyl, halo(C_{2-6})alkynyl, C_{1-6} alkoxy, halo(C_{1-6})alkoxy, C_{2-6} alkenyloxy, halo(C_{2-6})alkenyloxy, C_{2-6} alkynyloxy, halo(C_{2-6})alkynyloxy, aryl, aryloxy, aryl(C_{1-6})alkyl, aryl(C_{1-6})alkoxy, heteroaryl, heteroaryloxy, heteroaryl(C_{1-6})alkyl, heteroaryl(C_{1-6})alkoxy, $-SF_5$, $-S(O)_r(C_{1-4})alkyl$ wherein r is 0, 1 or 2 and the alkyl is optionally substituted with halo, $-OSO_2(C_{1-4})alkyl$ where the alkyl group is optionally substituted with halo, $-CONR^tR^t$, $-COR^t$, $-CO_2R^t$, $-CR^t=NR^t$, $-NR^tR^t$, $-NR^tCOR^t$, $-NR^tCO_2R^t$, $-SO_2NR^tR^t$ or $-NR^tSO_2R^t$ where R^t is C_{1-6} alkyl optionally substituted with halogen and R^s and R^t are independently H or C_{1-6} alkyl optionally substituted with halogen, or, in the case of $-CONR^tR^t$ or $-SO_2NR^tR^t$, may join to form a 5- or 6-membered ring containing a single nitrogen atom, a single sulphur atom, saturated carbon atoms and optionally a single oxygen atom; wherein any of the foregoing alkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl or heteroaryl groups or moieties are optionally substituted; and n is 0, 1 or 2.

2. R^5 is H or methyl A compound according to claim 1 wherein Ar is a group of the formula (A) and A^1 is aryloxy or heteroaryloxy.
3. A compound according to claim 1 wherein Ar is a group of the formula (A) and A^1 is aryloxy.
5
4. A compound according to claim 1 wherein Ar is 3-phenoxyphenyl.
5. A compound according to claim 1 wherein Ar is dibenzofuran-2-yl optionally substituted with halo or C_{1-4} alkyl.
10
6. A compound according to claim 1 wherein Ar is benzofuranyl or benzothiophenyl.
7. A compound according to claim 1 wherein Ar is a group of the formula (B1) or (B2), M is N and L is CQ, L is N and M is CQ, or L and M are both CQ; V is H; K^a and K^b are H; and Q is aryl or aryl(C_{1-4})alkoxy.
15
8. A compound according to claim 1 wherein Ar is 3-phenylquinolin-6-yl.
9. A compound according claim 1 wherein R^1 is methyl.
20
10. A compound according to claim 1 wherein R^2 is H.
11. A compound according to claim 1 wherein R^3 and R^4 are both methyl.
25
12. A compound according to claim 1 wherein R^5 is H, methyl or methoxymethyl.
13. A compound according to claim 12 wherein R^5 is H or methyl.
14. A compound according to claim 1 wherein Ar is benzofuran-5-yl, benzothiophen-5-yl, benzofuran-6-yl or benzothiophen-6-yl, R^1 , R^3 and R^4 are methyl, R^2 is H, R^5 is H or methyl and n is 0.
30

15. A process for preparing a compound according to claim 1 as herein described.
16. A process for preparing a compound according to claim 1 wherein n is 0, which comprises (a) reacting the compound of the formula (4) with a halogenating agent,
5 (b) reacting the resulting compound of the formula (5) in the presence of a base with a compound Ar-OH, where R is as defined in claim 1, to yield the compound of the formula (6), (c) converting this compound in the presence of a base to the corresponding acid of the formula (7) and (d) reacting this acid with an amine of the formula (8).
- 10 17. A process for preparing a compound according to claim 1 wherein n is 1 or 2, which comprises (a) reacting the compound of the formula (4) with a halogenating agent, (b) reacting the resulting compound of the formula (5) in the presence of a base with a compound Ar-OH, where R is as defined in claim 1, to yield the
15 compound of the formula (6), (c) treating this compound with an oxidising agent to obtain the compounds of the formula (9) or (10), (d) converting this compound in the presence of a base to the corresponding acid of the formula (11) or (12) and (d) reacting the compound of the formula (11) or (12) with an amine of the formula (8).
- 20 18. A process for preparing a compound according to claim 1 wherein n is 0, which comprises (a) reacting the compound of the formula (2) with a halogenating agent, (b) converting the compound thus obtained of the formula (3) with an alkanethiol of the formula R¹-SH, where R¹ is as defined in claim 1, to the compound of the
25 formula (6), (c) converting this compound in the presence of a base to the corresponding acid of the formula (7) and (d) reacting this acid with an amine of the formula (8).
- 30 19. A process for preparing a compound according to claim 1 wherein n is 0, which comprises (a) reacting the compound of the formula (13) with an amine of the formula (8) to form the compound of the formula (14), (b) treating this compound with a halogenating agent to yield the compound of the formula (16) and (c)

reacting this compound in the presence of a base with Ar-OH, where Ar is as defined in claim 1.

20. A process for preparing a compound according to claim 1 wherein n is 0, which
5 comprises (a) reacting the compound of the formula (15) in the presence of a base with an amine of the formula (8) to form the compound of the formula (16) and (b) reacting this compound in the presence of a base with Ar-OH, where Ar is as defined in claim 1.
- 10 21. 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.
- 15 22. 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 13 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012734

81

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV	C07D307/91	C07D333/76 C07D215/20 A01N39/02 A01N43/00
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) C07C 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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2004/108663 A (SYNGENTA LIMITED, CROWLEY, PATRICK, JELF, SALMON, ROGER, SAGEOT, OLIVI) 16 December 2004 (2004-12-16) claim 1	1-14, 16-22
A	WO 2004/048316 A (SYNGENTA LIMITED, SALMON, ROGER, LANGTON, DAVID, WILLIAM) 10 June 2004 (2004-06-10) cited in the application claim 1	1-14, 16-22
A	WO 2004/047538 A (SYNGENTA LIMITED, CROWLEY, PATRICK, JELF, SALMON, ROGER) 10 June 2004 (2004-06-10) cited in the application claim 1	1-14, 16-22
☐ 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 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim 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 principle 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 'A' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2006		Date of mailing of the international search report 22/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016		Authorized officer Johnson, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2005/012734**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos. _____
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority namely:
2. ☒ Claims Nos. 15
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos. _____
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos. _____
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos. _____

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II 2

Claims Nos 15

Claim 15 relates to a process for preparing a compound according to claim 1 "as herein described". The meaning of "as herein described" is not clear - it does not refer to a process as described in claim 15, as no technical features relating to a process are given in this claim. The scope of a claim must be clear from the claim itself. Claim 15 is so unclear (Article 6 PCT) in that it lacks any technical features that it is not possible to perform any meaningful search.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66 1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/012734

84

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
			CA 2527313 A1	16-12-2004
WO 2004048316	A	10-06-2004	AU 2003279471 A1	18-06-2004
			BR 0316500 A	04-10-2005
			CA 2502189 A1	10-06-2004
			CN 1717387 A	04-01-2006
			EP 1567480 A1	31-08-2005
WO 2004047538	A	10-06-2004	AU 2003276400 A1	18-06-2004
			BR 0316496 A	11-10-2005
			CA 2502183 A1	10-06-2004
			CN 1717175 A	04-01-2006
			EP 1567010 A1	31-08-2005
			US 2006019973 A1	26-01-2006

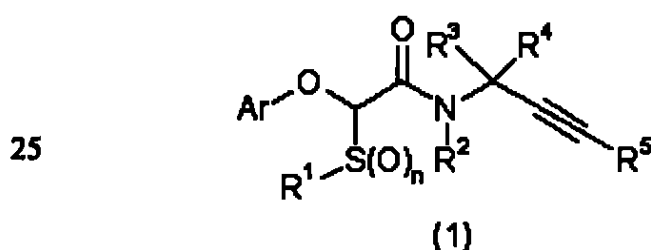
1-ALQUINIL-2-ARILOXIALQUILAMIDAS Y SU USO COMO FUNGICIDAS

Esta invención se refiere a nuevas N-alquini-2-alquiltio-2-(anloxi y heteroanloxi-substituido) alquilamidas y a sus derivados sulfinilo y sulfonilo. También se refiere a procedimientos para prepararlas, a composiciones que las
5 contienen y a los métodos de uso de éstas para combatir hongos, especialmente infecciones fungales de plantas.

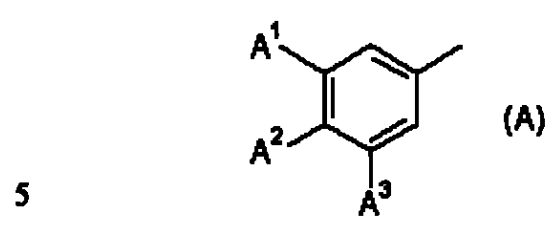
Ciertos derivados amida de ácido pindiloxi(tio)alcanoico y heteroanloxi(tio)alcanoico y su uso como bactericidas para agricultura y horticultura han sido descritos en la WO 99/33810 y la JP 2001-89453. Algunas
10 fenoxibutramidas sustituidas y su uso como mildiucidas, han sido descritas en la Patente Europea 0 001 721. Algunas amidas de ácido fenoxi alcanoico y su uso como fungicida han sido descritas en las WO 04/047537, WO 04/048316 y WO 04/048315. Algunos derivados fenoxi y heteroanloxi alcoxi acetamida y su uso como fungicida han sido descritos en las WO 04/052100 y WO 04/047538. El
15 uso de ciertas 2-alquilsulfonyl-2-fenoxialquilamidas sustituidas, como materiales fotográficos ha sido descrito en la Patente Japonesa 61 86702 y en la Patente Norteamericana 4 286 053.

La presente invención se refiere a la provisión de N-alquini-2-alquiltio-2-(anloxi y heteroanloxi-substituido) alquilamidas y a sus derivados sulfinilo y
20 sulfonilo para ser usados principalmente como fungicidas para plantas.

Por lo tanto de acuerdo con la presente invención, se provee un compuesto de la fórmula general (1)



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



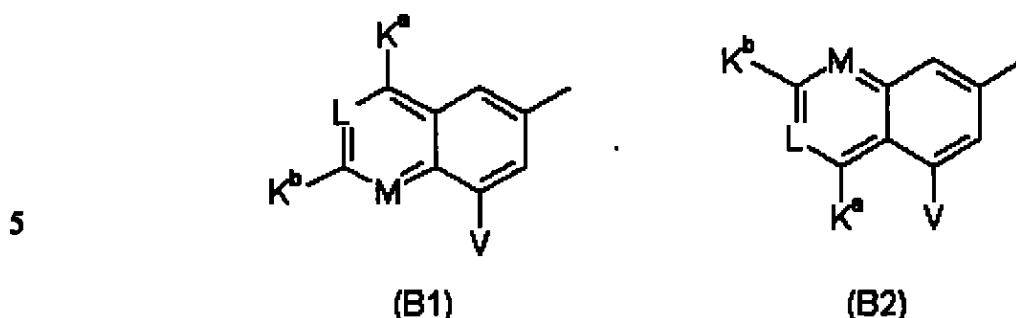
donde A¹ es arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo fenoxi), arilalquilo C₁₋₈ (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C₁₋₈ (por ejemplo, piridilmetilo) o heteroarilalcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, piridilmetoxi) en el que la porción arilo o heteroarilo está opcionalmente sustituida con uno, dos, o tres sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, hidroxilo, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y alquiltio C₁₋₄,
 y A² y A³ son independientemente H, halo (por ejemplo, flúor, cloro, bromo, iodo),
 15 ciano, nitro, alquilo C₁₋₈ (por ejemplo, metilo), haloalquilo C₁₋₈ (por ejemplo, trifluorometilo), cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilC₃₋₈-alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₈ (por ejemplo, alilo), haloalquenilo C₂₋₈, alquinilo C₂₋₈ (por ejemplo, propargilo), haloalquinilo C₂₋₈, alcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, metoxi), haloalcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, trifluorometoxi), alqueniloxi C₂₋₈ (por ejemplo, aliloxi), haloalqueniloxi C₂₋₈, alquiniloxi C₂₋₈ (por ejemplo, propargiloxi), haloalquiniloxi C₂₋₈, arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi), arilalquilo C₁₋₈ (por ejemplo, bencilo) o arilalcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C₁₋₈ (por ejemplo, piridilmetilo) o heteroarilalcoxi C₁₋₈ (por ejemplo, piridilmetoxi), -SF₅, -S(O)_palquilo C₁₋₄, donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo, particularmente flúor, por ejemplo, trifluorometilsulfonilo), -OSO₂ alquilo C₁₋₄, donde el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo, (particularmente flúor,

20

25

- por ejemplo, trifluormetilsulfonilo), $-\text{CONR}^{\text{P}}\text{R}^{\text{Q}}$, $-\text{COR}^{\text{P}}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{\text{P}}$, $-\text{CR}^{\text{P}}=\text{NR}^{\text{Q}}$, $-\text{NR}^{\text{P}}\text{R}^{\text{Q}}$, $-\text{NR}^{\text{P}}\text{COR}^{\text{Q}}$, $-\text{NR}^{\text{P}}\text{CO}_2\text{R}^{\text{Q}}$, $-\text{SO}_2\text{NR}^{\text{P}}\text{R}^{\text{Q}}$ o $-\text{NR}^{\text{P}}\text{SO}_2\text{R}^{\text{Q}}$ donde R^{Q} es alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con halógeno y R^{P} y R^{Q} son independientemente H o alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con halógeno (por ejemplo, $-\text{NHCOCF}_3$ o $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), o, en el caso de $-\text{CONR}^{\text{P}}\text{R}^{\text{Q}}$ o $-\text{SO}_2\text{NR}^{\text{P}}\text{R}^{\text{Q}}$, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo están opcionalmente sustituidos; o
- 10 A^1 y A^2 forman un anillo saturado o insaturado de 5 miembros o un anillo saturado de 6, 7 u 8 miembros que está opcionalmente sustituido con halo (por ejemplo, flúor), alquilo C_{1-8} (por ejemplo, metilo), alcoxi C_{1-8} (por ejemplo, metoxi), oxo, tioxo, arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi), arilalquilo C_{1-8} (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi C_{1-8} (por ejemplo, benciloxi, heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C_{1-8} (por ejemplo, piridilmetilo) o heteroarilalcoxi C_{1-8} (por ejemplo, piridilmetoxi), donde
- 15 si el anillo es un anillo saturado de 5 miembros, opcionalmente uno o dos de los átomos de carbono se reemplazan, independientemente, con un átomo de O, S o N (por ejemplo, indanilo, 1,3-benzodioxolilo, 1,3-benzoxatolilo, 1,3-benzoditolilo),
- 20 o
- si el anillo es un anillo insaturado de 5 miembros, opcionalmente un átomo de carbono es reemplazado con un átomo de O o S (por ejemplo, benzofuranilo, benzotienilo) y el anillo insaturado de 5 miembros, se fusiona opcionalmente con un anillo benceno o piridina (por ejemplo, 9H-fluorenilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, indenopiridilo, benzofuropiridilo, benzotienopiridilo), que puede
- 25 estar opcionalmente sustituido con halo o alquilo C_{1-4} ,

- o el anillo es un anillo insaturado de 6, 7 u 8 miembros, (por ejemplo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo),
- y A^3 es H, halo (por ejemplo, flúor, cloro, bromo, iodo), ciano, nitro, alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo), halolalquilo C_{1-6} (por ejemplo, trifluormetilo), cicloalquilo C_{3-6} ,
 5 cicloalquilo C_{3-6} alquilo C_{1-4} , alquenilo C_{2-6} (por ejemplo, alilo), haloalquenilo C_{2-6} , alquinilo C_{2-6} (por ejemplo, propargilo), haloalquinilo C_{2-6} alcoxi C_{1-6} (por ejemplo, metoxi), haloalcoxi C_{1-6} (por ejemplo, trifluormetoxi), alqueniloxi C_{2-6} (por ejemplo, aliloxi), haloalqueniloxi C_{2-6} , alquiniloxi C_{2-6} (por ejemplo, propargiloxi), haloalquiniloxi C_{2-6} , arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi),
 10 arilalquilo C_{1-6} (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi C_{1-6} (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C_{1-6} (por ejemplo, piridilmetilo), heteroarilalcoxi C_{1-6} (por ejemplo, piridilmetoxi), $-SF_5$, $-S(O)_p$ alquilo C_{1-4} , donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo está opcionalmente substituido con halo (particularmente flúor, por ejemplo, tri-
 15 fluometilsulfonilo), $-OSO_2$ alquilo C_{1-4} donde el grupo alquilo está opcionalmente substituido con halo, (particularmente flúor, por ejemplo, trifluometilsulfoniloxi), $-CONR^pR^q$, $-COR^p$, $-CO_2R^p$, $-CR^p=NR^q$, $-NR^pR^q$, $-NR^pCOR^q$, $-NR^pCO_2R^q$, $-SO_2NR^pR^q$ o $-NR^pSO_2R^q$ donde R^q es alquilo C_{1-4} opcionalmente substituido con halógeno y R^p y R^q son independientemente H o alquilo C_{1-4} opcionalmente
 20 substituidos con halógeno (por ejemplo, $-NHCOCF_3$ o $-N(CH_3)_2$), o, en el caso de $-CONR^pR^q$ o $-SO_2NR^pR^q$, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno, donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o
 25 heteroarilo precedentes están opcionalmente substituidos; o
- Ar es un grupo de la fórmula (B1) o (B2):



en las cuales L y M son ambos CQ, o L es N o N-óxido y M es CQ, o L es CQ y M es N o N-óxido;

10 K^a y K^b son independientemente H o F;

V es H, halo (por ejemplo, flúor, cloro, bromo, iodo), ciano, nitro, alquilo C_{1-8} opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C_{1-4} , cicloalquilo C_{3-8} opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C_{1-4} , cicloalquil C_{3-8} -alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C_{1-4} , alquenilo C_{2-4} opcionalmente sustituido con

15 halo, alquinilo C_{2-4} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-8} opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C_{1-4} , alqueniloxi C_{2-4} opcionalmente sustituido con halo (por ejemplo, aliloxi), alquiniloxi C_{2-4} opcionalmente sustituido con halo (por ejemplo, propargiloxi), arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi), aril-

20 alquilo C_{1-8} (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi C_{1-8} (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C_{1-8} (por ejemplo, piridilmetilo), heteroarilalcoxi C_{1-8} (por ejemplo, piridilmetoxi), $-SF_5$, $-S(O)_p$ alquilo C_{1-4} donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo, (particularmente flúor, por ejemplo, tri-

25 fluormetilsulfonilo), $-OSO_2$ alquilo C_{1-4} donde el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo (particularmente flúor, por ejemplo, trifluormetilsulfoniloxi), $-CONR^pR^q$, $-COR^p$, $-CO_2R^p$, $-CR^p=NR^q$, $-NR^pR^q$, $-NR^pCOR^q$, $-NR^pCO_2R^q$, $-SO_2NR^pR^q$ o $-NR^pSO_2R^o$ donde R^o es alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con

- halógeno y R^p y R^q son independientemente H o alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con halógeno (por ejemplo, $-NHCOCF_3$ o $-N(CH_3)_2$), o, en el caso de $-CONR^pR^q$ o $-SO_2NR^pR^q$, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de
- 5 carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo anteriores están opcionalmente sustituidos; Q es arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi), arilalquilo C_{1-6} (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi C_{1-6} (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por
- 10 ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C_{1-6} (por ejemplo, piridilmetilo) o heteroarilalcoxi C_{1-6} (por ejemplo, piridiloxi) en el cual la porción arilo o heteroarilo está opcionalmente sustituida con uno, dos o tres sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} y alquiltio C_{1-4} ;
- 15 R^1 es alquilo C_{1-4} (por ejemplo, metilo, etilo), haloalquilo C_{1-4} (por ejemplo, CF_3 , CF_2H , CF_2Cl , CH_2CH_2F) o cicloalquilo C_{3-4} ;
- R^2 es H, alquilo C_{1-4} , alcoximetilo C_{1-4} o benciloximetilo donde el anillo fenilo de la porción bencilo está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos alcoxi C_{1-4} ;
- 20 R^3 y R^4 son independientemente H, alquilo C_{1-6} , alquenilo C_{2-6} o alquinilo C_{2-6} opcionalmente sustituidos con halo, alcoxi C_{1-4} , ciano, o $-S(O)_m$ alquilo C_{1-4} donde m es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo C_{1-4} está opcionalmente sustituido con halo (particularmente flúor, particularmente trifluormetilsulfonilo), con la condición de que ambos no representen H, o
- 25 R^3 y R^4 se unen con el átomo de carbono al cual están adheridos para formar un anillo carbocíclico de a 3 o 4 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de

O, S o N y están opcionalmente substituidos con halo, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ o ciano;

R⁵ es H, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆ o cicloalquilo C₃₋₆ alquilo (C₁₋₄) en el cual el grupo alquilo o cicloalquilo está opcionalmente substituido con halo, hidroxí, alcoxi C₁₋₆, alcoxi C₁₋₃— alcoxi C₁₋₃, ciano, alquilcarbonilo C₁₋₄, alcoxycarbonilo C₁₋₄, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₄, aminocarboniloxi o mono- o di alquilo (C₁₋₄)-aminocarboniloxi, tri alquilsililoxi C₁₋₄, -S(O)_r alquilo C₁₋₆ donde r es 0, 1 o 2, o

R⁵ es arilo opcionalmente substituido (por ejemplo, fenilo), arilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido (por ejemplo, bencilo), ariloxialquilo C₁₋₄, opcionalmente substituido (por ejemplo, fenoximetilo), arilalcoxi C₁₋₄ alcoxi C₁₋₄, opcionalmente substituido (por ejemplo, benciloximetilo), heteroarilo opcionalmente substituido (por ejemplo, piridilo, tienilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo), heteroarilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido (por ejemplo, piridilmetilo, ftalimidoetilo), heteroariloxi y alquilo C₁₋₄, opcionalmente substituido (por ejemplo, tieniloximetilo) o heteroarilalcoxi C₁₋₄ alquilo C₁₋₄, opcionalmente substituido (por ejemplo, tienilmetoximetilo),

donde los anillos o porciones arilo y heteroarilo opcionalmente substituidos de los valores R₅ están opcionalmente substituidos con uno, dos o tres substituyentes independientemente seleccionados de halo, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, iodo), ciano, nitro, alquilo C₁₋₆ (por ejemplo, metilo), haloalquilo C₁₋₆ (por ejemplo, trifluormetilo), cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆-alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₆ (por ejemplo, alilo), haloalquenilo C₂₋₆, alquinilo C₂₋₆ (por ejemplo, propargilo), haloalquinilo C₂₋₆, alcoxi C₁₋₆ (por ejemplo, metoxi), haloalcoxi C₁₋₆ (por ejemplo, trifluorometoxi, alqueniloxi C₂₋₆ (por ejemplo, aliloxi), haloalqueniloxi C₂₋₆, alquiniloxi C₂₋₆ (por ejemplo, propargiloxi), haloalquiniloxi C₂₋₆, arilo (por ejemplo, fenilo), ariloxi (por ejemplo, fenoxi), arilalquilo C₁₋₆ (por ejemplo, bencilo), arilalcoxi

C₁₋₆ (por ejemplo, benciloxi), heteroarilo (por ejemplo, piridilo), heteroariloxi (por ejemplo, piridiloxi), heteroarilalquilo C₁₋₆ (por ejemplo, piridilmetilo), heteroarilalcoxi C₁₋₆ (por ejemplo, piridilmetoxi), -SF₃, -S(O)_r alquilo C₁₋₄ donde r es 0, 1 o 2 y el alquilo está opcionalmente sustituido con halo (particularmente, flúor, por ejemplo, trifluorometilsulfonilo), -OSO₂ alquilo C₁₋₄, donde el grupo alquilo está
 5 opcionalmente sustituido con halo (particularmente, flúor, por ejemplo, trifluorometilsulfoniloxi), -CONR^aRⁱ, -COR^a, -CO₂R^a, -CR^a=NRⁱ, -NR^aRⁱ, -NR^aCORⁱ, -NR^aCO₂Rⁱ, -SO₂NR^aRⁱ o -NR^aSO₂Rⁱ donde Rⁱ es alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con halógeno y R^a y Rⁱ son independientemente H o alquilo C₁₋₆
 10 opcionalmente sustituidos con halógeno (por ejemplo, -NHCOCF₃ o -N(CH₃)₂), o, en el caso de -CONR^aRⁱ o -SO₂NR^aRⁱ, pueden unirse para formar un anillo de 5- o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, arilo
 15 o heteroarilo anteriores están opcionalmente sustituidos; y n es 0, 1 o 2.

Para evitar cualquier duda, el enlace único no adherido mostrado en los grupos de las fórmulas (A), (B1) y (B2) indica el punto de unión del grupo Ar en el compuesto de la fórmula (1), al resto de la molécula.

Los compuestos de la invención contienen por lo menos un átomo de
 20 carbono asimétrico y pueden existir como enantiómeros (como pares de diaestereoisómeros) o como mezclas de éstos. Además, cuando n es 1, los compuestos de la invención son sulfóxidos, los cuales pueden existir en dos formas enantioméricas, y el carbono adyacente puede existir también en dos formas enantioméricas. Los compuestos de la fórmula general (1) pueden existir
 25 por lo tanto como racematos, diaestereoisómeros, o enantiómeros únicos, y la invención incluye todos los posibles isómeros o mezclas isoméricas en todas las

proporciones. Cabe esperar que para cualquier compuesto determinado, un isómero puede ser más fungicidamente activo que otro.

Excepto cuando se manifiesta lo contrario, los grupos alquilo y las porciones alquilo de alcoxi, alquiltio, etc, contienen convenientemente desde 1 a 6, típicamente entre 1 a 4 átomos de carbono en forma de cadenas rectas o ramificadas. Son ejemplos de éstos, el metilo, etilo, *n*- e *iso*-propilo y *n*-, *sec*-, *iso*- y *ter*-butilo. Cuando las porciones alquilo contienen 5 o 6 átomos de carbono, los ejemplos son *n*-pentilo y *n*-hexilo. Ejemplos de sustituyentes opcionales apropiados de grupos y porciones alquilo, incluyen halo, hidroxi, alcoxi C₁₋₄ y alcoxi C₁₋₄, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido. Cuando el sustituyente opcional es halo, el grupo o porción haloalquilo es típicamente triclorometilo o trifluormetilo.

Excepto cuando se manifiesta lo contrario, las porciones alquenilo y alquinilo contienen también convenientemente desde 2 a 6, típicamente de 2 a 4 átomos de carbono en forma de cadena recta o ramificada. Ejemplos de éstos son alilo, etinilo, y propargilo. Los sustituyentes opcionales incluyen halo.

Halo incluye flúor, cloro, bromo y yodo. Más comúnmente es flúor, cloro o bromo y usualmente es flúor o cloro.

Arilo es usualmente fenilo pero incluye también naftilo, antrilo y fenantrilo.

El heteroarilo es típicamente un anillo aromático de 5 o 6 miembros que contiene uno o más heteroátomos de O, N o S, los cuales pueden estar fusionados a uno o más de otros anillos aromáticos o heteroaromáticos, tales como un anillo benceno. Ejemplos de estos son los grupos tienilo, furilo, pirrolilo, isoxazolilo, oxazolilo, tiazolilo, oxadiazolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, isotiazolilo, tetrazolilo, tiadiazolilo, pirídilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, triazinilo, benzofuranilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, bencimidazolilo, indolilo, quinolilo, isoquinolilo,

quinazolinilo y quinoxalinilo y, cuando es apropiado N-óxidos y sales de los mismos. Cualquiera de los valores arilo o heteroarilo están opcionalmente substituidos. Excepto cuando se indica lo contrario, los sustituyentes que pueden estar presentes incluyen uno o más de los siguientes: halo, hidroxilo, mercapto,

5 alquilo C₁₋₆ (especialmente metilo y etilo), alquenilo C₂₋₆ (especialmente alilo), alquinilo C₂₋₆ (especialmente propargilo), alcoxi C₁₋₆ (especialmente metoxi), alquenilo C₂₋₆ (especialmente aliloxi), alquinilo C₂₋₆ (especialmente propargiloxi), haloalquilo C₁₋₆ (especialmente trifluorometilo), haloalcoxi C₁₋₆ (especialmente trifluorometoxi), -S(O)_m alquilo C₁₋₆ donde m es 0, 1 o 2 y el alquilo

10 está opcionalmente substituido con halo, hidroxialquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₄ alcoxi C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ alcoxi C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆-alquilo C₁₋₄, arilo opcionalmente substituido (especialmente fenilo opcionalmente substituido), heteroarilo opcionalmente substituido (especialmente piridilo o pirimidinilo opcionalmente substituido), ariloxi opcionalmente substituido (especialmente

15 fenoxi opcionalmente substituido), heteroariloxi opcionalmente substituido (especialmente piridiloxi o pirimidiloxi opcionalmente substituido), -S(O)_marilo opcionalmente substituido donde m es 0, 1 o 2 (especialmente feniltio opcionalmente substituido), -S(O)_mheteroarilo opcionalmente substituido donde m es 0, 1 o 2 (especialmente piridiltio o pirimidiniltio opcionalmente substituido),

20 arilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido (especialmente bencilo opcionalmente substituido, fenetilo opcionalmente substituido y *n*-propilo fenilo opcionalmente substituido) en el cual la porción alquilo está opcionalmente substituida con hidroxilo, heteroarilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido (especialmente piridilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido o pirimidinilalquilo C₁₋₄, arilalquenilo C₂₋₄ opcionalmente

25 substituido (especialmente feniletanilo opcionalmente substituido), heteroarilalquenilo C₂₋₄ opcionalmente substituido (especialmente piridiletanilo opcionalmente substituido o pirimidiniletanilo), arilalcoxi C₁₋₄ opcionalmente

sustituido (especialmente benciloxi y fenetiloxi opcionalmente sustituido),
 heteroarilalcoxi C₁₋₄ opcionalmente sustituido (especialmente piridilalcoxi C₁₋₄,
 opcionalmente sustituido o pirimidinilalcoxi C₁₋₄, ariloxialquilo C₁₋₄, opcionalmente
 sustituido (especialmente fenoximetilo), heteroariloxialquilo C₁₋₄, opcionalmente
 5 sustituido (especialmente piridiloxialquilo C₁₋₄, opcionalmente sustituido o
 pirimidiniloxi alquilo (C₁₋₄), -S(O)_m alquilarilo C₁₋₄, opcionalmente sustituido donde
 m es 0, 1 o 2 (especialmente benciltio y fenetiltio opcionalmente sustituido),
 -S(O)_m alquilheteroarilo C₁₋₄, opcionalmente sustituido donde m es 0, 1 o 2
 (especialmente piridilalquiltio C₁₋₄, opcionalmente sustituido o pirimidinilalquiltio
 10 alquilo C₁₋₄, -alquilo (C₁₋₄)S(O)_marilo opcionalmente sustituido, donde m es 0, 1 o
 2 (especialmente feniltiométilo), -alquiloC₁₋₄S(O)_mheteroarilo opcionalmente
 sustituido, donde m es 0, 1 o 2 (especialmente piridiltio alquilo C₁₋₄,
 opcionalmente sustituido o pirimidiniltioalquilo C₁₋₄, aciloxi, incluyendo alcanoiloxi
 C₁₋₄ (especialmente acetiloxi) y benzoiloxi, ciano, isociano, tiocianato,
 15 isotiocianato, nitro, NR^gR^h, -NHCOR^g, -NHCONR^gR^h, -CONR^gR^h, -CO₂R^g, -SO₂R^g,
 -OSO₂R^g, -COR^g, -CR^g=NR^h o -N=CR^gR^h donde R^g es alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄,
 alcoxi C₁₋₄, haloalcoxi C₁₋₄, alquiltio C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆-alquilo (C₁₋₄),
 fenilo o bencilo, donde los grupos fenilo y bencilo están opcionalmente
 sustituidos con halógeno, alquilo C₁₋₄ o alcoxi C₁₋₄ y R^g y R^h son
 20 independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, haloalcoxi
 C₁₋₄, alquiltio C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆-alquilo C₁₋₄, fenilo o bencilo,
 donde los grupos fenilo y bencilo están opcionalmente sustituidos con halógeno,
 alquilo C₁₋₄ o alcoxi C₁₋₄.

Son particularmente interesantes los compuestos (1) en los cuales Ar es
 25 un grupo de la fórmula (A) y A¹ es ariloxi o heteroariloxi, especialmente fenoxi y
 piridiloxi. Son más particularmente interesantes los compuestos (1) en los cuales
 Ar es un grupo de la fórmula (A) y A¹ es ariloxi, especialmente fenoxi. Son de

interés especial los compuestos (1) en los cuales Ar es 3-fenoxifenilo y 4-fenoxifenilo, en particular los compuestos (1) en los cuales Ar es 3-fenoxifenilo.

Son de interés particular los compuestos (1) en los cuales Ar es un grupo de la fórmula (A) y A^1 y A^2 conjuntamente forman un anillo insaturado de 5-
5 miembros en el cual un átomo de carbono es reemplazado con un átomo de O y el anillo de 5 miembros insaturado está fusionado con un anillo benceno para formar dibenzofuran-2-ilo que puede estar opcionalmente substituido con halo o alquilo C_{1-4} .

Son de interés más particular los compuestos (1) en los cuales Ar es un
10 grupo de la fórmula (A) y A^1 y A^2 conjuntamente forman un anillo insaturado de 5 miembros en el cual un átomo de carbono es reemplazado con un átomo de O y el anillo insaturado de 5 miembros está fusionado con un anillo benceno para formar dibenzofuran-2-ilo, el cual puede estar opcionalmente substituido con halo, en particular, cloro o bromo o alquilo C_{1-4} , en particular metilo.

15 Otro grupo de compuestos interesantes consiste en aquellos en los cuales Ar es benzofuranilo o benzotiofenilo.

Son de interés particular los compuestos (1) en los cuales Ar es un grupo de la fórmula (B1) o (B2) son los compuestos en los cuales M es N y L es CQ (quinolinilo). También son interesantes aquellos compuestos (1) en los cuales L
20 es N y M es CQ (isoquinolinilo) y aquellos compuestos (1) en los cuales L y M son ambos CQ (naftilo). V es típicamente H, halo o metilo; más típicamente H. K^a y K^b son típicamente H. y Q es típicamente arilo, por ejemplo fenilo o arilalcoxi (C_{1-4}), por ejemplo, benciloxi. Los compuestos (1) preferidos son aquellos en los cuales el quinolinilo está adherido a través de la posición 6, por ejemplo, 3-fenil-quinolin-
25 6-ilo.

R^1 es típicamente metilo.

R^2 es típicamente H.

R² incluye también alcoxi C₁₋₄ alquilo C₁₋₄, especialmente alcoximetilo C₁₋₄, y ariloxialquilo C₁₋₄, especialmente benciloximetilo, en el cual el anillo fenilo del grupo bencilo es opcionalmente portador de uno, dos o tres sustituyentes alcoxi, por ejemplo, un sustituyente metoxi.

5 R³ y R⁴ son típicamente ambos metilo. Sin embargo, pueden tener valores diferentes, por ejemplo, R³ puede ser etilo y R⁴ puede ser metilo.

 Típicamente R⁵ es H, metilo o metoximetilo, preferiblemente H o metilo.

 Otro grupo de compuestos interesantes, es aquel en el cual- Ar es benzofuran-5-ilo, benzotiofen-5-ilo, benzofuran-6-ilo o benzotiofen-6-ilo, R¹, R³ y

10 R⁴ son metilo, R² es H, R⁵ es H o metilo y n es 0.

 Los compuestos que forman parte de la invención se ilustran en las tablas 1 a 72 siguientes.

Tabla 1

 Los compuestos de la Tabla 1 son de la fórmula general (1) en la cual Ar es

15 3-fenoxifenilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la tabla.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H
2	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	H
3	-CH ₂ CH ₂ -		H
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -
5	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -
6	-CH ₂ CH ₂ -		CH ₃ -
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ -
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄ -

9	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₄ -
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ -
11	CH ₃	CH ₃	Cl- <i>n</i> -C ₃ H ₆ -
12	CH ₃	CH ₃	NC- <i>n</i> -C ₃ H ₆ -
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SCH ₂ -
14	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -
15	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ (CH ₃ O)C-

La caracterización de ¹H RMN del compuesto número 4 de la Tabla 1 (2-(3-fenoxifenoxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-ilo) acetamida) se provee en la página 39.

5 **Tabla 2**

Los compuestos de la Tabla 2 tienen la fórmula general (1) donde Ar es indan-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la tabla 2, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	Aceite

La preparación del compuesto No. 4 (2-(indanil-5-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-ilo) acetamida) de la Tabla 2 se describe en el Ejemplo 2, páginas 38-39. Los datos de ¹H RMN para el compuesto N° 4 de la Tabla 2, se proveen en la página 39.

Tabla 3

Los compuestos de la Tabla 3, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 1,3-benzodioxol-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 3, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La caracterización de la ¹H RMN del compuesto número 4 de la Tabla 3, (2-(3,4-metilendioxifenoxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-ilo) acetamida) se provee en la página 39.

Tabla 4

Los compuestos de la Tabla 4, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 2-oxo-1,3-benzodioxol-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 4, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 5

Los compuestos de la Tabla 5, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 2-tioxo-1,3-benzodioxol-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 5, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 6

Los compuestos de la Tabla 6, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 1,3-benzoxatol-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores

indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 6, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

5 **Tabla 7**

Los compuestos de la Tabla 7, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 2-oxo-1,3-benzoxatol-5-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto existen 90 compuestos en la Tabla 7, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La caracterización de ^1H RMN del compuesto número 4 de la Tabla 7, (5-(2-oxo-1,3-benzoxatolil)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se provee en las páginas 39/40.

15 **Tabla 8**

Los compuestos de la Tabla 8, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 1,3-benzoditol-5-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 8, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 9

Los compuestos de la Tabla 9, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es inden-5-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 9, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la

Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 10

Los compuestos de la Tabla 10, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es benzofuran-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 10, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

10

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	aceite
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tabla 11

Los compuestos de la Tabla 11, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 2-fenil-benzofuran-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 11, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

15

Tabla 12

Los compuestos de la Tabla 12, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 3-metil-benzofuran-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 12, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto

20

1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tabla 13

5 Los compuestos de la Tabla 13, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es benzotiofen-5-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 8, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el
10 compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tabla 14

Los compuestos de la Tabla 14, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 9H-fluoren-3-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores
15 indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 14, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 15

20 Los compuestos de la Tabla 15, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 9-oxo-9H-fluoren-3-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los

valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 15, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

5 Tabla 16

Los compuestos de la Tabla 16, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es dibenzofuran-2-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 16, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La preparación del compuesto No. 4 de la Tabla 16 (2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltio-N-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se describe en el Ejemplo 1, páginas 35-37.

15 Los datos de punto de fusión y de ^1H RMN para el compuesto No. 4 de la Tabla 16 se proveen en la página 37. La caracterización de la ^1H RMN de los compuestos números 1, 5 y 7 de la Tabla 16 se provee en la página 38.

Tabla 17

Los compuestos de la Tabla 17, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 7-metil-dibenzofuran-2-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 17, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

25 Tabla 18

Los compuestos de la Tabla 18, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 8-cloro-dibenzofuran-2-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen

los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 18, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

- 5 La preparación del compuesto No. 4 de la Tabla 18 (2-(8-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-metilio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se describe en el Ejemplo 1, página 37. Los datos de la ^1H RMN se proveen en la página 37.

Tabla 19

- 10 Los compuestos de la Tabla 19, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 9-cloro-dibenzofuran-2-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 19, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.
- 15

Compuesto No.	R^3	R^4	R^5	
4	CH_3-	CH_3-	CH_3-	119-120°C
7	CH_3-	CH_3-	CH_3OCH_2-	aceite
8	CH_3	CH_3	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4-$	105°C

Tabla 20

- 20 Los compuestos de la Tabla 20, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es dibenzotiofen-2-ilo, n es 0, R^1 es metilo, R^2 es H, y R^3 , R^4 y R^5 tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 20, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R^3 , R^4 y R^5 que el compuesto

1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La preparación del compuesto No. 4 de la Tabla 20 (2-(dibenzotienil-2-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se describe en el Ejemplo 1, página 37. Los datos de la ¹H RMN se proveen en la página 38.

Tabla 21

Los compuestos de la Tabla 21, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 5,6,7,8-tetrahidronaft-2-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 21, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	aceite
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tabla 22

Los compuestos de la Tabla 22, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 3-fenil-quinolin-6-ilo de la fórmula (B1), n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 22, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La preparación del compuesto No. 4 de la Tabla 22 (2-(3-fenilquinolin-6-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se describe en el Ejemplo 3, página 40-41. Los datos de la ¹H RMN se proveen en la página 41.

Tabla 23

5 Los compuestos de la Tabla 23, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 3-bencil-quinolin-6-ilo de la fórmula (B1), n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 23, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y
10 R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Tabla 24

Los compuestos de la Tabla 24, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es 7-benciloxi-naft-2-ilo de la fórmula (B1), n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en
15 la Tabla 24, donde el compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

La preparación del compuesto No. 4 de la Tabla 24 (2-(2-benciloxinaft-7-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida) se describe en el Ejemplo 4,
20 página 41. Los datos de la ¹H RMN se proveen en la página 42.

Tabla 24A

Los compuestos de la Tabla 73, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es benzofuran-6-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 73, donde el
25 compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tabla 24B

Los compuestos de la Tabla 74, tienen la fórmula general (1) en la cual Ar es benzotiofen-6-ilo, n es 0, R¹ es metilo, R² es H, y R³, R⁴ y R⁵ tienen los valores indicados en la Tabla 1. Por lo tanto hay 15 compuestos en la Tabla 73, donde el
5 compuesto 1 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 1 en la Tabla 1, el compuesto 2 tiene los mismos valores de R³, R⁴ y R⁵ que el compuesto 2 en la Tabla 1, etc.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tablas 25 a 50

10 Las Tablas 25 a 50 corresponden exactamente a las Tablas 1 a 24B (es decir, la Tabla 25 corresponde exactamente a la Tabla 1, la Tabla 26 corresponde exactamente a la Tabla 2, etc) la única diferencia radica en que en cada una de las Tablas 25 a 50, n es 1 en lugar de 0.

Tabla 34

15 La Tabla 34 corresponde exactamente a la Tabla 10, la única diferencia radica en que en la Tabla 34, n es 1 en lugar de 0.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁵	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	aceite
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

Tablas 51 a 76

Las Tablas 49 a 72 corresponden exactamente a las Tablas 1 a 24 (es decir, la Tabla 49 corresponde exactamente a la Tabla 1, la Tabla 50 corresponde exactamente a la Tabla 2, etc) la única diferencia radica en que en cada una de las Tablas 49 a 72, n es 2 en lugar de 0.

Tabla 60

La Tabla 60 corresponde exactamente a la Tabla 10 la única diferencia radica en que en la Tabla 60, n es 2 en lugar de 0.

Compuesto No.	R ³	R ⁴	R ⁶	
1	CH ₃ -	CH ₃ -	H	aceite
4	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	aceite

10

Los compuestos de la fórmula general (1) pueden prepararse tal como se indica en los Esquemas 1 a 5 siguientes, en los cuales Ar, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y n tienen los mismos significados que se dan anteriormente, R⁶ es H o alquilo C₁₋₄, tal como se indicó, R^a es H o alquilo C₁₋₃, R^b es H o alquilo C₁₋₃, con la condición de que cuando R^a y R^b son ambos alquilo, su número total de átomos de carbono no excede 3, R^c es alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₃ alquilo C₁₋₃, arilo opcionalmente sustituido, arilalquilo C₁₋₄, heteroarilo opcionalmente sustituido o heteroarilalquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido, DMF es *N,N*-dimetilformamida, NBS es *N*-bromosuccinimida, NCS es *N*-clorosuccinimida y MCPBA es ácido *m*-cloroperbenzoico. Otras abreviaturas se definen en el texto.

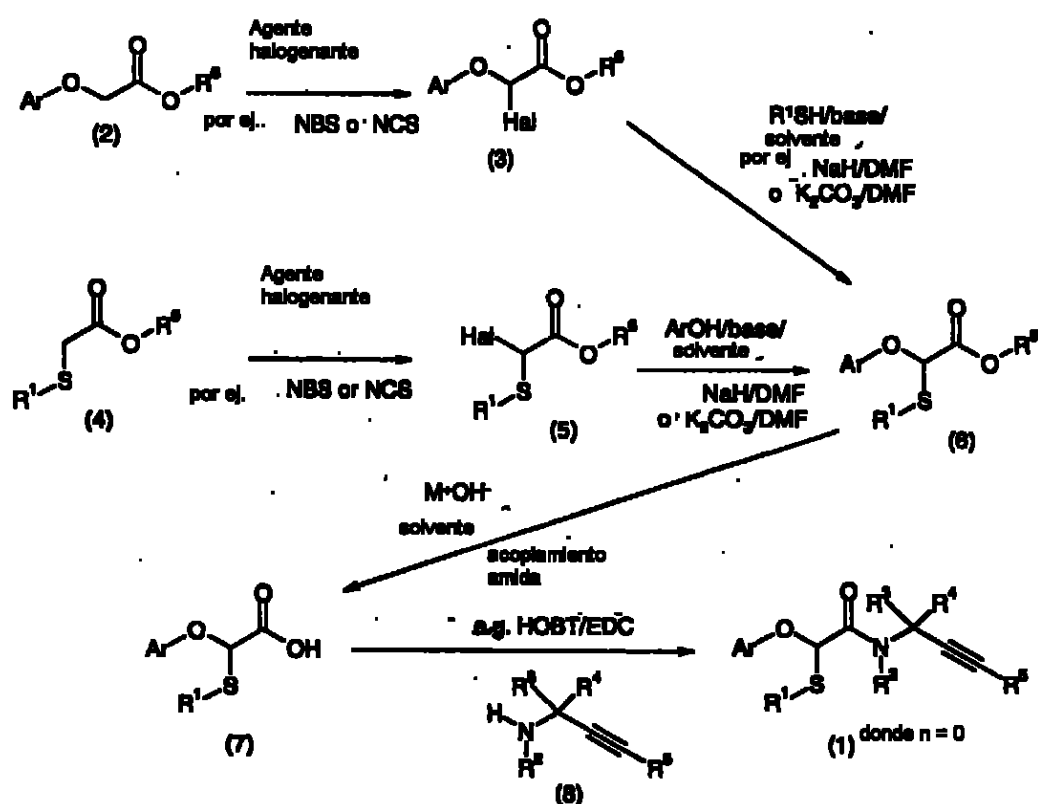
15

20

Los compuestos de fórmula (1), en los cuales n es 0, pueden prepararse tal como se muestra en el Esquema 1. Los ésteres de fórmula (2) en los cuales R₆ es alquilo C₁₋₄, pueden halogenarse para proporcionar haloésteres de fórmula (3), en los cuales Hal es un átomo de halógeno tal como bromo, cloro o iodo, mediante la

reacción con un agente halogenante tal como *N*-succinimida o *N*-clorosuccinimida, en un solvente apropiado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, en presencia de un radical iniciador tal como AIBN (azo-
isobutironitrilo), y una fuente lumínica, entre la temperatura ambiente y la
5 temperatura de reflujo del solvente. Los compuestos de la fórmula general (3) se hacen reaccionar luego con alcanotioles de la fórmula general R^1SH , en presencia de una base tal como hidruro de sodio, en un solvente apropiado tal como DMF, para proporcionar los compuestos de la fórmula general (6) o se hacen reaccionar con sales de alcanotiol R^1SM^+ , donde M es un metal tal como sodio o litio, en un
10 solvente apropiado tal como DMF, para proporcionar los compuestos de la fórmula general (6).

Esquema 1

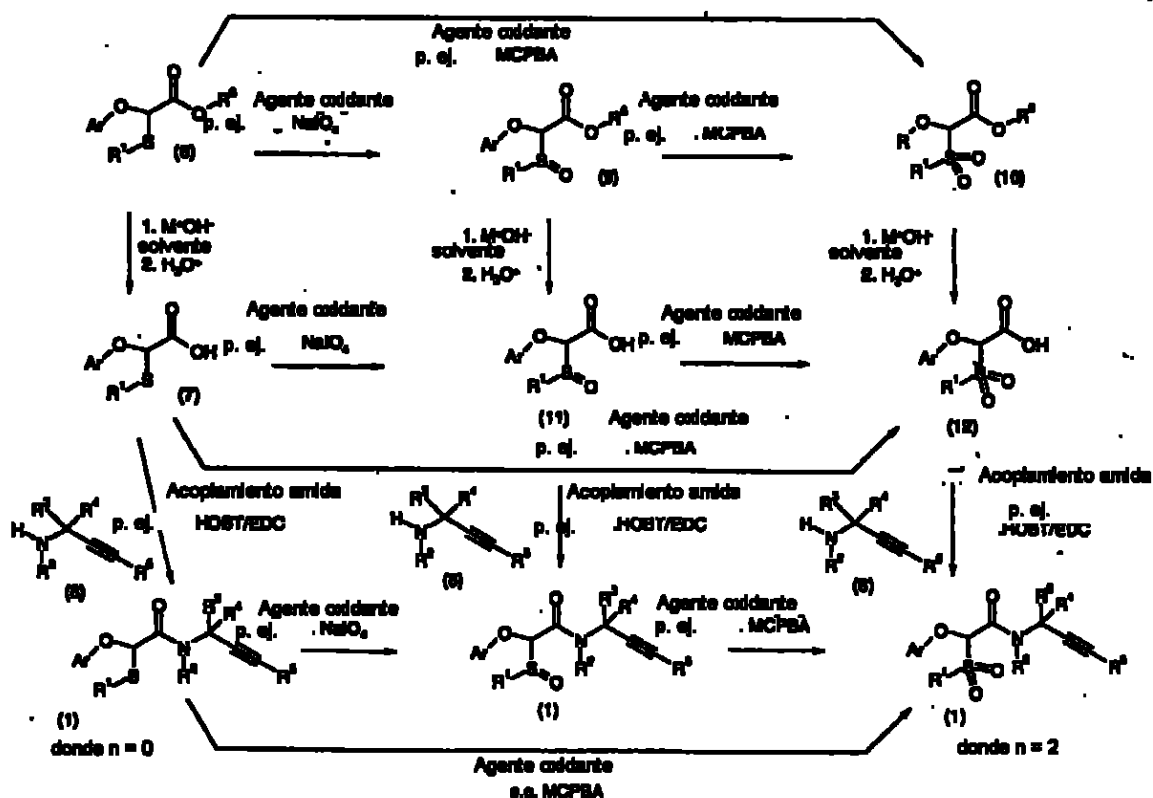


Alternativamente, los ésteres de la fórmula general (4) son halogenados para proporcionar haloésteres de la fórmula (5), donde Hal es un átomo de halógeno tal como bromo, cloro o iodo, mediante reacción con un agente halogenante tal como *N*-clorosuccinimida, *N*-bromosuccinimida o cloruro de sulfurilo, en un solvente apropiado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente. Los haloésteres de fórmula (5) se hacen reaccionar con hidroxi(hetero)arilos ArOH, donde Ar es tal como se ha definido anteriormente, en presencia de una base tal como *t*-butóxido de potasio, carbonato de potasio o hidruro de sodio en un solvente apropiado tal como *t*-butanol, 1,4-dioxano o DMF, a entre la temperatura y la temperatura de reflujo del solvente, para proporcionar compuestos de fórmula (6). Los compuestos de fórmula (6) se hidrolizan a ácidos de fórmula (7) por reacción con un hidróxido de metal alcalino M⁺OH⁻, en un solvente apropiado tal como metanol acuoso, etanol o THF (tetrahidrofurano) a entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del solvente. Los ácidos de fórmula (7) pueden condensarse con aminas de fórmula (8), usando agentes activadores apropiados tales como HOBT clorhidrato de (1-hidroxibenzotriazol) y EDC (1-etil-3-*N,N*-dimetilaminopropil-carbodiimida) a entre 0°C y la temperatura ambiente, para proporcionar los compuestos de fórmula general (1) en los cuales *n* es 0.

Los compuestos de la fórmula general (1) en los cuales *n* es 1 o 2, se preparan por oxidación al estado de sulfóxido (*n* es 1) o sulfona (*n* es 2), tal como se muestra en el esquema 2. Por ejemplo, los ésteres de la fórmula general (6) pueden oxidarse a los sulfóxidos de la fórmula (9) con un agente oxidante tal como periodato de sodio en un solvente apropiado tal como etanol, entre 0°C y temperatura ambiente. Las sulfonas de fórmula (10) pueden prepararse directamente a partir de los compuestos de la fórmula (6) con dos o más equivalentes de un agente oxidante tal como ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA),

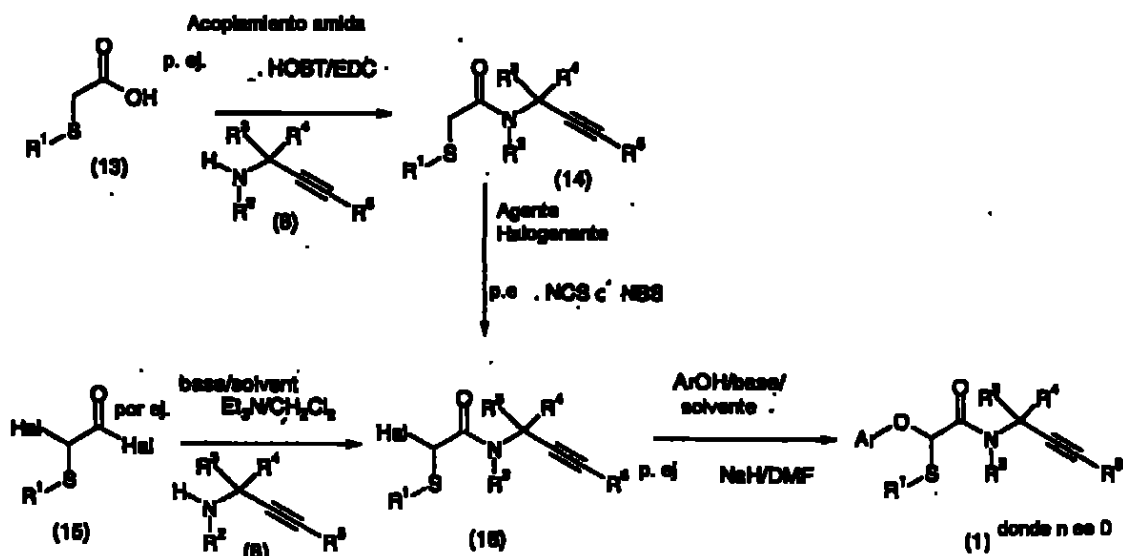
en un solvente apropiado tal como diclorometano entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente o a partir de sulfóxido de fórmula (9) con uno o más equivalentes de ácido *m*-cloroperbenzoico. Los sulfúros de la fórmula (6), los sulfóxidos de la fórmula (9) o las sulfonas de la fórmula (10) pueden hidrolizarse a los ácidos (7), (11) o (12) correspondientes por reacción con un hidróxido de metal alcalino en un solvente apropiado tal como etanol a entre 0°C y la temperatura de reflujo del solvente, seguido de acidificación. Los ácidos de las fórmula (7), (11) o (12) pueden condensarse con aminas de fórmula (8) usando agentes activadores apropiados tales como HOBt y EDC, a entre 0°C y la temperatura ambiente para proporcionar compuestos de la fórmula genera (1) en la cual *n* es 0, 1 o 2.

Esquema 2



De manera similar, los sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) en los cuales n es 1, pueden prepararse a partir de los sulfúros de fórmula (7) y de la fórmula (1) en los cuales n es 0 respectivamente, usando agentes oxidantes tales como metaperiodato de sodio o ácido *m*-cloroperbenzoico tal como se describió anteriormente. Las sulfonas de fórmula (12) y de la fórmula (1) en las cuales n es 2, pueden prepararse a partir de los sulfúros de fórmula (7) y de fórmula (1) en los cuales n es 0, mediante el uso de por lo menos dos equivalentes de agentes oxidantes tales como ácido *m*-cloroperbenzoico o a partir de sulfóxidos de fórmula (11) y de fórmula (1) en las cuales n es 1, usando uno o más equivalentes de agentes oxidantes tales como ácido *m*-cloroperbenzoico tal como se describió anteriormente.

Los compuestos de fórmula (9) pueden prepararse también tal como se muestra en el Esquema 1, en el cual $n = 0$. Los ácidos de fórmula (13) pueden condensarse con aminas de fórmula (8) usando agentes activadores apropiados tales como HOBt y EDC, a entre 0°C y temperatura ambiente, para proporcionar los compuestos de fórmula (14). Los compuestos de fórmula (14) pueden halogenarse a los compuestos de fórmula (16) usando un agente halogenante tal como N-bromosuccinimida o N-clorosuccinimida en un solvente apropiado tal como tetracloruro de carbono o acetonitrilo, a entre 0°C y temperatura ambiente. Las amidas de fórmula (16) pueden prepararse también a partir de haluros ácidos de fórmula (15) por reacción con aminas de fórmula (8) en presencia de una base tal como trietilamina en un solvente apropiado tal como diclorometano, entre 0°C y temperatura ambiente.

Esquema 3

5

Los halosulfuros de fórmula (16) pueden reaccionar con hidroxi(heteroarilos) ArOH, en presencia de una base tal como carbonato de potasio o hidruro de sodio, en un solvente apropiado tal como DMF, a entre 0°C y 80°C, para proporcionar los compuestos de fórmula (1) en los cuales n es 0.

Los hidroxi(hetero)arilos ArOH son comercialmente obtenibles o bien pueden prepararse por métodos convencionales descritos en la literatura (ver por ejemplo, Synthesis, 1999, 7, 1181-1187 para la preparación de benzofuran-5-ol usado para la preparación de los compuestos de la Tabla 10; Synthesis Communications 1991, 21(7), 959-64 para la preparación de benzo[b]tiofen-5-ol usado para la preparación de los compuestos de la Tabla 13; Journal of Medicinal Chemistry 2004, 47(20), 4829-4837 para la preparación de benzofuran-6-ol usado para la preparación de los compuestos en la Tabla 24A; Journal of the Chemical

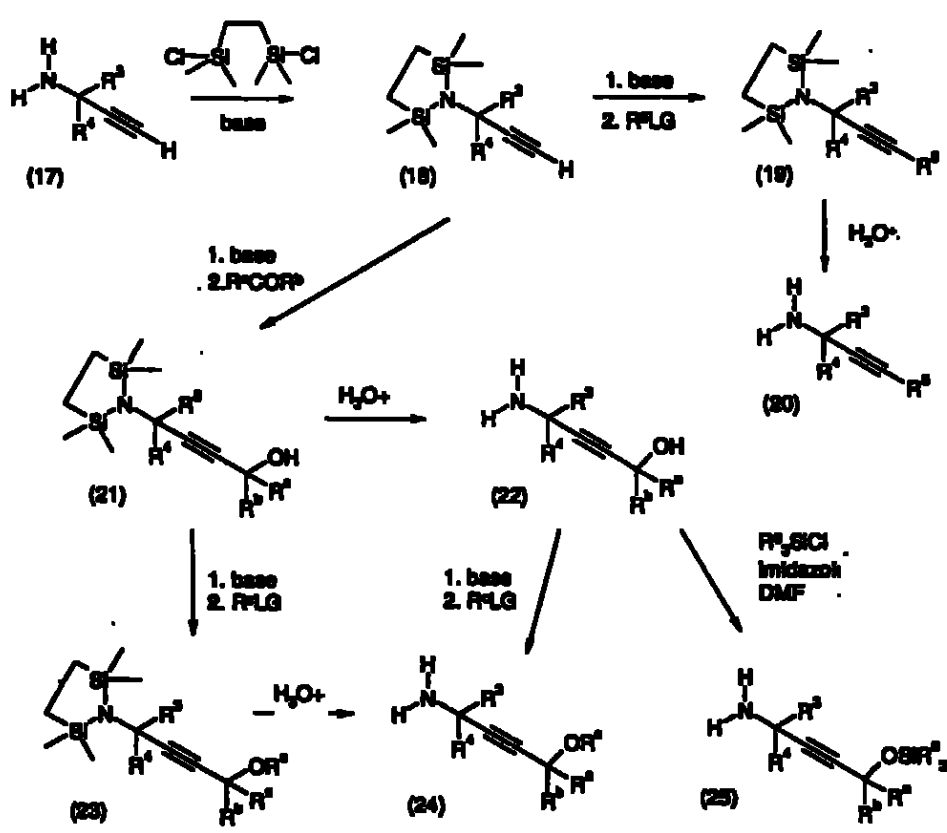
Society, Perkin Transactions 1: Organic y Bio-Organic Chemistry (1972-1999) (1982), (3), 815-21 para la preparación de benzo[b]tiofen-6-ol usado para la preparación de los compuestos de la Tabla 24B.

Tal como se muestra en el Esquema 4, los aminoalquinos sililo-protegidos
5 de la fórmula general (18) pueden obtenerse por reacción de las aminas de la fórmula general (17) con 1,2-bis-(cloro-dimetil-silil)etano en presencia de una base apropiada, tal como una base terciaria de amina orgánica, por ejemplo, trietilamina. Las aminas de la fórmula general (20), que son ejemplos de aminas de la fórmula general (8) en la cual R^2 es H, pueden prepararse por alquilación de
10 un aminoalquilosililo protegido de la fórmula general (18) usando una base apropiada, tal como *n*-butil litio, seguida de reacción con un reactivo alquilante apropiado R^5LG , tal como un ioduro de alquilo, por ejemplo, ioduro de metilo, para formar un compuesto alquilado de la fórmula general (19). El grupo protector sililo puede ser luego removido a partir de un compuesto de la fórmula general (19)
15 con, por ejemplo, un ácido acuoso para formar un aminoalquino de la fórmula general (20).

20

25

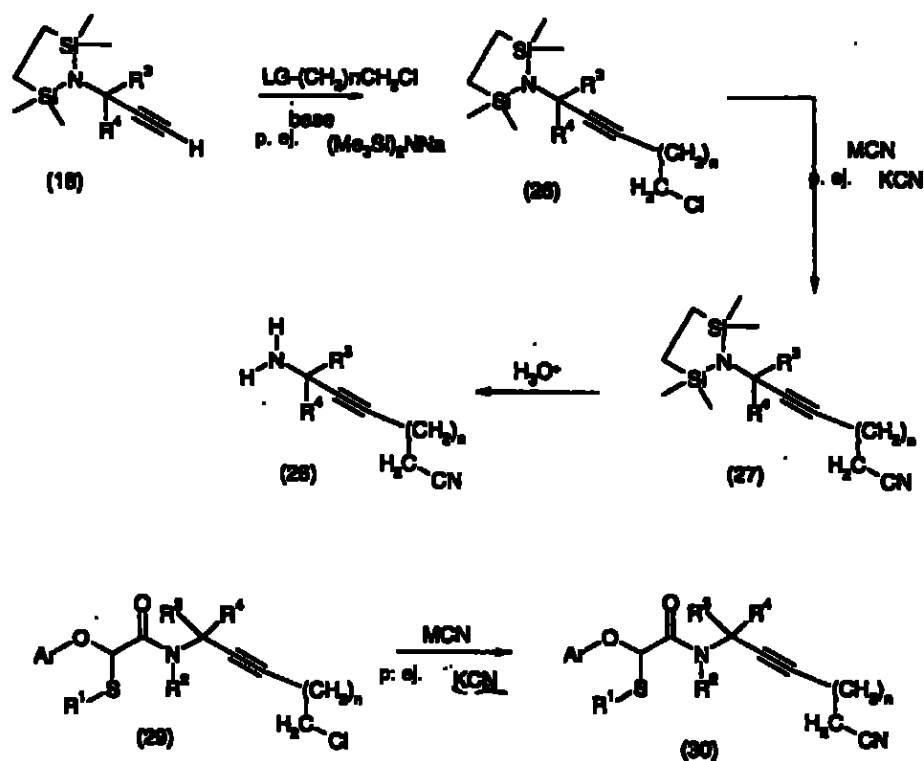
Esquema 4



En un procedimiento similar, un aminoalquino sililo-prottegido de la fórmula general (18) puede reaccionar con un derivado carbonilo R^aCOR^b , por ejemplo, formaldehído, usando una base apropiada, tal como *n*-butil litio, para proporcionar un aminoalquino (21) que contiene una porción hidroxialquilo. Un compuesto de la fórmula general (21) puede ser tratado primero con una base tal como hidruro de sodio o *bis*(trimetilsilil)amida de potasio seguido de un compuesto R^cLG , donde LG representa un grupo saliente tal como halógeno o un sulfonato éster tal como OSO_2Me o OSO_2 -4-tolilo, por ejemplo, ioduro de etilo, para proporcionar un compuesto de la fórmula general (23). Después de remoción del grupo protector sililo, se obtiene los compuestos de la fórmula general (24). Alternativamente, el grupo protector sililo puede ser removido primero para proporcionar los

compuestos de la fórmula general (22). Los aminoalquinos de la fórmula general (22) pueden derivatizarse adicionalmente por reacción con un agente sililante, por ejemplo, cloruro de *t*-butildimetilsililo, para proporcionar un derivado sililado sobre oxígeno de la fórmula general (25).

5 Esquema 5



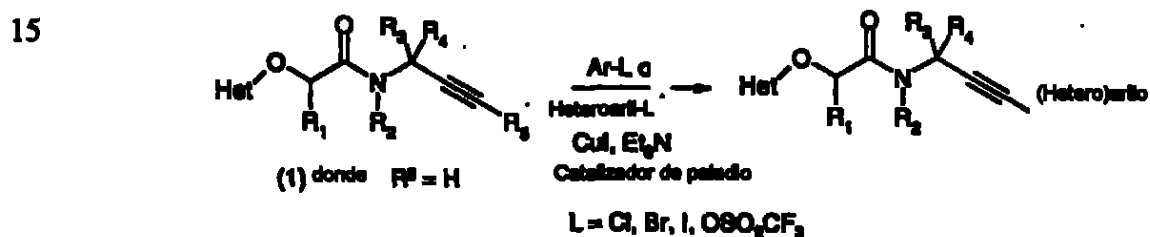
- 20 Tal como se muestra en el Esquema 5, los aminoalquinos sililo protegidos de la fórmula general (26) pueden obtenerse por reacción de aminas sililo protegidas de la fórmula general (18) con cloroalcanos portadores de un grupo saliente apropiado, por ejemplo, bromuro o ioduro, en presencia de una base apropiada, tal como una base de amida de sodio o litio, por ejemplo,
- 25 bis(trimetilsilil)amida de sodio o amida de sodio. Las aminas de la fórmula general (28) que son ejemplo de aminas de la fórmula general (8) en la cual R² es H, pueden prepararse por desplazamiento de la unión cloruro con cianuro, seguido

de remoción del grupo protector sililo con, por ejemplo, un ácido acuoso, para formar un compuesto ciano de la fórmula general (28).

En un procedimiento similar, una amida de la fórmula general (29) puede reaccionar con, por ejemplo, cianuro de potasio para proporcionar un ciano amidoalquino de la fórmula general (30).

Tal como se muestra en el Esquema 6, los compuestos de la fórmula general (1) en los cuales R_5 es H, pueden reaccionar bajo condiciones de Sonogashira con, por ejemplo, con cloruros, bromuros, ioduros o triflatos de arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos, para formar compuestos arilo o heteroarilo sustituidos de la fórmula general (1), en la cual R_5 es un grupo arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Un catalizador de paladio apropiado es tetrakis (trifenilfosfina)paladio(0).

Esquema 6



20 Las aminas de la fórmula general (17) son comercialmente obtenibles o bien pueden prepararse por métodos convencionales en la literatura (ver, por ejemplo, EP-A-0834498).

Los compuestos de la fórmula (1) son fungicidas activos y pueden usarse para controlar uno o más de los patógenos siguientes: *Pyricularia oryzae* (25) (*Magnaporthe grisea*) del arroz y el trigo y otras *Pyricularia* spp. en otros huéspedes; *Puccinia triticina* (o *recondita*), *Puccinia striiformis* y otras royas del trigo, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* y otras royas de la cebada, y royas de

otros huéspedes (por ejemplo, del césped, centeno, café, peras, manzanas, manles, remolacha, vegetales y plantas ornamentales); *Erysiphe cichoracearum* en cucurbitáceas (por ejemplo, melón); *Blumeria* (o *Erysiphe*) *graminis* (mildió pulverulento) en cebada, trigo, centeno y césped y otros mildíos pulverulentos en
 5 varios huéspedes tales como *Sphaerotheca macularis* en lúpulo, *Sphaerotheca fusca* (*Sphaerotheca fuliginea*) en cucurbitáceas (por ejemplo, pepino). *Leveillula taurica* en tomates, berenjenas y pimiento verde, *Podosphaera leucotricha* en manzanas y *Uncinula necator* en vides; *Cochliobolus* spp., *Helminthosporium* spp., *Drechslera* spp. (*Pyrenophora* spp.), *Rhynchosporium* spp., *Mycosphaerella*
 10 *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; *Cercospora arachidicola* y *Cercosporidium personatum* en manles y otros *Cercospora* spp. en otros huéspedes, por ejemplo remolacha, bananas, soja
 15 y arroz; *Botrytis cinerea* (moho gris) en tomates, frutillas, vegetales, vides y otros huéspedes y otros *Botrytis* spp. en otros huéspedes; *Alternaria* spp. en vegetales (por ejemplo zanahorias), colza de semilla oleosa, manzanas, tomates, papas, cereales (por ejemplo trigo) y otros huéspedes; *Venturia* spp. (incluyendo *Venturia inaequalis* (costras)) en manzanas, peras, fruta de huesos, nogales y
 20 otros huéspedes; *Cladosporium* spp. en un rango de huéspedes que incluyen cereales (por ejemplo, trigo) y tomates; *Monilinia* spp. en fruta de hueso, nogales y otros huéspedes; *Didymella* spp. en tomates, césped, trigo, cucurbitáceas y otros huéspedes; *Phoma* spp. en colza de semilla oleosa, césped, arroz, papas, trigo y otros huéspedes; *Aspergillus* spp. y *Aureobasidium* spp. en trigo, madera y otros
 25 huéspedes; *Ascochyta* spp. en arvejas, trigo, cebada y otros huéspedes; *Stemphylium* spp. (*Pleospora* spp.) en manzanas, peras, cebolla y otros huéspedes; enfermedades de verano (por ejemplo pudrición amarga (*Glomerella*

cingulata), pudrición negra y moho azul de las hojas (*Botryosphaeria obtusa*),
 mancha de la fruta Brooks (*Mycosphaerella pomi*), excrecencias mohosas del
 cedro (*Gymnosporangium juniperi-virginianae*), tizne (*Gloeodes pomigena*),
 manchas de mosca (*Schizothyrium pomi*) y pudrición blanca (*Botryosphaeria*
 5 *dothidea*)) en manzanas y peras; *Plasmopara viticola* en vides; otros mildiús
 pulverulentos tales como *Bremia lactucae* de la lechuga, *Peronospora* spp. en
 soja, tabaco, cebolla y otros huéspedes, *Pseudoperonospora humuli* en lúpulo y
Pseudoperonospora cubensis en cucurbitáceas; *Pythium* spp. (incluyendo
Pythium ultimum) en césped y otros huéspedes; *Phytophthora infestans* en papas
 10 y tomates y otras *Phytophthora* spp. en vegetales, frutillas, paltas, pimientos,
 plantas ornamentales, tabaco, cacao y otros huéspedes; *Thanatephorus*
cucumeris en arroz y césped y otros *Rhizoctonia* spp. en varios huéspedes tales
 como trigo y cebada, maníes, vegetales, algodón y césped; *Sclerotinia* spp. en
 césped, maníes, papas, colza de semilla oleosa y otros huéspedes; *Sclerotium*
 15 spp. en césped, maníes y otros huéspedes; *Gibberella fujikuroi* en arroz;
Colletotrichum spp. en un rango de huéspedes que incluyen césped, café y
 vegetales; *Laetisaria fuciformis* en césped; *Mycosphaerella* spp. en bananas,
 maníes, cítricos, pecans, papaya y otros huéspedes; *Diaporthe* spp. en cítricos,
 soja, melones, peras, lupines y otros huéspedes; *Elsinoe* spp. en cítricos, vides,
 20 aceitunas, pecans, rosas y otros huéspedes; *Verticillium* spp. en un rango de
 huéspedes que incluyen lúpulo, papa, y tomates; *Pyrenopeziza* spp. en colza de
 semilla oleosa y otros huéspedes; *Oncobasidium theobromae* en cacao que causa
 plagas de rayas vasculares; *Fusarium* spp., *Typhula* spp., *Microdochium nivale*,
Ustilago spp., *Urocystis* spp., *Tilletia* spp. y *Claviceps purpurea* en una variedad de
 25 huéspedes pero particularmente en trigo, cebada, césped y maíz; *Ramularia* spp.
 en remolacha, cebada y otros huéspedes; enfermedades post-cosecha,
 particularmente de frutas (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, notablemente *Eutypa lata*, *Guignardia bidwellii*, *Phellinus igniarius*, *Phomopsis viticola*, *Pseudopeziza tracheiphila* y *Stereum hirsutum*; otros patógenos en árboles (por ejemplo *Lophodermium seeditiosum*) o madera, notablemente *Cephalosporium*
5 *fragrans*, *Ceratocystis* spp., *Ophiostoma piceae*, *Penicillium* spp., *Trichoderma pseudokoningii*, *Trichoderma viride*, *Trichoderma harzianum*, *Aspergillus niger*, *Leptographium lindbergii* y *Aureobasidium pullulans*; y vectores fungales de enfermedades virales (por ejemplo *Polymyxa graminis* en cereales tales como el
10 vector del virus mosaico amarillo de la cebada (BYMV) y *Polymyxa betae* en remolacha como vector de rhizomania).

Los compuestos de la fórmula (1) muestran una actividad particularmente buena contra la clase de patógenos Oomycetos tales como *Phytophthora infestans*, *Plasmopara*, por ej. especie *Plasmopara viticola* y especie *Pythium* por
15 ej. *Pythium ultimum*.

Un compuesto de fórmula (1) puede moverse acropetalmente, basipetalmente o localmente en tejidos de plantas para ser activo contra uno o más hongos. Además, un compuesto de la fórmula (1) puede ser suficientemente volátil para ser activo en la fase de vapor contra uno o más hongos de la planta.

20 La invención provee por lo tanto, un método para combatir o controlar hongos fitopatógenos, que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de la fórmula (1) o una composición que contiene un compuesto de la fórmula (1), a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta o semilla o al suelo o a cualquier otro medio de cultivo de plantas, por ejemplo, una
25 solución nutriente.

El término "planta" tal como se usa aquí incluye plantas, arbustos y árboles. Además, el método fungicida de la invención incluye tratamientos protectores, curativos, sistémicos, erradicantes y anti-esporulantes.

Los compuestos de la fórmula (1) se usan preferiblemente para agricultura,
5 horticultura y con propósitos de cuidado de césped en forma de una composición.

Para aplicar un compuesto de la fórmula (1) a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta o semilla o al suelo o cualquier otro medio de crecimiento, se formula usualmente un compuesto de fórmula (1) como una composición que incluye, además, del compuesto de fórmula (1), un portador o
10 diluyente inerte apropiado y, opcionalmente, un agente tensoactivo ((SFA). Los SFAs son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfaz (por ejemplo, interfaces de líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido), mediante la disminución de la tensión interfacial y conducir de esta manera a cambios en otras propiedades (por ejemplo, en la dispersión,
15 emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 00001 a 95%, más preferiblemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (1). La composición se usa generalmente para controlar hongos, de manera que un compuesto de fórmula (1) se aplica a un régimen de 0,1 g a 10 kg por hectárea,
20 preferiblemente desde 1g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente desde 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se usa en un revestimiento para semillas, el compuesto de fórmula (1) se usa a un régimen de 0,0001g a 10g (por ejemplo 0,001g o 0,05g), preferiblemente 0,005 g a 10 g, más preferiblemente 0,005 g a 4 g, por quilogramo
25 de semilla.

En otro aspecto, la presente invención, provee una composición fungicida que comprende una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (1) y un portador o diluyente apropiado para el mismo.

En un aspecto más, la invención provee un método para combatir y
5 controlar hongos en un lugar, que comprende tratar los hongos o el lugar donde están los hongos con una cantidad fungicidamente eficaz de una composición que comprende un compuesto de fórmula (1).

Las composiciones pueden elegirse entre una variedad de tipos de formulación que incluyen polvos humectables (DP), polvos solubles (SP), gránulos
10 solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultrabajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), micro-emulsiones
15 (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones para nieblas /humos, suspensiones en cápsulas ((CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegida dependerá en cualquier caso del propósito particular propuesto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (1).

20 Los polvos para espolvorear (DP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorilonita, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos), y por
25 trituración mecánica de la mezcla de un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (1) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como

bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. La mezcla
5 se tritura luego en forma de un polvo fino. 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 más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente uno o más agentes dispersantes y
10 opcionalmente uno o más agentes suspendedores para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla se tritura luego en forma de un polvo fino. Pueden granularse composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden formarse mediante la granulación de una mezcla de un compuesto de fórmula (1) y uno o más diluyentes o portadores
15 sólidos en polvo o a partir de gránulos en blanco, pre-formados por absorción de un compuesto de fórmula (1) (o una solución del mismo, en un agente apropiado), en un material granular poroso (tal como piedra pómez), arcilla de altapulgita, tierra de batán, kieselguhr, tierra de diatomeas o tusa de maíz triturada o mediante absorción de un compuesto de fórmula (1) (o una solución del mismo,
20 en un agente apropiado) sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos, minerales, sulfatos o fosfatos, y, si es necesario, secado. Los agentes que se usan comúnmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen solventes (tales como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes aglutinantes (tales como acetatos
25 de polivinilo, alcoholes de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También pueden incluirse uno o más aditivos en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse por disolución de un compuesto de la fórmula (1) en agua o un solvente orgánico, tal como cetona, alcohol o glicol éter. Estas soluciones pueden contener un agente tensoactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o para evitar la cristalización en un

5 tanque rociador.

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse por disolución de un compuesto de fórmula (1) en un solvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los

10 solventes orgánicos apropiados para usar en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona), alcoholes tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas

15 (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octil-pirrolidona), dimetil amidas de ácidos grasos (tales como dimetil amida de ácido graso C₈-C₁₀ e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente por adición de agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad para permitir la aplicación de rocío a través de un equipo apropiado. La preparación de un EW involucra la

20 obtención de un compuesto de fórmula (1), ya sea líquido (si no es líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (por disolución de la misma en un solvente apropiado) y luego puede emulsionarse líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, bajo alto corte para producir una emulsión. Los

25 solventes apropiados para ser usados en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobenceno), solventes aromáticos (tales

como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados que tienen baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) pueden prepararse por mezcla de agua con una mezcla de uno o más solventes con uno o más de SFAs, para producir
5 espontáneamente, una formulación líquida isotrópica, termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (1) está presente inicialmente en agua o en la mezcla de solvente/SFA. Los solventes apropiados para ser usados en MEs incluyen los descritos anteriormente para ser usados en ECs o en EWs. Un ME
10 puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (cual sistema está presente, puede determinarse por mediciones de conductibilidad) y puede ser apropiado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es apropiada para dilución en agua, tanto si permanece como microemulsión, como si forma una emulsión convencional de
aceite en agua.

15 Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (1). Las (SC) pueden prepararse por molienda del compuesto sólido de la fórmula (1) en molino de bolas o de gránulos, en un medio apropiado opcionalmente con uno o más agentes dispersantes para producir una
20 suspensión del compuesto en partículas finas. Pueden incluirse uno o más agentes humectantes en la composición y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la velocidad a la cual se sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto de fórmula (1) puede molerse en seco y agregarse al agua, que contiene los agentes descritos anteriormente para
25 producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (1) y un propelente apropiado (por ejemplo, *n*-butano). También puede disolverse un

compuesto de fórmula (1) o puede dispersarse en un medio apropiado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como n-propanol) para proveer composiciones para ser usadas en bombas de rocío accionadas en forma manual, no presurizadas.

- 5 Un compuesto de fórmula (1) puede mezclarse en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición apropiada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

Las suspensiones en cápsulas (CS) pueden prepararse de manera similar a la preparación de las formulaciones de EW pero con una etapa de
10 polimerización adicional de manera de obtener una dispersión acuosa de gotas de aceite, en la cual cada gota de aceite está encapsulada en una cáscara polimérica y contiene un compuesto de fórmula (1) y opcionalmente un portador o diluyente para el mismo. La cáscara polimérica puede producirse mediante una reacción interfacial de policondensación o mediante un procedimiento de coacervación. Las
15 composiciones pueden proveer la liberación controlada de fórmula (1) y puede usarse para el tratamiento de semillas. También puede formularse un compuesto de fórmula (1) en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación del compuesto lenta y controlada.

Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el
20 comportamiento biológico de la composición (por ejemplo mejorar la humectación, la retención o la distribución sobre la superficie; resistencia al aluvio sobre las superficies tratadas; o absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (1)). Dichos aditivos incluyen agentes tensoactivos, aditivos para rocío a base de aceites, por ejemplo ciertos agentes minerales o aceites vegetales naturales (tales
25 como aceite de semilla de soja y de semilla de colza) y mezclas de estos con otros coadyuvantes bio-mejoradores (ingredientes que pueden cooperar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (1)).

Puede formularse también un compuesto de fórmula (1) para ser usado como tratamiento para semillas, por ejemplo, una composición en polvo, que incluye un polvo para el tratamiento en seco de semillas (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento de una suspensión
5 (WS) o una composición líquida que incluye un concentrado fluible (FS), una solución (LS) o una solución en cápsulas (CS). Las preparaciones de las composiciones de DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de, respectivamente, las composiciones de DP, SP, WP, SC y DC descritas anteriormente. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente
10 para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).

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

Los SFAs apropiados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio
15 cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetil amonio), imidazolinas y sales de amina.

Los SFAs aniónicos apropiados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, lauril sulfato de sodio) sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo
20 dodecil bencen sulfonato de sodio, dodecil bencen sulfonato de calcio, sulfonato de butil naftaleno y mezclas de di-isopropil-y tri-isopropil-naftaleno de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter de alcohol, (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido
25 fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y

ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinatos, parafina o sulfonatos de olefina, tauratos lignosulfonatos.

Los SFAs apropiados de tipo anfotérico incluyen betainas, propionatos y glicinatos.

- 5 Los SFAs apropiados de tipo no iónico incluyen los productos de condensación de óxido de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con ácidos grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena
- 10 larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxidos de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxidos de etileno y óxidos de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres de polietilenglicol de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetil amina); y lecitinas.

- 15 Los agentes de suspensión apropiados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio), y arcillas que se hinchan (tales como bentonita o atapulgita).

- Puede aplicarse un compuesto de fórmula (1) mediante cualquier medio conocido de aplicación de compuestos fungicidas. Por ejemplo, puede aplicarse,
- 20 formulada o sin formular, a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, los tallos, las ramas o raíces, a las semillas antes de plantarlas o a otros medios en los cuales crecen las plantas o en los cuales serán plantadas, tal como el suelo que rodea las raíces, el suelo en general, al agua de los campos de arroz o a los sistemas de cultivos hidropónicos), directamente o bien por rocío, o espolvoreo o
- 25 pueden aplicarse por inmersión, aplicados en forma de cremas o formulaciones de pastas, aplicados en forma de un vapor o aplicados a través de la distribución o incorporación de la composición (tal como la composición granular o una

composición cargada en una bolsa soluble en agua), en la tierra o en un ambiente acuoso.

Un compuesto de fórmula (1) puede inyectarse también, en plantas o puede rociarse sobre la vegetación usando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen o bien puede aplicarse por sistema de irrigación por tierra o aire.

Las composiciones para ser usadas como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas se proveen en general en forma de un concentrado que contiene una proporción elevada del ingrediente activo, donde el concentrado se agrega al agua antes del uso. Estos concentrados, que pueden incluirse DCs, SCs, ECs, EWs, MEs SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, deben soportar a menudo almacenamiento por períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, deben ser aptos para ser agregados a agua, para formar preparaciones acuosas que deben permanecer homogéneas por un tiempo suficiente para permitir que puedan ser aplicadas mediante equipos convencionales. Dichas preparaciones acuosas pueden contener varias cantidades de un compuesto de fórmula (1) (por ejemplo, 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el cual se usarán.

Un compuesto de fórmula (1) puede usarse en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulación apropiados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen convenientemente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (1).

La invención provee además una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (1).

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos que tienen actividad biológica, por ejemplo, micronutrientes o compuestos que tienen actividad fungicida similar o complementaria o que poseen actividad

reguladora del crecimiento de las plantas, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

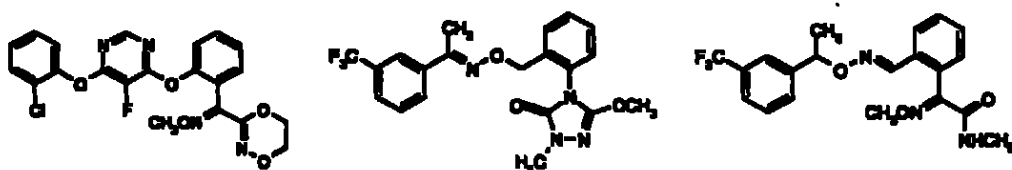
Mediante la inclusión de otro fungicida, la composición resultante puede tener un espectro de actividad más amplio o mayor nivel de actividad intrínseca
5 que los compuestos de fórmula (1) solos. Además el otro fungicida puede tener un efecto sinérgico sobre la actividad fungicida del compuesto de fórmula (1).

El compuesto de fórmula (1) puede ser el único ingrediente activo de la composición o bien puede mezclarse con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, un fungicida, un sinérgico, un herbicida o un
10 regulador del crecimiento de plantas cuando es apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proveer una composición que tiene un espectro más amplio de actividad o una persistencia incrementada en un lugar; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la rapidez del efecto o superando la repelencia) del compuesto de fórmula (1); o puede ayudar a superar
15 o evitar el desarrollo de resistencia a los componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad deseada para la composición.

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*-metilol, alanicarb, aldimorf, anilazina,
20 azaconazol, azafenidina, azoxiestrobina, benalaxil, benomil, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, blastacidina S, boscalid (nuevo nombre para nicobifen), bromuconazol, bupirimato, captafol, captan, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamid, carvona, CGA 41396, CGA 41397, quinometionato, clorbenztiazona, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon,
25 compuestos que contienen cobre como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre y mezcla Bordeaux, ciamidazosulfamida, ciazofamid (IKF-916), ciflufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, dióxido de disulfuro de

di-2-piridilo, diclofluanid, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb,
 difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de O,O-di-iso-pro-
 pil-S-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetirimol, dimetomorf, dimoxiestrobina,
 diniconazol, dinocap, di-tianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf,
 5 dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etirimol, (Z)-N-bencil-
 N([metil(metil-tioetiliden-aminooxi-carbonil)-amino]tio)-β-alaninato, etridiazol,
 famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid,
 fenoxanil (AC 382042), fenciclonil, fen-propidin, fenpropimorf, acetato de fentina,
 hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf,
 10 fluoroimida, fluoxaestrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil,
 flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina,
 hexaconazol, hidroxiiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina,
 triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb,
 carbamato de isopropanil butilo, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo,
 15 LY186054, LY211795, LY 248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim,
 mepronil, metalaxilo, metalaxilo M, metconazol, metiram, metiram-zinc,
 metominoestrobina, metrafenona, MON65500 (N-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililitiofen-
 3-carboxamida), miclobutanil, NTN0301, neoasozin, dimetilditiocarbamato de
 níquel, nitrotal-isopropil, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio,
 20 orisaestrobina, oxadixilo, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina,
 pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazina, ácidos fosforosos,
 ftalida, picoxietrobina, polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona,
 propamocarb, clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, ácido
 propiónico, proquinazid, protioconazol, piracloestrobina, pirazofos, pirifenox,
 25 pirimetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario,
 quinometionato, quinoxifen, quintoceno, siltiofam (MON 65500), S-imazalil,
 simeconazol, sipconazol, pentaclorofenato de sodio, estreptomycin, azufre,

tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifiuzamida, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxiestrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina
 5 A, vapam, vinclozolin, XRD-563, zineb, ziram, zoxamida y compuestos de la fórmula:



Los compuestos de la fórmula (1) pueden mezclarse con tierra, turba u
 10 otros medios enraizadores para la protección de las plantas contra las enfermedades fungales transportadas por las semillas, transportadas por la tierra o foliares.

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

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes en los cuales se usan las siguientes abreviaturas:

ml = mililitros

g = gramos

THF = tetrahidrofurano

M⁺ = masa iónica

s = singlete

d = doblete

bs = singlete ancho

t = triplete

q = cuarteto

m = multiplete

ppm = partes por millón

M = molar

dec. = descomposición

p.f = punto de fusión (sin corregir)

p. eb. = punto de ebullición

DMSO = sulfóxido de dimetilo

DMF = *N, N*-dimetilformamida

HOBT = 1-hidroxibenzotriazol

EDC = clorhidrato de 1-etil-3-*N, N*-dimetilamino propilcarbodiimida

HOAT = 7-aza-1-hidroxibenzotriazol

RMN = resonancia magnética nuclear

HPLC = cromatografía líquida de alto rendimiento

TLC = cromatografía de capa delgada

glc = cromatografía de gas-líquido

EJEMPLO 1

- 5 Este ejemplo ilustra la preparación de 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 16)

Etapas 1: Preparación de 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo

- 10 A una solución agitada de 2-metiltioacetato de etilo (40,2 g) en tetracloruro de carbono (250 ml) a 15°C se le agregó en porciones *N*-bromosuccinimida (NBS, 54 g) manteniendo la temperatura de la reacción por debajo de 20°C durante la adición. La mezcla se agitó durante 5 horas, luego se agregó más NBS (10 g) en porciones y la reacción se agitó durante 18 horas más. La mezcla se lavó con carbonato de sodio acuoso, luego con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y el solvente se evaporó bajo presión reducida para

proporcionar (56 g) de un líquido color naranja que contenía 10% de 2-metiltioacetato de etilo sin reaccionar. El producto se usó en la etapa siguiente sin purificación adicional. Se obtuvo una muestra analítica de 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo por destilación al vacío, p.eb. 54-56°C a 0,1 mmHg.

5 ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,30 (3H,s); 2,34 (3H,s); 4,26 (2H,q); 5,39 (1H,s).

Etapas 2: Preparación de 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo

A una suspensión agitada de hidruro de sodio (6,6 g, dispersión al 80% en aceite mineral) en *N,N*-dimetilformamida seca (25 ml) bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, se le agregó una solución de 2-hidroxidibenzofurano
10 (36,8 g) en *N,N*-dimetilformamida (150 ml) durante 40 minutos. La mezcla se agitó durante 3,25 horas y luego se agregó por goteo en el término de 20 minutos, 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo (54,2 g, 90% de pureza) en *N,N*-dimetilformamida (50 ml) y durante este tiempo se dejó subir la temperatura de reacción hasta 47°C. Al completar la adición, la mezcla se agitó durante 21,5 horas, se vertió en agua y
15 se extrajo con éter dietílico (tres veces). Los extractos se combinaron, se lavaron con hidróxido de sodio acuoso diluido (dos veces), agua (tres veces), luego se secaron sobre sulfato de magnesio y se evaporaron bajo presión reducida. El residuo se fraccionó por cromatografía (sílice; éter dietílico:hexano, 1:2 a 1:1 en volumen) para proporcionar un aceite de color naranja, 33g, que contenía el
20 producto requerido, el cual se usó en la etapa siguiente sin purificación adicional. Una muestra del aceite se purificó adicionalmente por cromatografía para proporcionar una muestra analítica.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,34-1,38 (3H,t); 2,26 (3H,s); 4,30-4,38 (2H,m); 5,64 (1H,s) 7,16-7,20 (1H,dd); 7,32-7,36 (1H,dd); 7,44-7,60 (4H,m); 7,92-7,94 (1H,d).

25 En un procedimiento similar, se hizo reaccionar 7-cloro-2-hidroxidibenzofurano con 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar 2-(7-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo.

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm 1,35-1,39 (3H,t); 2,26 (3H,s); 4,32-4,38 (2H,m); 5,64 (1H,s); 7,20-7,24 (1H,dd); 7,40-7,54 (4H,m); 7,87 (1H,d).

En un procedimiento similar se hizo reaccionar 2-hidroxidibenzotiofeno con 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar 2-(dibenzotienil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo.

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,35-1,39 (3H,t); 2,26 (3H,s); 4,32-4,38 (2H,m); 5,72 (1H,s); 7,20-7,24 (1H,dd); 7,44-7,48 (3H,m); 7,78-7,80 (1H,m); 7,82-7,86 (1H,m); 8,08-8,12 (1H,m).

Etapas 3: Preparación de ácido 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacético

10 A una solución agitada de 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo (15,8 g) en tetrahidrofurano (250 ml) a temperatura ambiente se le agregó una solución de hidróxido de sodio (2,5 g) en agua (25ml). La mezcla se agitó durante dos horas y se evaporó bajo presión reducida para eliminar el tetrahidrofurano. El residuo se diluyó con agua, se lavó con éter dietílico (2 veces) y la fase acuosa se
15 acidificó con ácido clorhídrico concentrado y luego se extrajo con acetato de etilo (tres veces). Los extractos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron bajo presión reducida para proporcionar un sólido amarillo, el cual se lavó con un pequeño volumen de diclorometano y se filtró para proporcionar ácido 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-
20 metiltioacético 5,90 g en forma de un sólido color crema, p.f. 130-132°C.

^1H RMN ($\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 2,16 (3H,s); 6,02 (1H,s); 7,22-7,26 (1H,dd); 7,38-7,42 (1H,dd); 7,50-7,54 (1H,dd); 7,64-7,70; (2H,m); 7,90 (1H,m); 8,10-8,14 (1H,d).

En un procedimiento similar, se hidrolizó 2-(7-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar ácido 2-(7-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-
25 metiltioacético en forma de una goma de color amarillo pálido.

En un procedimiento similar, se hidrolizó 2-(dibenzotienil-2-oxi)-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar ácido 2-(dibenzotienil-2-oxi)-2-metiltioacético.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 2,28 (3H,s); 5,79(1H,s); 7,11-7,15 (1H,dd); 7,44-7,48 (3H,m); 7,79-7,81 (1H,m); 7,89-7,97 (1H,m); 8,10-8,12 (1H,m).

Etapas 4

Se agregó trietilamina (4,17 ml) a una solución agitada de clorhidrato de 4-amino-4-metil-pent-2-ina (1,95 g) en DMF (65 ml) lo cual proporcionó una suspensión blanca. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos, y luego se agregaron clorhidrato de 7-aza-1-hidroxi-benzotriazol (HOAT, 2,08 g) y *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etil carbodiimida (EDC, 2,94 g) y ácido 2-(dibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacético en *N,N*-dimetilformamida (10 ml). La suspensión amarilla se agitó a temperatura ambiente durante 2,5 horas y luego se almacenó durante 18 horas. Se vertió la mezcla en agua, se extrajo con éter dietílico (tres veces) y se combinaron los extractos, se lavaron con carbonato de hidrógeno de sodio acuoso saturado, agua (dos veces) se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron bajo presión reducida. Se lavó el sólido residual con hexano, y se filtró para proporcionar el producto requerido, 4,40 g en forma de un sólido de color crema, p.f 119-120°C.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,70-1,72 (6H, 2xs); 1,84 (3H,s); 2,22 (3H,s); 5,54 (1H,s) 6,84 (1H,s); 7,14-7,18 (1H,dd); 7,34-7,38 (1H,dd); 7,46-7,50 (1H,dd); 7,52-7,60 (3H,m); 7,90-7,94 (1H,d).

En un procedimiento similar, se condensó ácido 2-(8-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltioacético con 4-amino-4-metil-pent-2-ina para proporcionar 2-(8-clorodibenzofuranil-2-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 18), goma amarilla.

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,70-1,72 (6H, 2xs); 1,83 (3H,s); 2,21 (3H,s); 5,52 (1H,s)
6,82 (1H,s); 7,17-7,21 (1H,dd); 7,42-7,54 (4H,m); 7,89 (1H,d).

En un procedimiento similar, se condensó ácido 2-(dibenzotienil-2-oxi)-2-
metiltioacético con 4-amino-4-metil-pent-2-ina para proporcionar 2-(dibenzotienil-
5 2-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla
20), goma amarilla.

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,70-1,72 (6H, 2xs); 1,83 (3H,s); 2,21 (3H,s); 5,59 (1H,s)
6,82 (1H,s); 7,17-7,19 (1H,dd); 7,44-7,50 (3H,m); 7,78 (1H,m); 7,84-7,81 (1H,m);
8,10-8,12 (1H,m).

10 Los compuestos siguientes se caracterizaron mediante los siguientes datos
de RMN.

Compuesto No. 1 de la Tabla 16: goma, ^1H RMN (CH_3CN) δ ppm: 2,56 (1H,s);
5,62 (1H,s) 7,08 (1H,s); 7,20 (1H,dd); 7,35 (1H,dd); 7,48 (1H,dd); 7,56 (2H,m);
7,70 (1H,s); 7,98 (1H,d).

15 Compuesto No. 5 de la Tabla 16: goma, ^1H RMN (CH_3CN) δ ppm: 5,60 (1H,s) 6,88
(1H,s); 7,20 (1H,dd); 7,35 (1H,dd); 7,48 (1H,dd); 7,56 (2H,m); 7,70 (1H,s); 7,98
(1H,d).

Compuesto No. 7 de la Tabla 16: sólido, ^1H RMN (CH_3CN) δ ppm: 3,25 (3H,s);
4,01 (2H,s); 5,62 (1H,s) 7,06 (1H,s); 7,22 (1H,dd); 7,36 (1H,dd); 7,48 (1H,dd); 7,56
20 (2H,m); 7,70 (1H,s); 7,99 (1H,d).

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de 2-(indanil-5-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-
metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 2)

25 Etapas 1: Preparación de 2-cloro-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il)acetamida

Etapas

Se agregó trietilamina (1,84 ml) a una solución agitada de clorhidrato de 4-amino-4-metil-pent-2-ina (1,278 g) en DMF (5ml) a temperatura ambiente, lo cual proporcionó una suspensión blanca. Se disolvió ácido metiltioacético (1,0 g) en DMF (5 ml) y luego se agregó a la amina seguido de HOBt (1,27 g) y finalmente EDC (1,806 g). La suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas y se almacenó durante la noche. Se agregó agua y la fase acuosa se extrajo con éter dietílico. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron sucesivamente con agua y se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron bajo presión reducida para proporcionar 2-(metiltio)-N-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida en forma de un sólido de color naranja amarillento (1,9 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,63 (6H,s); 1,82 (3H,s); 2,13 (3H,s); 3,14 (2H,s); 6,95 (1H,s).

Etapas

El producto de la Etapa 1 (0,824 g) se disolvió en tetracloruro de carbono (15 ml) con calentamiento. La solución se enfrió a 0°C , y se agregó lentamente N-clorosuccinimida (NCS, 0,653 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se filtró para eliminar la succinimida y el líquido resultante se evaporó para proporcionar 2-(cloro)-2-(metiltio)-N-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida en forma de un aceite claro, (1,4 g), que se usó sin purificación adicional.

^1H RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,64 (6H,s); 1,82 (3H,s); 2,29 (3H,s); 5,32 (1H,s); 6,57 (1H,s).

Etapas

A una solución agitada de 5-indanol (0,9 mM) en 1,4-dioxano seco (3ml) se le agregó hidruro de sodio (1,0 mM, dispersión al 60% en aceite mineral) y la mezcla se agitó durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Se agregó una

solución de 2-(cloro)-2-(metiltio)-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (0,68 mM) en 1,4-dioxano (2 ml) y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas y luego se evaporó bajo presión reducida. El residuo se trató con agua y se extrajo con cloroformo. Los extractos se combinaron, se lavaron con agua, se
5 secaron sobre sulfato de magnesio, se evaporaron bajo presión reducida y se fraccionaron por cromatografía (sílice; hexano: acetato de etilo, 4:1 a 1:1) para proporcionar 2-(indanil-5-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida en forma de un aceite viscoso.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,68 (6H,2xs);1,82 (3H,s);2,09 (2H,m);2,16 (3H,s); 2,88
10 (4H,m); 5,43 (1H,s); 6,79 (2H,m); 6,89 (1H, bs); 7,16 (1H,d).

En un procedimiento similar, se hizo reaccionar 3,4-metilendioxifenol con 2-(cloro)-2-(metiltio)-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida para proporcionar 2-(3,4-metilendioxifenoxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 3).

15 ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,68 (6H,2xs);1,82 (3H,s); 2,16 (3H,s); 2,88 (4H,m); 5,33 (1H,s); 5,96 (2H,m); 6,46 (1H,d); 6,60 (1H,d); 6,73 (1H, bs); 6,74 (1H,d).

En un procedimiento similar, se hizo reaccionar 3-fenoxifenol con 2-cloro-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida para proporcionar 2-(3-fenoxifenoxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 1).

20 ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,66 (3H,s); 1,67 (3H,s); 1,81 (3H,s); 2,15 (3H,s); 5,44 (1H,s); 6,70 (4H,m); 7,04 (2H,d); 7,14 (1H,t); 7,27 (2H,t); 7,36 (2H,t).

En un procedimiento similar, se hizo reaccionar 5-hidroxi-1,3-benzoxatiol-2-ona con 2-cloro-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida para proporcionar 5-(2-oxo-1,3-benzoxatiolil)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto
25 No. 4 de la Tabla 7).

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,69 (6H,2xs);1,83 (3H,s); 2,17 (3H,s); 5,46 (1H,s); 6,65 (1H,bs); 6,95 (1H,dd); 7,03 (1H, d); 7,35 (1H,d).

EJEMPLO 3

Este Ejemplo ilustra la preparación de 2-(3-fenilquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 22)

5 **Etapas 1: Preparación de 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida**

Etapas 1

En un procedimiento similar al de la Etapa 2 del Ejemplo 1, se hizo reaccionar 3-bromo-6-hidroxiquinolina (preparación descrita en *Liebigs Ann Chem*
10 (1966), 98-106) con 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltioacetato de etilo en forma de una goma de color amarillo pálido.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,34 (3H,t); 2,24 (3H,s); 4,30-4,38 (2H,m); 5,70 (1H,s); 7,14 (1H,m); 7,48-7,52 (1H,dd); 8,02 (1H,d); 8,22 (1H,s); 8,80 (1H,s).

15 **Etapas 2**

En un procedimiento similar al de la Etapa 3 del Ejemplo 1, se hidrolizó 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltioacetato de etilo a ácido 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltioacético, sólido incoloro, p.f. 166-167°C.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 2,26 (3H,s); 5,76 (1H,s); 7,20 (1H,m); 7,50-7,54 (1H,dd);
20 8,01 (1H,d); 8,28 (1H,s); 8,78 (1H,s).

Etapas 3

En un procedimiento similar a la Etapa 4 del Ejemplo 1, se condensó ácido 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltioacético con 4-amino-4-metilpen-2-ina para proporcionar 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida en forma de un sólido incoloro. p.f. 135-137°C.
25

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,70 (3H,s); 1,71 (3H,s); 1,83 (3H,s); 2,22 (3H,s); 5,62 (1H,s); 6,72 (1H,s); 7,18 (1H,d); 7,47 (1H,dd); 8,05 (1H,d); 8,24 (1H,d); 8,82 (1H,m).

Etapas 2

- 5 Una mezcla de 2-(3-bromoquinolinil-6-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (0,200 g), *tris*-(dibencilidenacetona) di-paladio (0) (0,007 g), ácido fenilborónico (0,060 g), tetrafluorborato de tri-ter-butilfosfina (0,006 g), fluoruro de cesio (0,245 g) en 1,4-dioxano desoxigenado (10ml) se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se filtró a
- 10 través de kieselguhr, luego se filtrado se diluyó con agua, se extrajo con acetato de etilo y la fase orgánica se separó, se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó bajo presión reducida para proporcionar una goma. La goma se fraccionó por cromatografía (sílice; hexano: acetato de etilo) para proporcionar el producto requerido, 0,028 g en forma de una goma incolora.
- 15 ¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,69 (3H,s); 1,70 (3H,s); 1,82 (3H,s); 2,22 (3H,s); 5,66 (1H,s); 6,79 (1H,s); 7,33 (1H,d); 7,42-7,48 (2H,m); 7,53 (1H,t); 7,70 (2H,d); 8,11 (1H,d); 8,23 (1H,d); 9,09 (1H,d).

EJEMPLO 4

- 20 Este ejemplo ilustra la preparación de 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltio-*N*-(2-metilpent-3-in-2-il) acetamida (Compuesto No. 4 de la Tabla 24)

Etapas: 1 Preparación de 2-benciloxinaft-7-ol

- 25 Una solución de 2,7-dihidroxinaftileno (4,8 g) en acetona (50 ml) que contenía carbonato de potasio anhidro (4,08 g) y bromuro de bencilo (5,13 g) se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió a temperatura ambiente y luego se almacenó durante 18 horas, la mezcla se filtró y el filtrado se evaporó bajo presión reducida para proporcionar un sólido de color verde pálido que se fraccionó por

cromatografía (sílice; hexano/acetato de etilo 95:5 a 1:1 en volumen) para proporcionar 2-benciloxinaft-7-ol, 1,63 g, en forma de un sólido de color crema, p.f. 152-154°C.

Etapas 2: Preparación de 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltioacetato de etilo

5 En un procedimiento similar al Ejemplo 1, etapa 2, se hizo reaccionar 2-benciloxinaft-7-ol se hizo reaccionar con 2-bromo-2-metiltioacetato de etilo para proporcionar 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltioacetato de etilo en forma de un aceite de color rosa pálido.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,34 (3H,t); 2,24 (3H,s); 4,34 (2H,m); 5,18(1H,s);
10 5,70(1H,s); 7,10-7,14 (3H,m); 7,18 (1H,m); 7,35 (1H,d); 7,42 (2H,t); 7,46 (2H,m); 7,70(2H,t).

Etapas 3: Preparación de ácido 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltioacético

 En un procedimiento similar al del Ejemplo 1, etapa 3, se hidrolizó, 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltioacetato de etilo a ácido 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-
15 metiltioacético en forma de una goma de color amarillo.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 2,28 (3H,s); 5,18 (2H,s); 5,78 (1H,s); 7,10-7,16 (3H,m); 7,22 (1H,d); 7,35 (1H,d); 7,46 (2H,t); 7,49 (2H,d); 7,74 (2H,t).

 En un procedimiento similar al Ejemplo 1, Etapa 4, se condensó ácido 2-(2-benciloxinaftil-7-oxi)-2-metiltioacético con clorhidrato de 4-amino-4-metil-pent-2-
20 ina para proporcionar el producto requerido en forma de una goma de color verde.

¹H RMN (CDCl₃) δ ppm: 1,68 (3H,s); 1,70 (3H,s); 2,20 (3H,s); 5,16 (2H,s); 5,60 (1H,s); 6,78 (1H,bs); 7,06-7,10 (1H,dd); 7,13 (2H,m); 7,20 (1H,d); 7,35 (1H,d); 7,42 (2H,t); 7,48 (2H,d); 7,72 (2H,t).

25 **EJEMPLO 5**

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

Los compuestos se ensayaron en un ensayo de disco de hoja, con los métodos que se describen a continuación. Los compuestos de ensayo se disolvieron en DMSO y se diluyeron en agua hasta 200 ppm. En el caso del ensayo sobre *Pythium ultimum*, se disolvieron en DMSO y se diluyeron en agua hasta 20 ppm.

Erysiphe graminis f.sp. hordei (mildíu pulverulento de la cebada). Se colocaron segmentos de hoja de cebada sobre ágar en una placa de 24 receptáculos, y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejar que se secaran completamente, durante entre 12 y 24 horas, los discos de hoja fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Erysiphe graminis f.sp. tritici (mildíu pulverulento del trigo): se colocaron segmentos de hoja de trigo sobre ágar en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Puccinia recondita f.sp. tritici (roya marrón del trigo): se colocaron segmentos de hoja de trigo sobre ágar en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 9 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Septoria nodorum (mancha de la gluma el trigo): Se colocaron segmentos de hoja de trigo sobre ágar en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una
5 suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Pyrenophora teres (mancha neta de la cebada): Se colocaron segmentos de hoja de cebada sobre ágar, en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una
10 solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Pyricularia oryzae (añublo del arroz): Se colocaron segmentos de hojas de arroz sobre ágar, en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre
15 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad
20 de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Botrytis cinerea (moho gris): Se colocaron discos de hojas de habichuelas sobre ágar, en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre
25 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad

de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Phytophthora infestans (tizón tardío de la papa o el tomate). Discos de hoja de tomate se colocaron sobre ágar de agua en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 4 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

10 *Plasmopara viticola* (mildiú pubescente de la vid): Discos de hoja de vides fueron colocadas sobre ágar en una placa de 24 receptáculos y se rociaron con una solución del compuesto de ensayo. Después de dejarlos secar completamente durante entre 12 y 24 horas, los discos de hojas fueron inoculados con una suspensión de esporas del hongo. Después de una incubación apropiada, se verificó la actividad de un compuesto durante 7 días después de la inoculación como actividad fungicida preventiva.

Pythium ultimum (Pudrición por hongo): Fragmentos micelliales de los hongos, preparados a partir de un cultivo líquido fresco, se mezclaron en caldo de dextrosa de papa. Se diluyó una suspensión del compuesto de ensayo en sulfóxido de dimetilo con agua a 20 ppm, y luego se colocó dentro de una placa microtituladora de 96 receptáculos y se agregó el caldo nutriente que contenía las esporas de hongos. La placa de ensayo se incubó a 24°C y la inhibición de crecimiento se determinó fotométricamente después de 48 horas.

Los compuestos siguientes (número de compuesto primero, seguido del número de tabla entre paréntesis) proporcionaron un control de por lo menos el 60 % de la siguiente infección fungal a 200 ppm:

Plasmopara viticola, compuestos 4 (2), 4 (7), 1 (10), 4 (10), 4 (12), 4 (13), 1 (21), 4 (21), 4 (24A), 4 (24B).

Phytophthora infestans, compuestos 4 (2), 4 (7), 1 (10), 4 (10), 4 (12), 4 (13), 4 (21), 4 (24A), 4 (24B).

5 *Erysiphe graminis f.sp. tritici*, compuestos 4 (12), 1 (16), 4 (16), 7 (16).

Pyricularia oryzae, compuestos 4 (16);

Botrytis cinerea, compuestos 4 (1), 4 (3), 4 (16), 4 (19), 7(19), 8(19), 4 (20), 5(16), 4 (12), 4 (13).

Erysiphe graminis f.sp. hordei, compuestos 1 (16), 4 (16), 7(19), 4 (20), 4 (21), 5
10 (16), 7 (16);

Puccinia recondita f.sp. tritici, compuestos 1 (16);

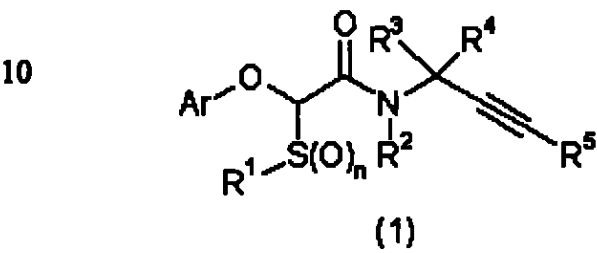
Septoria nodorum, compuestos 1 (16), 4 (16), 4 (22), 7 (16);

Los compuestos siguientes (número de compuesto primero, seguido del
número de tabla entre paréntesis) proporcionaron por lo menos 60% de control de
15 la siguiente infección fungal a 20 ppm.

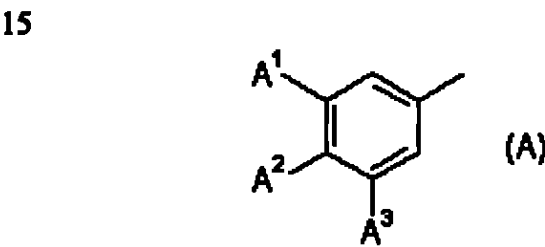
Pythium ultimum, compuestos 4 (2), 4 (3), 4 (7), 7 (16), 1 (10), 4 (10), 4 (13), 4 (24A), 4 (24B).

REIVINDICACIONES

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



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

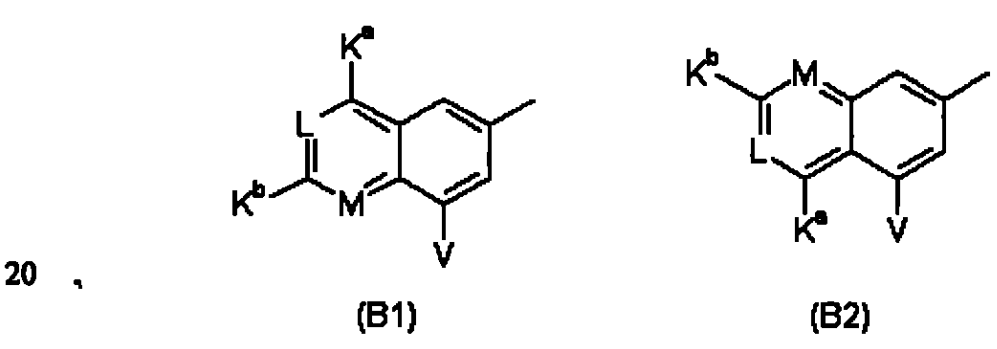


20 donde A¹ es arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆, arilalcoxi C₁₋₆, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆ o heteroarilalcoxi C₁₋₆ en el cual la porción arilo o heteroarilo está opcionalmente sustituida con uno, dos o tres sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, hidroxí, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y alquiltio C₁₋₄,
25 y A² y A³ son independientemente H, halo, ciano, nitro, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆-alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₆, haloalquenilo C₂₋₆,

- alquinilo C₂₋₆, haloalquinilo C₂₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, alquenilo C₂₋₆, haloalquenilo C₂₋₆, alquinilo C₂₋₆, haloalquinilo C₂₋₆, arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆ o arilalcoxi C₁₋₆, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆ o heteroarilalcoxi C₁₋₆, -SF₅, -S(O)_palquilo C₁₋₄ donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo
- 5 está opcionalmente substituido con halo, -OSO₂ alquilo C₁₋₄, donde el grupo alquilo está opcionalmente substituido con halo, -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q o -NR^pSO₂R^q donde R^o es alquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido con halógeno y R^p y R^q son independientemente H o alquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido con halógeno o,
- 10 en el caso de -CONR^pR^q o -SO₂NR^pR^q, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo precedentes están opcionalmente substituidos; o
- 15 A¹ y A² forman un anillo saturado o insaturado de 5 miembros o un anillo saturado de 6, 7 u 8 miembros que está opcionalmente substituido con halo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, oxo, tioxo, arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆, arilalcoxi C₁₋₆, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆ o heteroarilalcoxi C₁₋₆, donde si el anillo es un anillo saturado de 5 miembros, opcionalmente uno o dos de los
- 20 átomos de carbono se reemplazan con un átomo de O o S, o si el anillo es un anillo insaturado de 5 miembros, opcionalmente un átomo de carbono se reemplaza con un átomo de O o S y el anillo de 5 miembros insaturado se fusiona opcionalmente con un anillo benceno o piridina, que puede estar opcionalmente substituido con halo o alquilo C₁₋₄, o
- 25 el anillo es un anillo insaturado de 6, 7 u 8 miembros, y A³ es H, halo, ciano, nitro, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, cicloalquilC₃₋₆ alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₆, haloalquenilo C₂₋₆, alquinilo C₂₋₆,

haloalquinilo C₂₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, alqueniloxi C₂₋₆, haloalqueniloxi C₂₋₆,
alquiniloxi C₂₋₆, haloalquiniloxi C₂₋₆, arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆, arilalcoxi C₁₋₆,
heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆, heteroarilalcoxi C₁₋₆, -SF₅, -S(O)_p
alquilo C₁₋₄ donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo está opcionalmente sustituido
5 con halo, -OSO₂ alquilo C₁₋₄, donde el grupo alquilo está opcionalmente
sustituido con halo, -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q,
-NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q o -NR^pSO₂R^o donde R^o es alquilo C₁₋₄ opcionalmente
sustituido con halógeno y R^p y R^q son independientemente H o alquilo C₁₋₄
opcionalmente sustituidos con halógeno o, en el caso de -CONR^pR^q o -SO₂N^pR^q,
10 pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo
átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y
opcionalmente un solo átomo de oxígeno, donde cualquiera de los grupos o
porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo están
opcionalmente sustituidas; o

15 Ar es un grupo de la fórmula (B1) o (B2):



en las cuales L y M son ambos CQ o L es N o N-óxido y M es CQ, o L es CQ y M
es N o N-óxido;

K^a y K^b son independientemente H o F;

25 V es H, halo, ciano, nitro, alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con halo o alcoxi
C₁₋₄, cicloalquilo C₃₋₆ opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C₁₋₄,
cicloalquilC₃₋₆-alquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C₁₋₄,

alquenilo C₂₋₄ opcionalmente sustituido con halo, alquinilo C₂₋₄ opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C₁₋₆ opcionalmente sustituido con halo o alcoxi C₁₋₄, alqueniloxi C₂₋₄ opcionalmente sustituido con halo, alquiniloxi C₂₋₄ opcionalmente sustituido con halo, arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆, arilalcoxi C₁₋₆, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆, heteroarilalcoxi C₁₋₆, -SF₅, -S(O)_p alquilo C₁₋₄ donde p es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo, -OSO₂ alquilo C₁₋₄ donde el grupo alquilo está opcionalmente sustituido con halo, -CONR^pR^q, -COR^p, -CO₂R^p, -CR^p=NR^q, -NR^pR^q, -NR^pCOR^q, -NR^pCO₂R^q, -SO₂NR^pR^q o -NR^pSO₂R^q donde R^q es alquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido con halógeno y R^p y R^q son independientemente H o alquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido con halógeno o, en el caso de -CONR^pR^q o -SO₂NR^pR^q, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo están opcionalmente sustituidos;

Q es arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₆, arilalcoxi C₁₋₆, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₆ o heteroarilalcoxi C₁₋₆, en el cual la porción arilo o heteroarilo está opcionalmente sustituida con uno, dos o tres sustituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ y alquiltio C₁₋₄;

R¹ es alquilo C₁₋₄, haloalquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₄;

R² es H, alquilo C₁₋₄, alcoximetilo C₁₋₄ o benciloximetilo donde el anillo fenilo de la porción bencilo está opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos alcoxi C₁₋₄;

R³ y R⁴ son independientemente H, alquilo C₁₋₆, alquenilo C₂₋₆ o alquinilo C₂₋₆ opcionalmente sustituidos con halo, alcoxi C₁₋₄, ciano o -S(O)_m alquilo C₁₋₄ donde

187
151

m es 0, 1 o 2 y el grupo alquilo C₁₋₄ está opcionalmente substituido con halo con la condición de que ambos no representen H, o

R³ y R⁴ se unen con el átomo de carbono al cual están adheridos para formar un anillo carbocíclico de a 3 o 4 miembros, que contiene opcionalmente un átomo de O, S o N y están opcionalmente substituidos con halo, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ o ciano;

R⁵ es H, alquilo C₁₋₈, cicloalquilo C₃₋₈ o cicloalquilC₃₋₈-alquilo C₁₋₄ en el cual el grupo alquilo o cicloalquilo está opcionalmente substituido con halo, hidroxí, alcoxi C₁₋₈, alcoxi C₁₋₃—alcoxi C₁₋₃, ciano, alquilcarbonilo C₁₋₄, alcoxycarbonilo C₁₋₄, arilcarbonilo, heteroarilcarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₄, aminocarboniloxi o mono- o di-alquil C₁₋₄-aminocarboniloxi, trialquilsililoxi C₁₋₄, -S(O)_r alquilo C₁₋₈ donde r es 0, 1 o 2, o

R⁵ es arilo opcionalmente substituido, arilalquilo C₁₋₄, opcionalmente substituido, ariloxialquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido, arilalcoxiC₁₋₄alquiloC₁₋₄ opcionalmente substituido, heteroarilo opcionalmente substituido, heteroarilalquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido, heteroariloxialquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido o heteroarilalcoxi C₁₋₄ alquilo C₁₋₄ opcionalmente substituido,

donde los anillos o porciones arilo y heteroarilo opcionalmente substituidos de los valores R₅ están opcionalmente substituidos con uno, dos o tres substituyentes independientemente seleccionados de halo, ciano, nitro, alquilo C₁₋₈, haloalquilo C₁₋₈, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquilC₃₋₈-alquilo C₁₋₄, alqueno C₂₋₈, haloalqueno C₂₋₈, alquinilo C₂₋₈, haloalquinilo C₂₋₈, alcoxi C₁₋₈, haloalcoxi C₁₋₈, alquenoiloxi C₂₋₈, haloalquenoiloxi C₂₋₈, alquinoiloxi C₂₋₈, haloalquinoiloxi C₂₋₈, arilo, ariloxi, arilalquilo C₁₋₈, arilalcoxi C₁₋₈, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo C₁₋₈, heteroarilalcoxi C₁₋₈, -SF₅, -S(O)_r alquilo C₁₋₄, donde r es 0, 1 o 2 y el alquilo está opcionalmente substituido con halo, -OSO₂ alquilo C₁₋₄, donde el grupo alquilo está opcionalmente substituido con halo, -CONR^aRⁱ, -COR^a, -CO₂R^a, -CR^a=NRⁱ,

-NR^aR^t, -NR^aCOR^t, -NR^aCO₂R^t, -SO₂NR^aR^t o -NR^aSO₂R^t donde R^t es alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido con halógeno y R^a y R^t son independientemente H o alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituidos con halógeno, o, en el caso de -CONR^aR^t o -SO₂NR^aR^t, pueden unirse para formar un anillo de 5 o 6 miembros que contiene un solo átomo de nitrógeno, un solo átomo de azufre, átomos de carbono saturados y opcionalmente un solo átomo de oxígeno; donde cualquiera de los grupos o porciones alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo anteriores están opcionalmente sustituidos; y n es 0, 1 o 2.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es un grupo de fórmula (A) y A¹ es ariloxi o heteroariloxi.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es un grupo de fórmula (A) y A¹ es ariloxi.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es 3-fenoxifenilo.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es dibenzofuran-2-ilo opcionalmente sustituido con halo o alquilo C₁₋₄.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es benzofuranilo o benzotiofenilo.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es un grupo de fórmula (B1) o (B2), M es N, y L es CQ, L es N y M es CQ, o L y M ambos son CQ; V es H; K^a y K^b son H; y Q es arilo o arilalcoxi C₁₋₄.

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es 3-fenilquinolin-6-ilo.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R¹ es metilo.

10. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R² es H.

11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R^3 y R^4 son ambos metilo.

12. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R^5 es H, metilo o metoximetilo.

5 13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual R^5 es H o metilo.

14. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual Ar es benzofuran-5-ilo, benzotiofen-5-ilo, benzofuran-6-ilo o benzotiofen-6-ilo, R^1 , R^3 y R^4 son metilo, R^2 es H, R^5 es H o metilo y n es 0.

10 15. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, tal como se ha descrito aquí.

16. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual n es 0, que comprende (a) hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (4) con un agente halogenante, (b) hacer reaccionar el
15 compuesto resultante de la fórmula (5) en presencia de una base con un compuesto Ar-OH, donde R es tal como se ha definido en la reivindicación 1, para proporcionar el compuesto de la fórmula (6), (c) convertir este compuesto en presencia de una base al ácido correspondiente de la fórmula (7) y (d) hacer reaccionar este ácido con una amina de la fórmula (8).

20 17. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual n es 1 o 2, que comprende (a) hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (4) con un agente halogenante, (b) hacer reaccionar el compuesto resultante de la fórmula (5) en presencia de una base con un compuesto Ar-OH, donde R es tal como se ha definido en la reivindicación 1, para
25 proporcionar el compuesto de la fórmula (6), (c) tratar este compuesto con agente oxidante para obtener los compuestos de la fórmula (9) o (10), (d) convertir este compuesto en presencia de una base al ácido correspondiente de la fórmula (11)

o (12) y (d) hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (11) o (12) con una amina de la fórmula (8).

18. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual n es 0, que comprende (a) hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (2) con un agente halogenante, (b) convertir el compuesto así obtenido de la fórmula (3) con un alcanotiol de la fórmula R^1-SH , donde R^1 es tal como se ha definido en la reivindicación 1, al compuesto de la fórmula (6), (c) convertir este compuesto en presencia de una base al ácido correspondiente de la fórmula (7) y (d) hacer reaccionar este ácido con una amina de la fórmula (8).

19. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual n es 0, que comprende (a) hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (13) con una amina de la fórmula (8) para formar el compuesto de la fórmula (14), (b) tratar este compuesto con un agente halogenante para proporcionar el compuesto de la fórmula (16) y (c) hacer reaccionar este compuesto en presencia de una base con $Ar-OH$, donde Ar es tal como se ha definido en la reivindicación 1.

20. Un procedimiento para preparar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual n es 0, que comprende (a), hacer reaccionar el compuesto de la fórmula (15) en presencia de una base con una amina de la fórmula (8) para formar el compuesto de la fórmula (16) y (b) hacer reaccionar este compuesto en presencia de una base con $Ar-OH$, donde Ar es tal como se ha definido en la reivindicación 1.

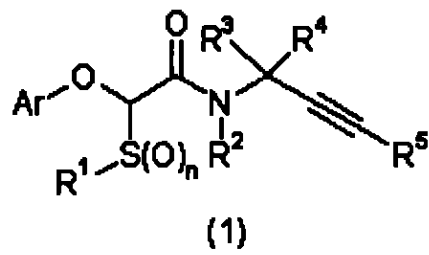
21. Una composición fungicida que comprende una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de la fórmula 1 de acuerdo con la reivindicación 1 en un portador o diluyente apropiado para el mismo.

22. Un método para combatir o controlar hongos fitopatógenos que comprende aplicar una cantidad fungicidamente eficaz de un compuesto de la fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, o una composición de acuerdo con la reivindicación 13 a una planta, a una semilla de una planta, al lugar de la planta
5 o semilla o al suelo o en cualquier otro medio de cultivo de plantas.

Resumen:

Compuestos de fórmula

5



10

en la cual los sustituyentes son tal como se han definido en las reivindicaciones, útiles como fungicidas.

Reverso folio 157 y 158

- Tojuto
- Extracto



No. 07-051311 - 00000-0000

Fecha: 2007-05-23 14:16:08 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYI Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 158



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRÁMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	(X)	(/)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	(/)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	(/)
- Descripción de la invención	(X)	(/)
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	(/)

COMPLETA (X) INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

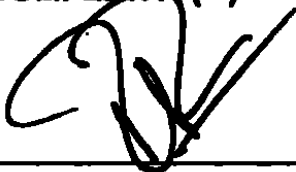
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

C MPLETA () INCOMPLETA ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

C MPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable: 

Fecha: _____

158

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 150

2020
Bogotá D.C.,

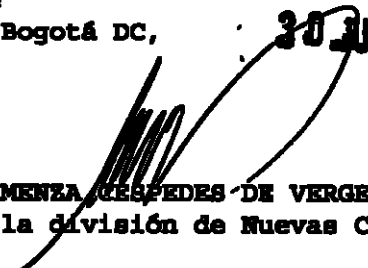
Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
SYNGENTA LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	7 51311
	Solicitud internacional	pct/ep2005/012734
	Fecha inicio fase nacional	01/07/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	3430
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

30 JUL 2007


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

adpall