

Q.P.



Organización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-34059

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO "DERIVADOS FUNGICIDAS DE FENILAMIDINA
SUSTITUIDA CON PIRIDINILOXI"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE BAYER CROSCIENCE AG.

DOMICILIO ALEMANIA

74. APODERADO ALVARO CORREA OROZCO
T.P. 20.281

22. BOGOTÁ, D. C., FEBRIL, 2008

P2008/000022

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-034059- -00000-0000

Fecha: 2008-04-04 16:28:35 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tra: 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 81

ación

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

FORMULARIO ÚNICO DE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

13 Abril 2008

1

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre: BAYER CROSCIENCE AG

Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim Am Rhein,
Alemania

Nacionalidad o Domicilio: Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6

Teléfono: 634 1500

Fax: 376 2211

E-Mail: office.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

79.143.366 de
Usaquén

TP 20.281

4

INVENTOR (ES)

(72)

Nombre: LUJEMMEN, Peter; KUNZ, Klaus; GREUL, Jörg; GUTH, Oliver; HARTMANN, Benoit; ILG, Kerstin;
MORADI, Wahed; SEITZ, Thomas; VORS, Jean-Pierre; DAHMEN, Peter; VOERSTE, Arnd;
WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike; DREWES, Mark; DÜNKEL, Ralf; EBBERT, Ronald; LÖSEL, Peter
y MALSAM, Olga

Dirección: Lanaer Strasse 76, 65510 Idstein, Alemania; Hochdähler Strasse 3, 40625 Düsseldorf, Alemania; Am Sandberg
30a, 42799 Leichlingen, Alemania; Lohrstrasse 72c, 51371 Leverkusen, Alemania; 12 chemin Antoinette, F-
69110 Sainte Foy-lès-Lyon, Francia; Isidor-Caro-Strasse 52, 51061 Köln, Alemania; Maria-Merian Strasse 7,
40789 Monheim an Rhein, Alemania; Rietherbach 10b, 40764 Langenfeld, Alemania; 6 Allée Adanson, F-
69110 Sainte Foy-lès-Lyon, Francia; Altebrückerstrasse 63, 41470 Neuss, Alemania; Mozartstrasse 3-5, 50674
Köln, Alemania; Oberer Markweg 85, 56566 Neuwied, Alemania; Goethestrasse 38, 40764 Langenfeld,
Alemania; 11 Rue Pierre Dupont, F-69001 Lyon, Francia; Leskowsstrasse 60, 90475 Nürnberg, Alemania;
Lohrstrasse 90a, 51371 Leverkusen-Hildorf, Alemania y Vor Dem Klosterhof 19, 51503 Rösrath, Alemania.

Nacionalidad o Domicilio: Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Francés, Alemán, Alemán, Alemán, Francés, Alemán, Alemán,
Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Británico y Alemán, respectivamente

5

PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/066290

Fecha 12-SEP-06

Publicación Internacional No. WO/2007/031523

Fecha 22-MAR-07

6

Título (54)

DERIVADOS FUNGICIDAS DE FENILAMIDINA SUSTITUIDA CON PIRIDINILOXI

7

Clasificación Internacional (51)

C07D 213/64, A01N 43/40, C07D 213/84

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

EP

(32) Fecha

13-SEP-05

(31) Número de Solicitud

05356156.9

9

Comprobante de pago No. 08-23075

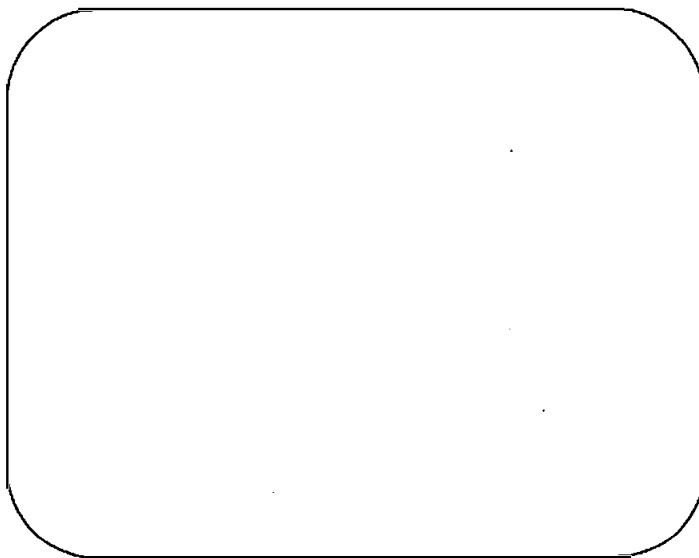
Fecha 17-MAR-08

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
- ☐ 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 12 x 12
- ☐ 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: Extractos, Reporte de búsqueda internacional, notificación de cambios y notificación de presentación de documento de prioridad y notificaciones de cambio

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDONEZ

FIRMA

C.C. 79.143.365 de Usaquén

T.P. 20.281%

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

2008 / 006

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 23,075
FECHA : MARZO 17 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-034059- -00000-0000

Fecha: 2008-04-04 16:26:35 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 81

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	CUENTA	No. PASO	FECHA PGO	Vr. PASO
BAKER & MCKENZIE	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754397	116634	14/03/2008	52,393,300.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	
1	TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
	TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PETITORIO

ción

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

13 April 2008

) SOLICITUD DE :	
☒ Patente de Invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
☒ Capítulo I.	☐ Capítulo II.

licitante (71)	Nombre: BAYER CROPSCIENCE AG	IDENTIFICACION	
	Dirección: Alfred-Nobel-Strasse 50, 40789 Monheim Am Rhein, Alemania	C.C.	NIT
Nacionalidad o Domicilio: Alemania	C.E.	Otro	Cual
Lugar de Constitución: Alemania	Teléfono:	Fax:	Número
E-Mail:			

PRESENTANTE PODERADO	Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ	IDENTIFICACION	
	Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6	C.C. ☒	NIT ☐
		C.E. ☐	Otro ☐
	Teléfono: 834 1500	Cual _____	
	Fax: 376 2211		
	E-Mail: office.bogota@bakernet.com	Número 79.143.366 de Usaquén	TP 20.281

	Nombre:	LUEMMEN, Peter; KUNZ, Klaus; GREUL, Jörg; GUTH, Oliver; HARTMANN, Benoit; ILC, Kerstin; MORADI, Wahed; SEITZ, Thomas; VORS, Jean-Pierre; DAHMEN, Peter; VOERSTE, Arnd; WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike; DREWES, Mark; DUNKEL, Ralf; EBBERT, Ronald; LÖSEL, Peter y MALSAM, Olga
ENTOR (ES)	Dirección:	Lannaer Strasse 76, 65510 Idstein, Alemania; Hochdahler Strasse 3, 40625 Düsseldorf, Alemania; Am Sandberg 30a, 42799 Leichlingen, Alemania; Lohrstrasse 72c, 51371 Leverkusen, Alemania; 12 chemin Antoinette, F-69110 Sainte Foy-lès-Lyon, Francia; Isidor-Caro-Strasse 52, 51061 Köln, Alemania; Maria-Mérian Strasse 7, 40789 Monheim am Rhein, Alemania; Rietherbach 10b, 40764 Langenfeld, Alemania; 6 Allée Adanson, F-69110 Sainte Foy lès Lyon, Francia; Altebrückerstrasse 63, 41470 Neuss, Alemania; Mozartstrasse 3-5, 50674 Köln, Alemania; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied, Alemania; Goethestrasse 38, 40764 Langenfeld, Alemania; 11 Rue Pierre Dupont, F-69001 Lyon, Francia; Leskovstrasse 60, 90475 Nürnberg, Alemania; Lohrstrasse 90a, 51371 Leverkusen-Hildorf, Alemania y Vor Dem Klosterhof 19, 51503 Rösrath, Alemania.
(72)	Nacionalidad o Domicilio:	Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Francés, Alemán, Alemán, Alemán, Francés, Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Alemán, Británico y Alemán, respectivamente

Solicitud Internacional No. PCT/EP2006/066290

Fecha 12-SEP-06

Publicación Internacional No. WO/2007/031523

Fecha 22-MAR-07

Titulo (54) DERIVADOS FUNGICIDAS DE FENTILAMIDINA SUSTITUIDA CON PIRIDINILOXI

Clasificación Internacional (51) · C07D 213/64, A01N 43/40, C07D 213/84

Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	EP	13-SEP-05	05356156.9

Comprobante de pago No. 08-23075

Fecha 17-MAR-08

**COPIA SOLICITUD
INTERNACIONAL**

**TRADUCCION SOLICITUD
INTERNACIONAL**

OTROS ANEXOS

EXTRACTOS

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 March 2007 (22.03.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/031523 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 213/64 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
C07D 213/84 (2006.01)

Monheim (DE). LÖSEL, Peter (GB/DE); Lohrstrasse
90a, 51371 Leverkusen-Hildorf (DE). MALSAM, Olga
[DE/DE]; Vor Dem Klosterhof 19, 51503 Rösra (DE).

(21) International Application Number:
PCT/EP2006/066290

(74) Agent: BALMEFREZOL, Ludovic; Bayer Cropscience
SA, Patents & Licensing Department, 14-20 Rue Pierre
Baizet, F-69009 Lyon (FR).

(22) International Filing Date:
12 September 2006 (12.09.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
05356156.9 13 September 2005 (13.09.2005) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): BAYER
CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Strasse 50,
40789 Monheim Am Rhein (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LUEMMEN, Peter
[DE/DE]; Lanaer Strasse 76, 65510 Idstein (DE). KUNZ,
Klaus [DE/DE]; Hochdahl Strasse 3, 40625 Düsseldorf
(DE). GREUL, Jörg [DE/DE]; Am Sandberg 30a, 42799
Leichlingen (DE). GUTH, Oliver [DE/DE]; Lohrstrasse
72c, 51371 Leverkusen (DE). HARTMANN, Benoit
[FR/DE]; Färberstrasse 1, 40764 Langenfeld (DE). ILG,
Kerstin [DE/DE]; Isidor-Caro-Strasse 52, 51061 Köln
(DE). MORADI, Wahed [DE/DE]; Gerstenkamp 12,
51061 Köln (DE). SEITZ, Thomas [DE/DE]; Rietherbach
10b, 40764 Langenfeld (DE). VORS, Jean-Pierre
[FR/FR]; 6 Allée Adanson, F-69110 Sainte Foy les Lyon
(FR). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückerstrasse 63,
41470 Neuss (DE). VOERSTE, Arnd [DE/DE]; Mozart-
strasse 3-5, 50674 Köln (DE). WACHENDORFF-NEU-
MANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markweg 85, 56566
Neuwied (DE). DREWES, Mark [DE/DE]; Goethestrasse
38, 40764 Langenfeld (DE). DUNKEL, Ralf [DE/FR];
11 Rue Pierre Dupont, F-69001 Lyon (FR). EBBERT,
Ronald [DE/DE]; Nikolaus-Kopernikus-Strasse 13, 40789

(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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

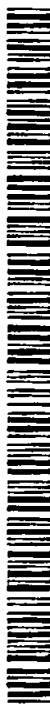
Published:

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

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

(54) Title: FUNGICIDE PYRIDINYLOXY SUBSTITUTED PHENYLAMIDINE DERIVATIVES

(57) Abstract: The present invention relates to 2,5-di-substituted-4-pyridinyloxy-substituted-phenyl-amidine derivatives, notably
to 2,5-dialkyl-4-pyridinyloxy-substituted-phenyl-amidine derivatives, of formula (I) in which the substituents are as in the descrip-
tion, their process of preparation, their use as fungicide active agents, particularly in the form of fungicide compositions, and methods
for the control of phytopathogenic fungi, notably of plants, using these compounds or compositions (I).



WO 2007/031523 A1

FUNGICIDE PYRIDINYLOXY SUBSTITUTED PHENYLAMIDINE DERIVATIVES

DESCRIPTION

5

The present invention relates to 2,5-di-substituted-4-pyridinyloxy-substituted-phenyl-amidine derivatives, notably to 2,5-dialkyl-4-pyridinyloxy-substituted-phenyl-amidine derivatives, their process of preparation, their use as fungicide active agents, particularly in the form of fungicide compositions, and methods for the control of phytopathogenic fungi, notably of plants, using these compounds or compositions.

10

In international patent application WO-00/46184 certain phenyl-amidine derivatives are disclosed. However, this document does not specifically disclose nor suggest to select such compounds wherein the phenyl ring is substituted according to the invention thus allowing an unexpected and significantly higher fungicide activity.

15

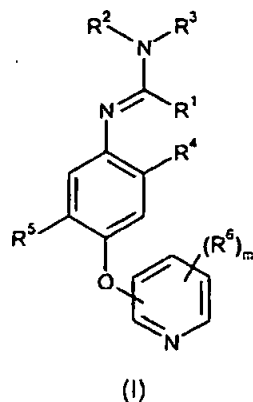
It is always of high-interest in agriculture to use novel pesticide compounds in order to avoid or to control the development of resistant strains to the active ingredients. It is also of high-interest to use novel compounds being more active than those already known, with the aim of decreasing the amounts of active compound to be used, whilst at the same time maintaining an effectiveness at least equivalent to the already known compounds.

20

We have now found a new family of compounds which possess the above mentioned effects or advantages.

Accordingly, the present invention provides 2,5-di-substituted-4-pyridinyloxy-substituted-phenyl-amidine derivatives of formula (I) :

25



30

wherein

- R¹ represents H, a substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, a substituted or non substituted C₂-C₁₂-alkenyl, a substituted or non substituted C₂-C₁₂-alkynyl, SH or a substituted or non substituted S-C₁-C₁₂-alkyl;
- R² represents a substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl;
- 5 • R³ represents a substituted or non substituted C₂-C₁₂-alkyl, substituted or non substituted C₃-C₆-cycloalkyl, substituted or non substituted C₂-C₁₂-alkenyl, substituted or non substituted C₂-C₁₂-alkynyl, halogeno-C₁-C₁₂-alkyl; or
- R¹ and R², R¹ and R³ or R² and R³ can form together a substituted or non substituted 5 to 7-membered heterocycle;
- 10 • R⁴ represents a substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, a halogen atom, halogeno-C₁-C₁₂-alkyl, substituted or non substituted O-C₁-C₁₂-alkyl or cyano;
- R⁵ represents H, a substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, a halogen atom, halogeno-C₁-C₁₂-alkyl, substituted or non substituted O-C₁-C₁₂-alkyl or cyano;
- m represents 1, 2, 3 or 4;
- 15 • R⁶ represents H, halogen, cyano, substituted or non substituted phenoxy, substituted or non substituted phenyl, substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, or halogeno-C₁-C₁₂-alkyl, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, trialkysilyl, COOR⁷, C(R⁷)=NOR⁸;
- R⁷, R⁸ represent H, substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, aryl;
- R⁷ and R⁸ may form a substituted or non substituted, saturated or non saturated 5 to 7-membered heterocycle;
- 20

as well as salts; N-oxydes, metallic complexes, metalloidic complexes and optically active or geometric isomers thereof.

Any of the compounds according to the invention can exist in one or more optical or chiral isomer forms depending on the number of asymmetric centres in the compound. The invention thus relates equally to all the optical isomers and to their racemic or scalemic mixtures (the term "scalemic" denotes a mixture of enantiomers in different proportions), and to the mixtures of all the possible stereoisomers, in all proportions. The diastereoisomers and/or the optical isomers can be separated according to the methods which are known *per se* by the man ordinary skilled in the art.

Any of the compounds according to the invention can also exist in one or more geometric isomer forms depending on the number of double bonds in the compound. The invention thus relates equally to all geometric isomers and to all possible mixtures, in all proportions. The geometric isomers can be separated according to general methods, which are known *per se* by the man ordinary skilled in the art.

For the compounds according to the invention, halogen means either one of fluorine, bromine, chlorine or iodine and heteroatom can be nitrogen, oxygen or sulphur.

Preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R¹ represents H; C₁-C₁₂-alkyl, preferably C₁-C₁₂-alkyl like methyl and ethyl; or SH.

- 5 Other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R² represents methyl or ethyl.

- Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R³ represents C₂-C₁₂-alkyl, preferably a non substituted C₂-C₄-alkyl like ethyl, n-propyl, i-propyl; C₂-
10 C₁₂-alkenyl, preferably C₃-C₄-alkenyl like propenyl or allyl; C₃-C₆-cycloalkyl like cyclopropyl.

- Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R² and R³ can form together a substituted or non substituted 5 to 7-membered heterocycle, preferably a 6-membered heterocycle, more preferably a piperidinyl or a pyrrolidinyl, even more
15 preferably a bis-alkylated-pyrrolidinyl like a bis-methyl-pyrrolidinyl.

- Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R⁴ represents a C₁-C₁₂-alkyl, preferably a non substituted C₁-C₁₂-alkyl like methyl and ethyl; a halogen atom like a chlorine atom.
20

- Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R⁵ represents a C₁-C₁₂-alkyl, preferably a non substituted C₁-C₁₂-alkyl like methyl and ethyl; a halogen atom like a chlorine atom.

- 25 Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R⁶ represents H, halogen, cyano, substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, or halogeno-C₁-C₁₂-alkyl, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, COOR⁷.

- Still other preferred compounds of formula (I) according to the invention are those wherein R⁷ or
30 R⁸ independently represent H, methyl, ethyl, aryl preferably substituted phenyl or may form a substituted or non substituted, saturated or non saturated 5- to 7-membered heterocycle, preferably piperidinyl or morpholinyl.

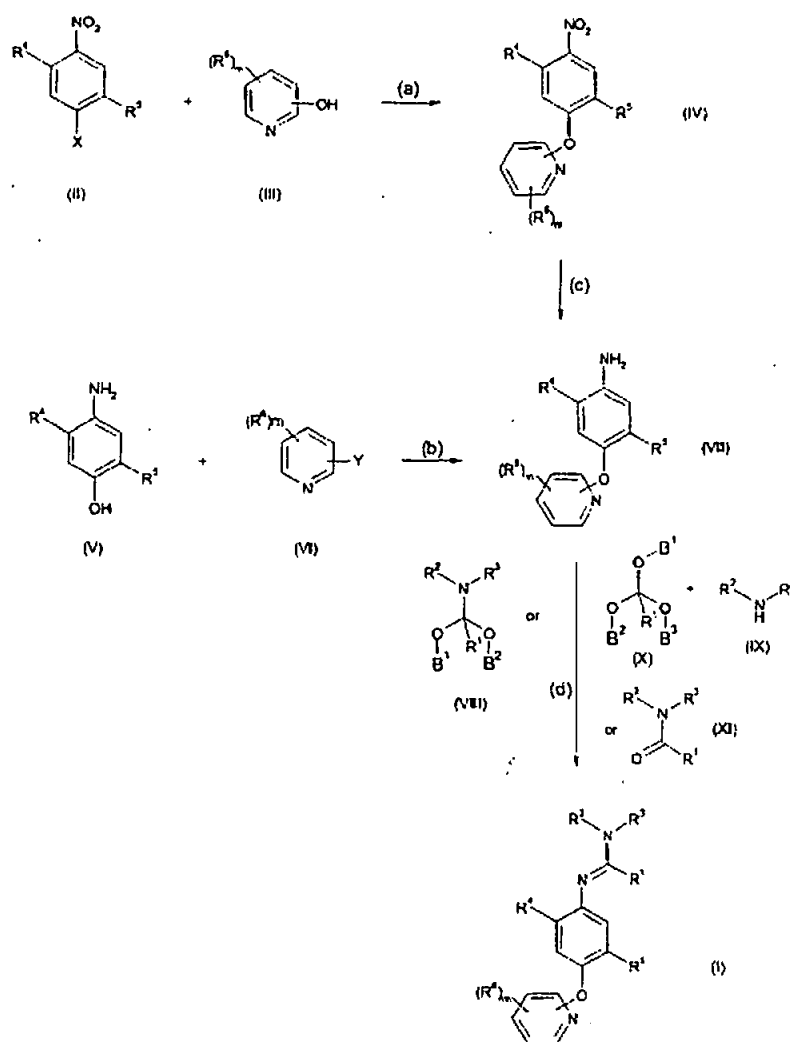
- The above mentioned preferences with regard to the substituents of the compounds according
35 to the invention can be combined in various manners. These combinations of preferred features thus provide sub-classes of compounds according to the invention. Examples of such sub-classes of preferred compounds according to the invention can combine:

- preferred features of R¹ with preferred features of R² to R⁶;
- preferred features of R² with preferred features of R¹ to R⁶;

- preferred features of R^3 with preferred features of R^1 to R^8 ;
- preferred features of R^4 with preferred features of R^1 to R^8 ;
- preferred features of R^5 with preferred features of R^1 to R^8 ;
- preferred features of R^6 with preferred features of R^1 to R^8 ;
- 5 - preferred features of R^7 with preferred features of R^1 to R^8 .

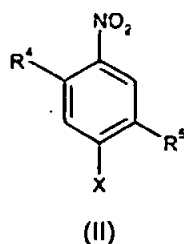
In these combinations of preferred features of the substituents of the compounds according to the invention, the said preferred features can also be selected among the more preferred features of each of R^1 to R^6 so as to form most preferred subclasses of compounds according to the invention.

The present invention also relates to a process for the preparation of compounds of formula (I). Generally, the preparation of compound of formula (I) according to the invention can be carried out as illustrated by scheme 1.



Scheme 1

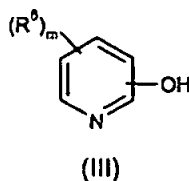
Nitrophenylether derivatives of formula (IV) can be obtained according to process (a) by reacting nitrobenzene derivatives of formula (II)



wherein

- R^4 and R^5 are as herein-defined ;
- X represents halogen, triflate, SOMe, mesylate or tosylate ;

with hydroxypyridine derivatives of formula (III)



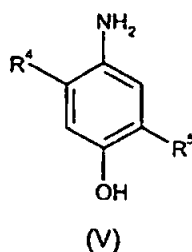
wherein

- R^6 and m are as herein-defined.

Process (a) according to the invention can further comprise one or more of the following characteristics:

- presence of a base;
- presence of a diluent;
- presence of a catalyst.

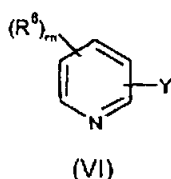
Aniline derivatives of formula (VII) can be obtained according to process (b) by reacting aniline derivatives of formula (V)



wherein

- R^4 and R^5 are as herein-defined ;

with pyridine derivatives of formula (VI)



wherein

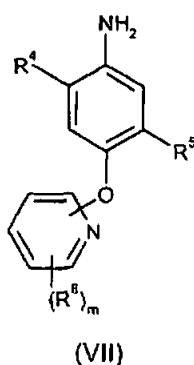
- R^6 and m as herein-defined ;
- 5 • Y represents halogen, triflate, SOMe, mesylate or tosylate.

Process (b) according to the invention can further comprise one or more of the following characteristics:

- presence of a base;
- presence of a diluent;
- 10 • presence of a catalyst.

Process (b) is then followed by (c) the reduction of nitrophenylether derivatives of formula (IV). Preferably, the reduction reaction is carried out in presence of stannous chloride in concentrated hydrochloric acid.

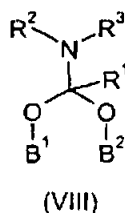
- 15 Amidine derivatives of formula (I) can be obtained according to process (d) by reacting aniline derivatives of formula (VII)



wherein R^4 , R^5 , R^6 and m are as defined above.

- 20 Various alternatives of process (d) according to the invention can be considered, they are defined as process (d1), process (d2) and process (d3) according to the invention. Process (d) according to the invention comprises reacting aniline derivatives of formulae (VII) with different reagents thus defining processes (d1), (d2) and (d3) respectively

- 25 Process (d1) is carried out further using amino-acetal derivatives of formula (VIII)



wherein

- R^1 , R^2 , R^3 are as herein-defined ;
- B^1 and B^2 represent each alkyl or together cycloalkyl.

5 Process (d1) according to the invention can further comprise one or more of the following characteristics:

- presence of an acid or a base;
- presence of a diluent.

Process (d2) is carried out further using amine derivatives of formula (IX)



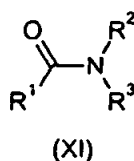
wherein R^2 and R^3 are as herein-defined ; in the presence of orthoester derivatives of formula (X)



wherein

- R^1 is as herein-defined ;
- B^1 , B^2 and B^3 represent each alkyl.

20 Process (d3) is carried out further using amide derivatives of formula (XI)



wherein R^1 , R^2 , R^3 are as herein-defined.

25 Process (d3) according to the invention can further comprise one or more of the following characteristics:

- presence of a halogenation agent, like PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 ;
- presence of a diluent.

30 Suitable diluents for carrying out the processes (a), (b) and (c) according to the invention are all customary inert organic solvents. Preference is given to using aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, such as petroleum ether, hexane, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene or decalin; halogenated hydrocarbons, such as chlorobenzene,

dichlorobenzene, dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane or trichloroethane; ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl tert-butyl ether, methyl tert-amyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane or anisole; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, n- or iso-butyronitrile or benzonitrile; amides, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylformanilide, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric triamide; mixtures thereof with water or pure water.

Suitable diluents for carrying out the processes (d1), (d2) and (d3) according to the invention are in each case all customary inert organic solvents. Preference is given to using aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbons, such as petroleum ether, hexane, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene, xylene or decalin; ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl tert-butyl ether, methyl tert-amyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane or anisole; nitriles, such as acetonitrile, propionitrile, n- or iso-butyronitrile or benzonitrile; amides, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylformanilide, N-methylpyrrolidone or hexamethylphosphoric triamide; esters, such as methyl acetate or ethyl acetate; sulphoxides, such as dimethylsulphoxide; or sulphones, such as sulfolane; alcohols, such as methanol, ethanol, n- or iso-propanol, n-, iso-, sec- or tert-butanol, ethanediol, propane-1,2-diol, ethoxyethanol, methoxyethanol, diethylene-glycolmonomethylether, diethyleneglycolmonoethylether; mixtures thereof with water or pure water.

Suitable acid binders for carrying out the processes (a), (b) and (c) according to the invention are all inorganic and organic bases customary for such reactions. Preference is given to using alkaline earth metal or alkali metal hydrides, hydroxides, amides, alcoholates, acetates, carbonates or hydrogen carbonates, such as sodium hydride, sodium amide, lithium diisopropylamide, sodium methanolate, sodium ethanolate, potassium tert-butanolate, sodium acetate, potassium acetate, calcium acetate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, potassium bicarbonate, sodium bicarbonate, or ammonium carbonate; and also tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, N,N-dimethylaniline, N,N-dimethyl-benzylamine pyridine, N-methylpiperidine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylaminopyridine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN) or di-azabicycloundecene (DBU).

Suitable acid binders for carrying out the processes (b), (c), (d) according to the invention are in each case all inorganic and organic bases customary for such reactions. Preference is given to using alkaline earth metal or alkali metal hydrides, hydroxides, amides, alcoholates, acetates, fluorides, phosphates, carbonates or hydrogen carbonates, such as sodium hydride, sodium amide, lithium diisopropylamide, sodium methanolate, sodium ethanolate, potassium tert-butanolate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium acetate, sodium phosphate, potas-

13
sium phosphate, potassium fluoride, caesium fluoride, sodium carbonate, potassium carbonate, potassium hydrogencarbonate, sodium hydrogencarbonate or caesium carbonate; and also tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, tributylamine, N,N-dimethylaniline, N,N-dimethyl-benzylamine, pyridine, N-methylpiperidine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylamino-
5 pyridine, diazabicyclooctane (DABCO), diazabicyclononene (DBN) or diazabicycloundecene (DBU).

Suitable acids for carrying out the process (d1) according to the invention are all inorganic and organic acids customary for such reactions. Preference is given to using para-toluene sulfonic
10 acid, methane sulfonic acid, hydrochloric acid (gas, aqueous or organic solution) or sulphuric acid.

Suitable condensing agents for carrying out the process (d3) according to the invention are all condensing agents customary for such amidation reactions. Preference is given to using acid
15 halide former, such as phosgene, phosphorous tribromide, phosphorous trichloride, phosphorous pentachloride, phosphorous trichloride oxide or thionyl chloride; anhydride former, such as ethyl chloroformate, methyl chloroformate, isopropyl chloroformate, isobutyl chloroformate or methanesulfonyl chloride; carbodiimides, such as N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) or other customary condensing agents, such as phosphorous
20 pentoxide, polyphosphoric acid, N,N'-carbonyldiimidazole, 2-ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydroquinoline (EEDQ), triphenylphosphine/tetrachloromethane or bromo-tripyrrolidino-phosphonium-hexafluorophosphate.

Compounds of formula (I) according to the invention can be prepared according to the herein
25 described processes. It will nevertheless be understood that, on the basis of his general knowledge and of available publications, the skilled worker will be able to adapt these processes according to the specifics of each of the compounds which it is desired to synthesise.

In a further aspect, the present invention also relates to a fungicide composition comprising an
30 effective and non-phytotoxic amount of an active compound of formula (I).

The expression "effective and non-phytotoxic amount" means an amount of composition according to the invention which is sufficient to control or destroy the fungi present or liable to appear on the crops, and which does not entail any appreciable symptom of phytotoxicity for the said crops. Such an amount can vary within a wide range depending on the fungus to be controlled, the type of crop,
35 the climatic conditions and the compounds included in the fungicide composition according to the invention.

This amount can be determined by systematic field trials, which are within the capabilities of a person skilled in the art.

Thus, according to the invention, there is provided a fungicide composition comprising, as an active ingredient, an effective amount of a compound of formula (I) as herein-defined and an agriculturally acceptable support, carrier or filler.

According to the invention, the term "support" denotes a natural or synthetic, organic or inorganic compound with which the active compound of formula (I) is combined or associated to make it easier to apply, notably to the parts of the plant. This support is thus generally inert and should be agriculturally acceptable. The support may be a solid or a liquid. Examples of suitable supports include clays, natural or synthetic silicates, silica, resins, waxes, solid fertilisers, water, alcohols, in particular butanol, organic solvents, mineral and plant oils and derivatives thereof. Mixtures of such supports may also be used.

The composition according to the invention may also comprise additional components. In particular, the composition may further comprise a surfactant. The surfactant can be an emulsifier, a dispersing agent or a wetting agent of ionic or non-ionic type or a mixture of such surfactants. Mention may be made, for example, of polyacrylic acid salts, lignosulphonic acid salts, phenolsulphonic or naphthalenesulphonic acid salts, polycondensates of ethylene oxide with fatty alcohols or with fatty acids or with fatty amines, substituted phenols (in particular alkylphenols or arylphenols), salts of sulphosuccinic acid esters, taurine derivatives (in particular alkyl taurates), phosphoric esters of polyoxyethylated alcohols or phenols, fatty acid esters of polyols, and derivatives of the present compounds containing sulphate, sulphonate and phosphate functions. The presence of at least one surfactant is generally essential when the active compound and/or the inert support are water-insoluble and when the vector agent for the application is water. Preferably, surfactant content may be comprised from 5% to 40% by weight of the composition.

Optionally, additional components may also be included, e.g. protective colloids, adhesives, thickeners, thixotropic agents, penetration agents, stabilisers, sequestering agents. More generally, the active compounds can be combined with any solid or liquid additive, which complies with the usual formulation techniques.

In general, the composition according to the invention may contain from 0.05 to 99% by weight of active compound, preferably 10 to 70% by weight.

Compositions according to the invention can be used in various forms such as aerosol dispenser, capsule suspension, cold fogging concentrate, dustable powder, emulsifiable concentrate, emulsion oil in water, emulsion water in oil, encapsulated granule, fine granule, flowable concentrate for seed treatment, gas (under pressure), gas generating product, granule, hot fogging concentrate, macrogranule, microgranule, oil dispersible powder, oil miscible flowable concentrate, oil miscible liquid, paste, plant rodlet, powder for dry seed treatment, seed coated with a pesticide, soluble concentrate, soluble powder, solution for seed treatment, suspension concentrate (flowable concentrate), ultra low volume (ULV) liquid, ultra low volume (ULV) suspension, water dispersible granules or tablets, water dispersible powder for slurry

15

treatment, water soluble granules or tablets, water soluble powder for seed treatment and wettable powder.

These compositions include not only compositions which are ready to be applied to the plant or seed to be treated by means of a suitable device, such as a spraying or dusting device, but also concentrated commercial compositions which must be diluted before application to the crop.

The compounds according to the invention can also be mixed with one or more insecticide, fungicide, bactericide, attractant, acaricide or pheromone active substance or other compounds with biological activity. The mixtures thus obtained have a broadened spectrum of activity.

The mixtures with other fungicide compounds are particularly advantageous. Examples of suitable fungicide mixing partners may be selected in the following lists :

B1) a compound capable to inhibit the nucleic acid synthesis like benalaxyl, benalaxyl-M, bupirimate, chiralaxyl, clozylacon, dimethirimol, ethirimol, furalaxyl, hymexazol, metalaxyl, metalaxyl-M, ofurace, oxadixyl, oxolinic acid ;

B2) a compound capable to inhibit the mitosis and cell division like benomyl, carbendazim, diethofencarb, fuberidazole, pencycuron, thiabendazole thiophanate-methyl, zoxamide ;

B3) a compound capable to inhibit the respiration for example

as CI-respiration inhibitor like diflumetorim ;

as CII-respiration inhibitor like boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanil, furametpyr, mepronil, oxycarboxine, penthiopyrad, thifluzamide ;

as CIII-respiration inhibitor like azoxystrobin, cyazofamid, dimoxystrobin, enestrobin, famoxadone, fenamidone, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, pyraclostrobin, picoxystrobin, trifloxystrobin ;

B4) a compound capable of to act as an uncoupler like dinocap, fluazinam ;

B5) a compound capable to inhibit ATP production like fentin acetate, fentin chloride, fentin hydroxide, silthiofam ;

B6) a compound capable to inhibit AA and protein biosynthesis like andoprim, blasticidin-S, cyprodinil, kasugamycin, kasugamycin hydrochloride hydrate, mepanipyrim, pyrimethanil ;

B7) a compound capable to inhibit the signal transduction like fenpiclonil, fludioxonil, quinoxifen ;

B8) a compound capable to inhibit lipid and membrane synthesis like chlozolinate, iprodione, procymidone, vinclozolin, pyrazophos, edifenphos, iprobenfos (IBP), isoprothiolane, tolclofos-methyl, biphenyl, iodocarb, propamocarb, propamocarb-hydrochloride ;

B9) a compound capable to inhibit ergosterol biosynthesis like fenhexamid,
 5 azaconazole, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, diclobutrazole, difenoconazole, diniconazole, diniconazole-M, epoxiconazole, etaconazole, fenbuconazole, fluquinconazole, flusilazole, flutriafol, furconazole, furconazole-cis, hexaconazole, imibenconazole, ipconazole, metconazole, myclobutanil, paclobutrazol, penconazole, propiconazole, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimefon, triadimenol, triticonazole, uniconazole,
 10 voriconazole, imazalil, imazalil sulfate, oxpoconazole, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pyrifenoxy, triforine, pefurazoate, prochloraz, triflumizole, viniconazole, aldimorph, dodemorph, dodemorph acetate, fenpropimorph, tridemorph, fenpropidin, spiroxamine, naftifine, pyributicarb, terbinafine ;

B10) a compound capable to inhibit cell wall synthesis like benthiavalicarb, bialaphos,
 15 dimethomorph, flumorph, iprovalicarb, polyoxins, polyoxorim, validamycin A ;

B11) a compound capable to inhibit melanine biosynthesis like carpropamid, diclocymet, fenoxanil, phthalide, pyroquilon, tricyclazole ;

B12) a compound capable to induce a host defence like acibenzolar-S-methyl, probenazole, tiadinil ;

B13) a compound capable to have a multisite action like captafol, captan, chlorothalonil, copper preparations such as copper hydroxide, copper naphthenate, copper oxychloride, copper sulphate, copper oxide, oxine-copper and Bordeaux mixture, dichlofluanid, dithianon, dodine, dodine free base, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatine, guazatine acetate, Iminoctadine, iminocadine albesilate, iminocadine triacetate, mancozeb, mancozeb, maneb,
 25 metiram, metiram zinc, propineb, sulphur and sulphur preparations including calcium polysulphide, thiram, tolylfluanid, zineb, ziram ;

B14) a compound selected in the following list: amibromdole, benthiazole, bethoxazin, capsimycin, carvone, chinomethionat, chloropicrin, cufraneb, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, debacarb, diclomezine, dichlorophen, dicloran, difenzoquat, difenzoquat methylsulphate,
 30 diphenylamine, ethaboxam, ferimzone, flumetover, flusulfamide, fosetyl-aluminium, fosetyl-calcium, fosetyl-sodium, fluopicolide, fluoroimide, hexachlorobenzene, 8-hydroxyquinoline sulfate, irumamycin, methasulphocarb, metrafenone, methyl isothiocyanate, mildiomyacin, natamycin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-isopropyl, octhilinone, oxamocarb, oxyfenthion, pentachlorophenol and salts, 2-phenylphenol and salts, phosphorous acid and its
 35 salts, piperalin, propanosine-sodium, proquinazid, pyrrolnitrine, quintozone, tecloftalam,

tecnazene, triazoxide, trichlamide, zarilamid and 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine, N-(4-Chloro-2-nitrophenyl)-N-ethyl-4-methyl-benzenesulfonamide, 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide, 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridinecarboxamide, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridine, cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol, methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate, 3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile, Methyl 2-[[[cyclopropyl[(4-methoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-alpha-(methoxymethylene)-benzeneacetate, 4-Chloro-alpha-propynyloxy-N-[2-[3-methoxy-4-(2-propynyloxy)phenyl]ethyl]-benzeneacetamide, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide, 5-chloro-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-N-[(1R)-1,2,2-trimethylpropyl][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, 5-chloro-N-[(1R)-1,2-dimethylpropyl]-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, N-[1-(5-bromo-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichloronicotinamide, N-(5-bromo-3-chloropyridin-2-yl)methyl-2,4-dichloronicotinamide, 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-benzopyranon-4-one, N-[(Z)-[(cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluoromethoxy)-2,3-difluorophenyl]methyl]-2-phenylacetamide, N-(3-ethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamide, 2-[[[1-[3(1Fluoro-2-phenylethyl)oxy]phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methyl-alphaE-benzeneacetamide, N-[2-[3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yl]ethyl]-2-(trifluoromethyl)benzamide, N-(3',4'-dichloro-5-fluorobiphenyl-2-yl)-3-(difluoromethyl)-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, 2-(2-[[6-(3-chloro-2-methylphenoxy)-5-fluoropyrimidin-4-yl]oxy]phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylacetamide, 1-[(4-methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl-1H-imidazole-1-carboxylic acid, O-[1-[(4-methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl]-1H-imidazole-1-carbothioic acid.

25

The composition according to the invention comprising a mixture of a compound of formula (I) with a bactericide compound may also be particularly advantageous. Examples of suitable bactericide mixing partners may be selected in the following list : bronopol, dichlorophen, nitrapyrin, nickel dimethyldithiocarbamate, kasugamycin, octhilinone, furancarboxylic acid, oxytetracycline, probenazole, streptomycin, tectoitalam, copper sulphate and other copper preparations.

30

The compound of formula (I) and the fungicide composition according to the invention can be used to curatively or preventively control the phytopathogenic fungi of plants or crops. Thus, according to a further aspect of the invention, there is provided a method for curatively or preventively controlling the phytopathogenic fungi of plants or crops characterised in that a compound of formula (I) or a fungicide composition according to the invention is applied to the seed, the plant or to the fruit of the plant or to the soil wherein the plant is growing or wherein it is desired to grow.

35

The method of treatment according to the invention may also be useful to treat propagation material such as tubers or rhizomes, but also seeds, seedlings or seedlings pricking out and plants or plants pricking out. This method of treatment can also be useful to treat roots. The method of treatment according to the invention can also be useful to treat the overground parts

- 5 of the plant such as trunks, stems or stalks, leaves, flowers and fruit of the concerned plant.
- Among the plants that can be protected by the method according to the invention, mention may be made of cotton ; flax ; vine ; fruit or vegetable crops such as *Rosaceae* sp. (for instance pip fruit such as apples and pears, but also stone fruit such as apricots, almonds and peaches), *Ribesioideae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp.,
- 10 *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp., *Actinidaceae* sp., *Lauraceae* sp., *Musaceae* sp. (for instance banana trees and plantains), *Rubiaceae* sp., *Theaceae* sp., *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (for instance lemons, oranges and grapefruit) ; *Solanaceae* sp. (for instance tomatoes), *Liliaceae* sp., *Asteraceae* sp. (for instance lettuces), *Umbelliferae* sp., *Cruciferae* sp., *Chenopodiaceae* sp., *Cucurbitaceae* sp., *Papilionaceae* sp. (for instance peas), *Rosaceae* sp. (for instance strawberries) ; major crops such as *Graminae* sp. (for instance maize, lawn or cereals such as wheat, rice, barley and triticale), *Asteraceae* sp. (for instance sunflower), *Cruciferae* sp. (for instance colza), *Fabaceae* sp. (for instance peanuts), *Papilionaceae* sp. (for instance soybean),
- 15 *Solanaceae* sp. (for instance potatoes), *Chenopodiaceae* sp. (for instance beetroots) ; horticultural and forest crops ; as well as genetically modified homologues of these crops.

20

Among the diseases of plants or crops that can be controlled by the method according to the invention, mention may be made of :

Powdery mildew diseases such as :

- Blumeria diseases, caused for example by *Blumeria graminis* ;
- 25 Podosphaera diseases, caused for example by *Podosphaera leucotricha* ;
- Sphaerotheca diseases, caused for example by *Sphaerotheca fuliginea* ;
- Uncinula diseases, caused for example by *Uncinula necator* ;

Rust diseases such as :

- Gymnosporangium diseases, caused for example by *Gymnosporangium sabinae* ;
- 30 Hemileia diseases, caused for example by *Hemileia vastatrix* ;
- Phakopsora diseases, caused for example by *Phakopsora pachyrhizi* or *Phakopsora meibomia* ;
- Puccinia diseases, caused for example by *Puccinia recondita* ;
- Uromyces diseases, caused for example by *Uromyces appendiculatus* ;
- 35 Oomycete diseases such as :
- Bremia diseases, caused for example by *Bremia lactucae* ;
- Peronospora diseases, caused for example by *Peronospora pisi* or *P. brassicae* ;
- Phytophthora diseases, caused for example by *Phytophthora infestans* ;
- Plasmopara diseases, caused for example by *Plasmopara viticola* ;

Pseudoperonospora diseases, caused for example by *Pseudoperonospora humuli* or *Pseudoperonospora cubensis* ;

Pythium diseases, caused for example by *Pythium ultimum* ;

Leafspot, leaf blotch and leaf blight diseases such as :

- 5 Alternaria diseases, caused for example by *Alternaria solani* ;
- Cercospora diseases, caused for example by *Cercospora beticola* ;
- Cladosporium diseases, caused for example by *Cladosporium cucumerinum* ;
- Cochliobolus diseases, caused for example by *Cochliobolus sativus* ;
- Colletotrichum diseases, caused for example by *Colletotrichum lindemuthianum* ;
- 10 Cycloconium diseases, caused for example by *Cycloconium oleaginum* ;
- Diaporthe diseases, caused for example by *Diaporthe citri* ;
- Elsinoe diseases, caused for example by *Elsinoe fawcettii* ;
- Gloeosporium diseases, caused for example by *Gloeosporium laeticolor* ;
- Glomerella diseases, caused for example by *Glomerella cingulata* ;
- 15 Guignardia diseases, caused for example by *Guignardia bidwelli* ;
- Leptosphaeria diseases, caused for example by *Leptosphaeria maculans* ; *Leptosphaeria nodorum* ;
- Magnaporthe diseases, caused for example by *Magnaporthe grisea* ;
- Mycosphaerella diseases, caused for example by *Mycosphaerella graminicola* ;
- 20 *Mycosphaerella arachidicola* ; *Mycosphaerella fijiensis* ;
- Phaeosphaeria diseases, caused for example by *Phaeosphaeria nodorum* ;
- Pyrenophora diseases, caused for example by *Pyrenophora teres* ;
- Ramularia diseases, caused for example by *Ramularia collo-cygni* ;
- Rhynchosporium diseases, caused for example by *Rhynchosporium secalis* ;
- 25 Septoria diseases, caused for example by *Septoria apii* or *Septoria lycopersici* ;
- Typhula diseases, caused for example by *Typhula incarnata* ;
- Venturia diseases, caused for example by *Venturia inaequalis* ;
- Root and stem diseases such as :
- Corticium diseases, caused for example by *Corticium graminearum* ;
- 30 Fusarium diseases, caused for example by *Fusarium oxysporum* ;
- Gaeumannomyces diseases, caused for example by *Gaeumannomyces graminis* ;
- Rhizoctonia diseases, caused for example by *Rhizoctonia solani* ;
- Tapesia diseases, caused for example by *Tapesia acuformis* ;
- Thielaviopsis diseases, caused for example by *Thielaviopsis basicola* ;
- 35 Ear and panicle diseases such as :
- Alternaria diseases, caused for example by *Alternaria spp.* ;
- Aspergillus diseases, caused for example by *Aspergillus flavus* ;
- Cladosporium diseases, caused for example by *Cladosporium spp.* ;
- Claviceps diseases, caused for example by *Claviceps purpurea* ;

Fusarium diseases, caused for example by *Fusarium culmorum* ;

Gibberella diseases, caused for example by *Gibberella zeae* ;

Monographella diseases, caused for example by *Monographella nivalis* ;

Smut and bunt diseases such as :

5 Sphacelotheca diseases, caused for example by *Sphacelotheca reiliana* ;

Tilletia diseases, caused for example by *Tilletia caries* ;

Urocystis diseases, caused for example by *Urocystis occulta* ;

Ustilago diseases, caused for example by *Ustilago nuda* ;

Fruit rot and mould diseases such as :

10 Aspergillus diseases, caused for example by *Aspergillus flavus* ;

Botrytis diseases, caused for example by *Botrytis cinerea* ;

Penicillium diseases, caused for example by *Penicillium expansum* ;

Sclerotinia diseases, caused for example by *Sclerotinia sclerotiorum* ;

Verticillium diseases, caused for example by *Verticillium albo-atrum* ;

15 Seed and soilborne decay, mould, wilt, rot and damping-off diseases :

Fusarium diseases, caused for example by *Fusarium culmorum* ;

Phytophthora diseases, caused for example by *Phytophthora cactorum* ;

Pythium diseases, caused for example by *Pythium ultimum* ;

Rhizoctonia diseases, caused for example by *Rhizoctonia solani* ;

20 Sclerotium diseases, caused for example by *Sclerotium rolfsii* ;

Microdochium diseases, caused for example by *Microdochium nivale* ;

Canker, broom and dieback diseases such as :

Nectria diseases, caused for example by *Nectria galligena* ;

Blight diseases such as :

25 Monilinia diseases, caused for example by *Monilinia laxa* ;

Leaf blister or leaf curl diseases such as :

Taphrina diseases, caused for example by *Taphrina deformans* ;

Decline diseases of wooden plants such as :

Esca diseases, caused for example by *Phaemoniella clamydospora* ;

30 Eutypa dieback, caused for example by *Eutypa lata* ;

Dutch elm disease, caused for example by *Ceratocystis ulmi* ;

Diseases of flowers and Seeds such as :

Botrytis diseases, caused for example by *Botrytis cinerea* ;

Diseases of tubers such as :

35 Rhizoctonia diseases, caused for example by *Rhizoctonia solani*.

The fungicide composition according to the invention may also be used against fungal diseases liable to grow on or inside timber. The term "timber" means all types of species of wood, and all types of working of this wood intended for construction, for example solid wood, high-density

wood, laminated wood, and plywood. The method for treating timber according to the invention mainly consists in contacting one or more compounds according to the invention, or a composition according to the invention ; this includes for example direct application, spraying, dipping, injection or any other suitable means.

5

The dose of active compound usually applied in the method of treatment according to the invention is generally and advantageously from 10 to 800 g/ha, preferably from 50 to 300 g/ha for applications in foliar treatment. The dose of active substance applied is generally and advantageously from 2 to 200 g per 100 kg of seed, preferably from 3 to 150 g per 100 kg of seed

10 in the case of seed treatment.

It is clearly understood that the doses indicated herein are given as illustrative examples of the method according to the invention. A person skilled in the art will know how to adapt the application doses, notably according to the nature of the plant or crop to be treated.

15 The fungicide composition according to the invention may also be used in the treatment of genetically modified organisms with the compounds according to the invention or the agrochemical compositions according to the invention. Genetically modified plants are plants into genome of which a heterologous gene encoding a protein of interest has been stably integrated. The expression "heterologous gene encoding a protein of interest" essentially means

20 genes which give the transformed plant new agronomic properties, or genes for improving the agronomic quality of the modified plant.

The compounds or mixtures according to the invention may also be used for the preparation of composition useful to curatively or preventively treat human or animal fungal diseases such as,

25 for example, mycoses, dermatoses, trichophyton diseases and candidiases or diseases caused by *Aspergillus spp.*, for example *Aspergillus fumigatus*.

The various aspects of the invention will now be illustrated with reference to the following tables of compounds and examples. The following tables illustrate in a non-limiting manner examples

30 of compounds according to the invention.

In the following examples, M+1 (or M-1) means the molecular ion peak, plus or minus 1 a.m.u. (atomic mass unit) respectively, as observed in mass spectroscopy and M (Apcl+) means the molecular ion peak as it was found via positive atmospheric pressure chemical ionisation in

35 mass spectroscopy.

In the following examples, the logP values were determined in accordance with EEC Directive 79/831 Annex V.A8 by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) on a reversed-phase column (C 18), using the method described below :

Temperature: 40°C ; Mobile phases : 0.1% aqueous formic acid and acetonitrile ; linear gradient from 10% acetonitrile to 90% acetonitrile.

Calibration was carried out using unbranched alkan-2-ones (comprising 3 to 16 carbon atoms) with known logP values (determination of the logP values by the retention times using linear interpolation between two successive alkanones).

The lambda max values were determined in the maxima of the chromatographic signals using the UV spectra from 190nm to 400nm.

Preparation example 1: N-Ethyl-N-methyl-N'-[4-(2-chlor-4-trifluoromethylpyridyl-6-oxy)-2,5-xylidyl]form-amidine - compound of formula (I)

0.25 g (0.79 mmol) of 4-(2-chlor-4-trifluoromethylpyridyl-6-oxy)-2,5-xylidine were dissolved in 10 ml of methanol and treated with 0.25 g of a solution of N-ethyl-N-methylformamiddimethylacetal in methanol (60%). The reaction mixture was stirred at 45°C for 12 h before the solvent was removed in vacuo to yield 200 mg (60% yield, 92% purity) of product; log P (pH 2.3) = 2.39

¹H NMR δ(ppm) 1.01 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 3.21 (s, 3H, NCH₃), 4.01 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6.71 (s, 1H, aryl-H), 6.86 (s, 1H, aryl-H), 7.29 (s, 1H, aryl-H), 7.61 (s, 1H, aryl-H), 7.65 (b, 1H, amidine-H).

Preparation of starting material:

4-(2-chlor-4-trifluoromethylpyridyl-6-oxy)-2,5-xylidine - compound of formula (VII)

1.76 g (12.86 mmol) of 4-amino-2,5-dimethylphenol, 2.50 g (11.56 mmol) of 2,6-dichloro-4-trifluoromethylpyridine and 1.95 g (14.14 mmol) of potassium carbonate were suspended in 50 ml of DMSO under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at 120°C for 6h, cooled down to room temperature, treated with 150 ml of water and 50 ml of a 2N solution of sodium hydroxide in water and extracted with dichloromethane (2x 100 ml). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. The crude product was purified by silica gel chromatography eluting with cyclohexane/ethyl acetate to yield the title compound in 64% yield (2.6 g, 92% purity); log P (pH 2.3) = 2.77.

¹H NMR δ(ppm) 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 4.73 (s, 2H, NH₂), 6.52 (s, 1H, aryl-H), 6.70 (s, 1H, aryl-H), 7.20 (s, 1H, aryl-H), 7.58 (s, 1H, aryl-H).

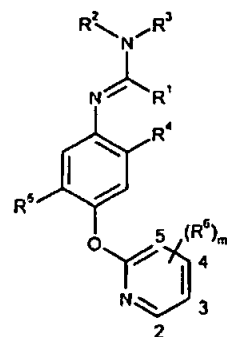


Table 1 :

example	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶		logP _s
2	H	Me	Et	Me	H	3-CF ₃	5-Cl	2.21
3	H	Me	Et	Me	H	4-Cl		1.50
4	H	Me	Et	Me	H	2-Cl	4-CF ₃	2.20
5	H	Me	Et	Me	H	3-Cl		1.58
6	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2.36
7	H	Me	iPr	Me	H	2-Cl	4-CF ₃	2.22
8	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl		1.84
9	H	Me	Et	Me	H	3-CF ₃		1.79
10	H	Me	Et	Me	Me	3-CF ₃		1.86
11	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2.11
12	H	Me	iPr	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2.52
13	H	Me	iPr	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2.51
14	H	Me	Et	Me	Me	3-I		2.10
15	H	Me	Et	Me	Me	3-Me	4-(2-Cl-Ph)	2.58
16	H	Me	Et	Me	H	3-Me	4-(2-Cl-Ph)	2.39
17	H	Me	Et	Me	H	3-I		1.87
18	H	Et	Et	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2.59
19	H	Me	nPr	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2.66
20	H	Me	iPr	Me	tBu	2-Cl	4-CF ₃	3.17
21	H	Me	iPr	Me	iPr	2-Cl	4-CF ₃	2.97
22	H	Me	Et	Me	tBu	2-Cl	4-CF ₃	2.83
23	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	4-Cl	1.58
24	H	Me	Et	Me	iPr	2-Cl	4-CF ₃	2.87
25	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	4-CF ₃	2.19
26	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl		1.78
27	H	Me	Et	Me	Me	4-CF ₃		1.96
28	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2.00
29	H	Me	nPr	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2.22

30	H	Me	Et	Me	Me	2-nPr	4-nPr	2.97
31	H	Me	Et	Me	Me	4-CN		1.42
32	H	Me	iPr	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2.24
33	H	Me	Et	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2.18
34	H	Me	iPr	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2.34
35	H	Me	Et	Me	Me	3-CN		1.47
36	H	Me	nPr	Me	Me	3-CN		1.63
37	H	Me	Allyl	Me	Me	3-CN		1.56
38	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	3-CN		1.58
39	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	3-CN		1.46
40	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Et	4-Cl	2.04
41	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Et	4-Cl	1.95
42	H	Me	nPr	Me	Me	2-Et	4-Cl	2.00
43	H	Me	iPr	Me	Me	3-CF ₃	5-Cl	2.29
44	H	Me	Et	Me	Me	3-CF ₃	5-Cl	2.15
45	H	Me	Et	Me	Me	2-(4-Cl-Ph)		2.86
46	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl		1.81
47	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl		1.95
48	H	Me	Et	Me	Me	2-Et	4-Cl	1.98
49	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-Me	2.01
50	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl	3-Me	2.21
51	H	Me	nPr	Me	Me	2-Cl	3-Me	2.17
52	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl	3-Me	2.05
53	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-iPr	4-Cl	2.34
54	H	Me	nPr	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2.35
55	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-iPr	4-Cl	2.22
56	H	Me	Et	Me	Me	4-Cl		1.75
57	H	Me	Et	Me	Me	2-Br		1.89
58	H	Me	nPr	Me	Me	2-Br		2.04
59	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Br		2.06
60	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Br		1.90
61	H	Me	Et	Me	Me	2-CF ₃		1.98
62	H	Me	Et	Me	Me	2,3-F ₂ -4-CF ₃		2.31
63	H	Me	nPr	Me	Me	2,3-F ₂ -4-CF ₃		2.48

Preparation example 64: N-Ethyl-N-methyl-N'-[4-(3-chloropyridyl-5-oxy)-2,5-xylyl]formamidine - compound of formula (I)

0.50 g (2.19 mmol) of 4-(3-chloropyridyl-5-oxy)-2,5-xyldine were dissolved in 10 ml of methanol and treated with 0.53 g of a solution of N-ethyl-N-methylformamiddimethylacetal in methanol (77%). The reaction mixture was stirred at 45°C for 12 h before the solvent was removed in vacuo to yield 620 mg (95% yield, 99% purity) of product; log P (pH 2.3) = 1.70.

¹H NMR δ(ppm) 1.19 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 2.48 (s, 3H, CH₃), 3.04 (s, 3H, NCH₃), 3.29 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6.77 (s, 1H, aryl-H), 7.14 (m, 1H, aryl-H), 7.21 (m, 1H, aryl-H), 7.94 (s, 1H, aryl-H), 8.12 (s, 1H, aryl-H), amidine-H not detected.

Preparation of starting material:

4-(3-chloropyridyl-5-oxy)-2,5-xyldine - compound of formula (VII)

2.7 g (10.45 mmol) of 4-(3-chloropyridyl-5-oxy)-2,5-dimethylnitrobenzene were dissolved in 10 ml of methanol and 10 ml of concentrated hydrochloric acid before 7.01 g (31.36 mmol) of stannous chloride were added. The reaction mixture was refluxed for 4 h, cooled to room temperature and extracted with dichloromethane (2 x 50 ml). The combined organic layers were dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness to yield 2.2 g of pure product (92%); log P (pH 2.3) = 1.83.

¹H NMR δ(ppm) 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃), 4.5 (b, 2H, NH₂), 6.90 (m, 1H, aryl-H), 7.32 (m, 1H, aryl-H), 7.49 (m, 1H, aryl-H), 7.55 (m, 1H, aryl-H), 8.27 (m, 1H, aryl-H).

4-(3-chloropyridyl-5-oxy)-2,5-dimethylnitrobenzene - compound of formula (IV)

2.00 g (10.78 mmol) of 4-chloro-2,5-dimethylnitrobenzene, 1.29 g (11.86 mmol) of 3-hydroxy-6-methylpyridine and 1.93 g (14.01 mmol) of potassium carbonate were suspended in 10 ml of DMF. The reaction mixture was refluxed for 2h, cooled down to room temperature, treated with 100 ml of water and 50 ml of a 2N solution of sodium hydroxide in water and extracted with dichloromethane (2x 100 ml). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. The crude product was purified by silica gel chromatography eluting with cyclohexane/ethyl acetate to yield the title compound in 94% yield (2.9, 95% purity); log P (pH 2.3) = 3.61.

¹H NMR δ(ppm) 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.58 (s, 3H, CH₃), 6.79 (m, 1H, aryl-H), 7.32 (m, 1H, aryl-H), 7.43 (m, 1H, aryl-H), 8.04 (m, 1H, aryl-H), 8.29 (m, 1H, aryl-H).

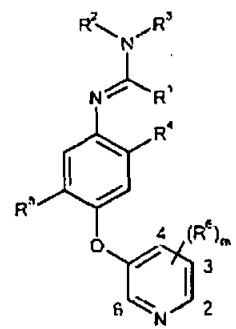


Table 2 :

N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	logP _a
65	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	0.60
66	H	Me	Et	Me	Me	6-Me	1.56
67	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl	1.82

5 Preparation example 68: N-Ethyl-N-methyl-N'-[4-(2-ethyl-3-chloropyridyl-4-oxy)-2,5-xylyl]form-
 amidine - compound of formula (I)

0.20 g (0.72 mmol) of 4-(2-ethyl-3-chloropyridyl-4-oxy)-2,5-xylidine and 5 mg of p-toluene
sulfonic acid were refluxed in 20 ml of trimethylformate for 3 h. The reaction mixture was cooled
to room temperature and the solvent was removed in vacuo. The residue was dissolved in 50 ml
10 of dichloromethane and subsequently treated with 0.09 g (1.45 mmol) of N-ethyl-N-
methylamine. After stirring at room temperature for 16 h the solvent and unreacted amine was
removed in vacuo to give the product in excellent yield (240 mg, 99%) and purity (98%); log P
(pH 2.3) = 1.47.

¹H NMR δ(ppm) 1.16 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.26 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, CH₃),
15 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.93 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂), 2.99 (s, 3H, NCH₃), 3.42 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H,
NCH₂), 6.40 (m, 1H, pyridine-H), 6.81 (s, 1H, Ph-H), 6.83 (s, 1H, Ph-H), 7.71 (s, 1H, amidine-H),
8.22 (m, 1H, pyridine-H).

Preparation of starting material:

20 4-(2-Ethyl-3-chloropyridyl-4-oxy)-2,5-xylidine - compound of formula (VII)

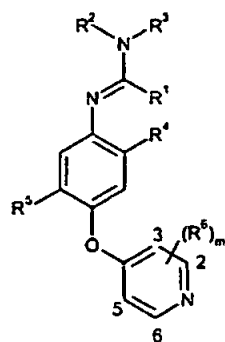
3.11 g (22.72 mmol) of 4-amino-2,5-dimethylphenol, 4.00 g (22.72 mmol) of 3,4-dichloro-2-
ethylpyridine and 5.02 g (36.05 mmol) of potassium carbonate were suspended in 50 ml of
DMSO under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at 120°C for 6h, cooled
down to room temperature, treated with 150 ml of water and 50 ml of a 2N solution of
25 sodium hydroxide in water and extracted with dichloromethane (2x 100 ml). The combined
organic extracts were dried (MgSO₄), filtered and evaporated to dryness. The crude product

2x

was purified by silica gel chromatography eluting with cyclohexane/ethyl acetate to yield the title compound in 59% yield (3.7 g, 97% purity); log P (pH 2.3) = 1.66.

¹H NMR δ(ppm) 1.25 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃), 2.91 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂), 4.64 (s, 2H, NH₂), 6.37 (m, 1H, pyridine-H), 6.57 (s, 1H, Ph-H), 6.68 (s, 1H, Ph-H), 8.17 (m, 1H, pyridine-H).

5



10 Table 3 :

N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	logP _s
69	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl		1.45
70	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl		1.66
71	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl		1.52
72	H	Me	nPr	Me	Me	2-Cl		1.56
73	H	Me	Allyl	Me	Me	2-Et	3-Cl	1.51
74	H	Me	nPr	Me	Me	2-Et	3-Cl	1.59
75	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Et	3-Cl	1.56
76	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Et	3-Cl	1.43
77	H	Me	Et	Me	Me	2-CF ₃		1.75
78	H	Me	nPr	Me	Me	2-CF ₃		1.75
79	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-CF ₃		1.78
80	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-CF ₃		1.69
81	H	Me	Allyl	Me	Me	2-Cl		1.74

Efficacy example A : *in vivo* preventive test on *Puccinia recondita* f. *Sp. tritici* (wheat brown rust).

- 15
- Solvent: 50 parts by weight of n,n-dimethylacetamid
- Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

- 5 To test for preventive activity, young plants are inoculated with a spore suspension of *Puccinia recondita* in a 0.1% strength aqueous agar solution. After the spray coating has dried on, the plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. The plants remain for 24 hours in an incubation cabinet at 20°C and a relative atmospheric humidity of 100%.
- 10 The plants are placed in a greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80% to promote the development of rust pustules.

The test is evaluated 10 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

- 15 In this test the following compounds according to the invention showed an efficacy of 70% or even higher at a concentration of 1000ppm of active ingredient: 1; 3; 4; 5; 6; 7; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 18; 19; 23; 26; 27; 28; 29; 32; 33; 34; 35; 42; 43; 44; 47; 50; 57; 58; 59; 60; 61; 64; 66; 68; 69; 70; 71; 74; 75; 76; 81.

20 Efficacy example B: *in vivo* preventive test on *Erysiphe graminis* (Powdery mildew on Barley)

Solvent: 50 parts by weight of n,n-dimethylacetamid

Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

- 25 To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound or active compound combination is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for preventive activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound or active compound combination at the stated rate of application.

30

After the spray coating has dried on, the plants are dusted with spores of *Erysiphe graminis* f.sp. *hordei*.

The plants are placed in a greenhouse at a temperature of approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of approximately 80% to promote the development of mildew pustules.

35

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

In this test the following compounds according to the invention showed an efficacy of 70% or even higher at a concentration of 1000ppm of active ingredient: 1; 3; 4; 6; 7; 10; 11; 12; 14

; 18 ; 19 ; 23 ; 26 ; 27 ; 28 ; 29 ; 33 ; 34 ; 35 ; 42 ; 43 ; 44 ; 47 ; 64 ; 66 ; 68 ; 69 ; 70 ; 72 ; 74 ; 75 ; 76.

Efficacy example C : *in vivo* protective test on *Alternaria solani* (Leaf spot of tomato)

- 5 Solvent: 49 parts by weight of N, N-dimethylformamide
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl/polyglycolether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with
10 water to the desired concentration.

To test for protective activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Alternaria solani*. The plants remain for one day in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of 100%. Then
15 the plants are placed in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of 98%.

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control while an efficacy of 100% means that no disease is observed..
20 In this test, invention related compounds of the following formula revealed an efficacy of 70% or higher at a concentration of 500 ppm of active ingredient : 1 ; 6 ; 12 ; 23 ; 48 ; 69.

Efficacy example D : *in vivo* protective test on *Podosphaera leucotricha* (apples).

- 25 Solvent: 24,5 parts by weight of acetone
24,5 parts by weight of dimethylacetamide
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with
30 water to the desired concentration.

To test for protective activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of the causal agent of apple mildew (*Podosphaera leucotricha*). The plants are then placed in a greenhouse at approximately 23°C and a relative atmospheric humidity of approximately 70%.
35

The test is evaluated 10 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

In this test the compounds according to the invention of the following structures showed efficacy of 70% or even higher at a concentration of 100ppm of active ingredient : 1 ; 6 ; 12 ; 13 ; 23 ; 28 ; 34 ; 66 ; 69 ; 73 ; 74.

Efficacy example E : *in vivo* protective test on *Sphaerotheca fuliginea* (cucumbers)

Solvent: 24,5 parts by weight of acetone
24,5 parts by weight of dimethylacetamide
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for protect activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of *Sphaerotheca fuliginea*. The plants are then placed in a greenhouse at approximately 23°C and a relative atmospheric humidity of approximately 70 %.

The test is evaluated 7 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

In this test the compounds according to the invention of the following structures showed efficacy of 70% or even higher at a concentration of 100ppm of active ingredient : 1 ; 6 ; 12 ; 13 ; 21 ; 22 ; 23 ; 26 ; 28 ; 33 ; 34 ; 42 ; 48 ; 54 ; 55 ; 57 ; 66 ; 68 ; 69 ; 73 ; 74 ; 75.

Efficacy example F : *in vivo* protective test on *Uromyces appendiculatus* (beans)

Solvent: 24,5 parts by weight of acetone
24,5 parts by weight of dimethylacetamide
Emulsifier: 1 part by weight of alkylaryl polyglycol ether

To produce a suitable preparation of active compound, 1 part by weight of active compound is mixed with the stated amounts of solvent and emulsifier, and the concentrate is diluted with water to the desired concentration.

To test for protective activity, young plants are sprayed with the preparation of active compound at the stated rate of application. After the spray coating has dried on, the plants are inoculated with an aqueous spore suspension of the causal agent of bean rust (*Uromyces appendiculatus*)

31

and then remain for 1 day in an incubation cabinet at approximately 20°C and a relative atmospheric humidity of 100 %.

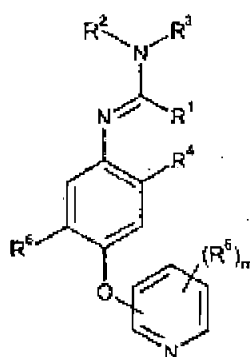
5 The plants are then placed in a greenhouse at approximately 21°C and a relative atmospheric humidity of approximately 90 %.

The test is evaluated 10 days after the inoculation. 0% means an efficacy which corresponds to that of the control, while an efficacy of 100% means that no disease is observed.

In this test the compounds according to the invention of the following structures showed efficacy of 70% or even higher at a concentration of 10ppm of active ingredient : 48 ; 50 ; 54 ; 55 ; 57

CLAIMS

1. A phenyl-amidine derivative of formula (I) :



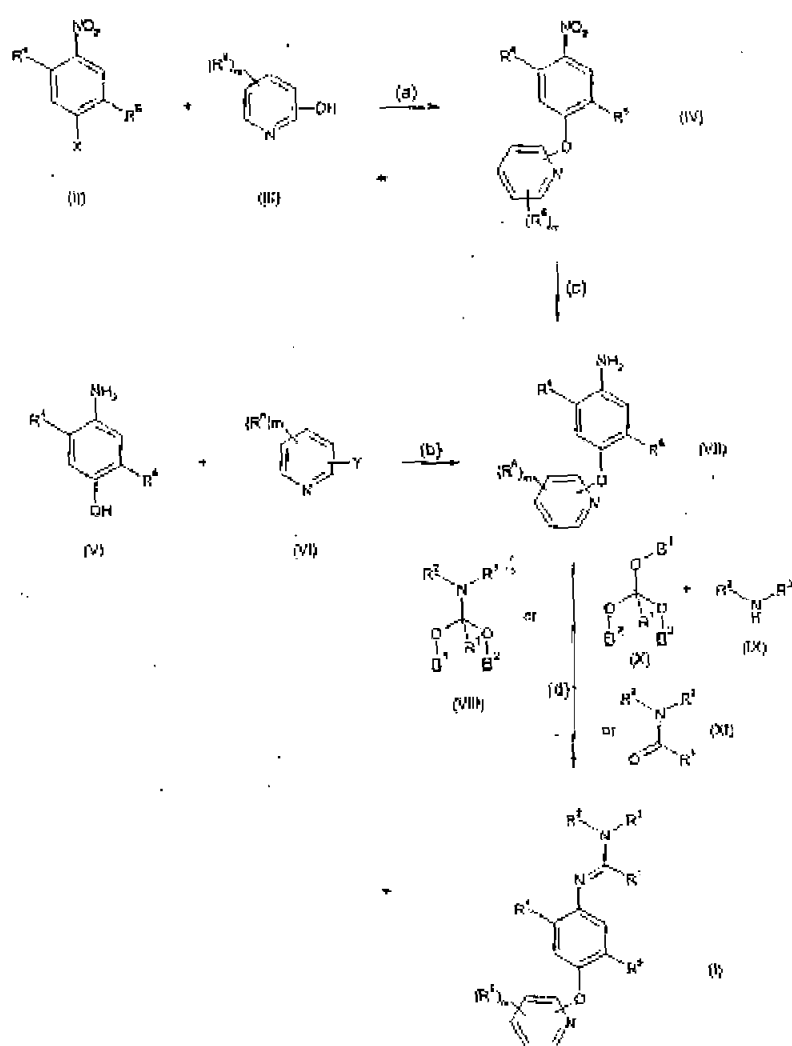
(I)

wherein

- R^1 represents H, a substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl, a substituted or non substituted C_2 - C_{12} -alkenyl, a substituted or non substituted C_2 - C_{12} -alkynyl, SH or a substituted or non substituted S- C_1 - C_{12} -alkyl;
- R^2 represents a substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl;
- R^3 represents a substituted or non substituted C_2 - C_{12} -alkyl, substituted or non substituted C_3 - C_6 -cycloalkyl, substituted or non substituted C_2 - C_{12} -alkenyl, substituted or non substituted C_2 - C_{12} -alkynyl, halogeno- C_1 - C_{12} -alkyl; or
- R^1 and R^2 , R^1 and R^3 or R^2 and R^3 can form together a substituted or non substituted 5 to 7-membered heterocycle;
- R^4 represents a substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl, a halogen atom, halogeno- C_1 - C_{12} -alkyl, substituted or non substituted O- C_1 - C_{12} -alkyl or cyano;
- R^5 represents H, a substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl, a halogen atom, halogeno- C_1 - C_{12} -alkyl, substituted or non substituted O- C_1 - C_{12} -alkyl or cyano;
- m represents 1, 2, 3 or 4;
- R^6 represents H, halogen, cyano, substituted or non substituted phenoxy, substituted or non substituted phenyl, substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl, or halogeno- C_1 - C_{12} -alkyl, NR^7R^8 , OR^7 , SR^7 , trialkysilyl, $COOR^7$, $C(R^7)=NOR^8$;
- R^7 , R^8 represent H, substituted or non substituted C_1 - C_{12} -alkyl, aryl;
- R^7 and R^8 may form a substituted or non substituted, saturated or non saturated 5- to 7-membered heterocycle;

as well as salts; N-oxides, metallic complexes, metalloidic complexes and optically active or geometric isomers thereof.

2. A compound of formula (I) according to claim 1 wherein
- R¹ represents H, C₁-C₁₂-alkyl or SH ; or
 - R² represents methyl or ethyl ; or
 - R³ represents C₂-C₁₂-alkyl, C₂-C₁₂-alkenyl or C₃-C₆-cycloalkyl ; or
 - 5 • R² and R³ can form together a substituted or non substituted 5- to 7-membered heterocycle ; or
 - R⁴ represents C₁-C₁₂-alkyl or a halogen atom ; or
 - R⁵ represents a C₁-C₁₂-alkyl or a halogen atom; or
 - R⁶ represents H, a halogen atom, cyano, substituted or non substituted C₁-C₁₂-alkyl, or halogeno-C₁-C₁₂-alkyl, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, COOR⁷; or
 - 10 • R⁷ and R⁸ independently represent H, methyl, ethyl, substituted phenyl ; or
 - R⁷ and R⁸ may form a substituted or non substituted, saturated or non saturated 5- to 7-membered heterocycle.
- 15 3. A compound of formula (I) according to claims 1 or 2 wherein
- R¹ represents C₁-C₁₂-alkyl ; or
 - R³ represents a non substituted C₂-C₄-alkyl, C₃-C₄-alkenyl or cyclopropyl ; or
 - R² and R³ can form together a 6-membered heterocycle ; or
 - R⁴ represents a non substituted C₁-C₁₂-alkyl or a chlorine atom ; or
 - 20 • R⁵ represents a non substituted C₁-C₁₂-alkyl or a chlorine atom ; or
 - R⁷ and R⁸ may form a piperidinyl or a morpholinyl.
4. A compound of formula (I) according to claims 1 to 3 wherein
- R¹ represents methyl or ethyl ; or
 - 25 • R³ represents ethyl, n-propyl, i-propyl, propenyl or allyl ; or
 - R² and R³ can form together a piperidinyl or a pyrrolidinyl ; or
 - R⁴ represents methyl or ethyl ; or
 - R⁵ represents methyl or ethyl.
- 30 5. A compound of formula (I) according to claims 1 to 4 wherein R² and R³ form together a bis-alkylated-pyrrolidinyl.
6. A compound of formula (I) according to claim 5 wherein R² and R³ form together a bis-methyl-pyrrolidinyl.
- 35 7. A process for the preparation of a compound of formula (I) according to claims 1 to 6 comprising the following steps:



8. A method for controlling phytopathogenic fungi of crops, characterized in that an agronomically effective and substantially non-phytotoxic quantity of a compound according to claims 1 to 6 is applied to the soil where plants grow or are capable of growing, to the leaves and/or the fruit of plants or to the seeds of plants.

DERIVADOS FUNGICIDAS DE FENILAMIDINA SUSTITUIDA CON PIRIDINILOXI

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a derivados de fenil-amidina 2,5-disustituida-4-piridiniloxi-sustituido, especialmente a derivados de fenil-amidina 2,5-dialquil-4-piridiniloxi-sustituido, su procedimiento de preparación, su uso como agentes activos fungicidas, particularmente en forma de composiciones fungicidas, y métodos luchar contra hongos fitopatógenos, especialmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones.

10

En la solicitud de patente internacional WO-00/46184 se describen ciertos derivados de fenil-amidina. Sin embargo, este documento no describe o sugiere específicamente seleccionar tales compuestos en los que el anillo de fenilo está sustituido de acuerdo con la invención, permitiendo así una actividad fungicida inesperada y significativamente mayor.

15

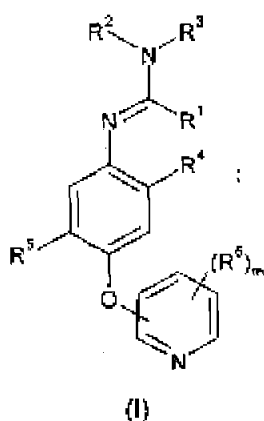
Siempre es de gran interés en el campo de la agricultura el uso de nuevos compuestos plaguicidas con objeto de evitar o luchar contra el desarrollo de cepas resistentes a los ingredientes activos. Es también de gran interés el uso de nuevos compuestos que sean más activos que los ya conocidos, con el objeto de reducir las cantidades de compuesto activo que ha de usar el agricultor, mientras que al mismo tiempo se mantiene una eficacia al menos equivalente a la de los compuestos ya conocidos.

20

Se ha encontrado ahora una nueva familia de compuestos que poseen los efectos o ventajas anteriormente mencionados.

25

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona derivados de fenil-amidina 2,5-disustituida-4-piridiniloxi-sustituido de fórmula (I) :



30

en el que

- R^1 representa H, un alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir, un alquenilo C_2-C_{12} sustituido o sin sustituir, un alquinilo C_2-C_{12} sustituido o sin sustituir, SH o un S-alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir;
- 5 • R^2 representa un alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir;
- R^3 representa un alquilo C_2-C_{12} sustituido o sin sustituir, un cicloalquilo C_3-C_6 sustituido o sin sustituir, un alquenilo C_2-C_{12} sustituido o sin sustituir, un alquinilo C_2-C_{12} sustituido o sin sustituir, halógeno-alquilo C_1-C_{12} ; o
- 10 • R^1 y R^2 , R^1 y R^3 o R^2 y R^3 pueden formar juntos un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir;
- R^4 representa un alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C_1-C_{12} , O-alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir o ciano;
- R^5 representa H, un alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C_1-C_{12} , O-alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir o ciano;
- 15 • m representa 1, 2, 3 ó 4;
- R^6 representa H, halógeno, ciano, fenoxi sustituido o sin sustituir, fenilo sustituido o sin sustituir, alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir o halógeno-alquilo C_1-C_{12} , NR^7R^8 , OR^7 , SR^7 , trialkilsililo, $COOR^7$, $C(R^7)=NOR^8$;
- R^7 , R^8 representan H, alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir, arilo;
- 20 • R^7 y R^8 pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, saturado o no saturado;

así como sales; N-óxidos, complejos metálicos, complejos metaloides y sus isómeros ópticamente activos o isómeros geométricos.

- 25 Cualquiera de los compuestos según la invención puede existir en una o más formas de isómeros ópticos o quirales, dependiendo del número de centros asimétricos en el compuesto. Así, la invención se refiere igualmente a todos los isómeros ópticos y a sus mezclas racémicas o escalémicas (el término "escalémico" denota una mezcla de enantiómeros en diferentes proporciones), y a las mezclas de todos los posibles estereoisómeros, en todas las
- 30 proporciones. Pueden separarse los diaestereoisómeros y/o los isómeros ópticos de acuerdo con los métodos que son conocidos *per se* por el hombre ordinario experto en la técnica.

- Cualquiera de los compuestos según la invención puede existir también en una o más formas de isómeros geométricos, dependiendo del número de dobles enlaces en el compuesto. Así, la invención se refiere igualmente a todos los isómeros geométricos y a todas las posibles
- 35 mezclas, en todas las proporciones. Pueden separarse los isómeros geométricos de acuerdo con métodos generales, que son conocidos *per se* por el hombre ordinario experto en la técnica.

Para los compuestos según la invención, halógeno significa uno entre flúor, bromo, cloro o yodo y heteroátomo puede ser nitrógeno, oxígeno o azufre.

5 Los compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R¹ representa H; alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ como metilo y etilo; o SH.

Otros compuestos preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R² representa metilo o etilo.

10 Otros compuestos aún preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R³ representa alquilo C₂-C₁₂, preferiblemente un alquilo C₂-C₄ no sustituido como etilo, n-propilo, i-propilo; alquenilo C₂-C₁₂, preferiblemente alquenilo C₃-C₄ como propenilo o alilo; cicloalquilo C₃-C₆ como ciclopropilo.

15 Otros compuestos aún preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R² y R³ pueden formar juntos un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, preferiblemente un heterociclo de 6 miembros, más preferiblemente un piperidinilo o un pirolidinilo, incluso más preferiblemente un pirolidinilo bis-alquilado como un bis-metil-pirolidinilo.

20 Otros compuestos aún preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R⁴ representa alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente un alquilo C₁-C₁₂ sin sustituir como metilo y etilo; un átomo de halógeno como un átomo de cloro.

25 Otros compuestos aún preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R⁵ representa un alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente un alquilo C₁-C₁₂ sin sustituir como metilo y etilo; un átomo de halógeno como un átomo de cloro.

30 Otros compuestos aún preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R⁶ representa H, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir o halógeno-alquilo C₁-C₁₂, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, COOR⁷.

35 Compuestos aun preferidos de fórmula (I) según la invención son aquellos en los que R⁷ o R⁸ representan independientemente H, metilo, etilo, arilo, fenilo preferiblemente sustituido o pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, saturado o no saturado, preferiblemente piperidinilo o morfolinilo.

Las preferencias anteriormente mencionadas con relación a los sustituyentes de los compuestos según la invención pueden combinarse de varias formas. Estas combinaciones de



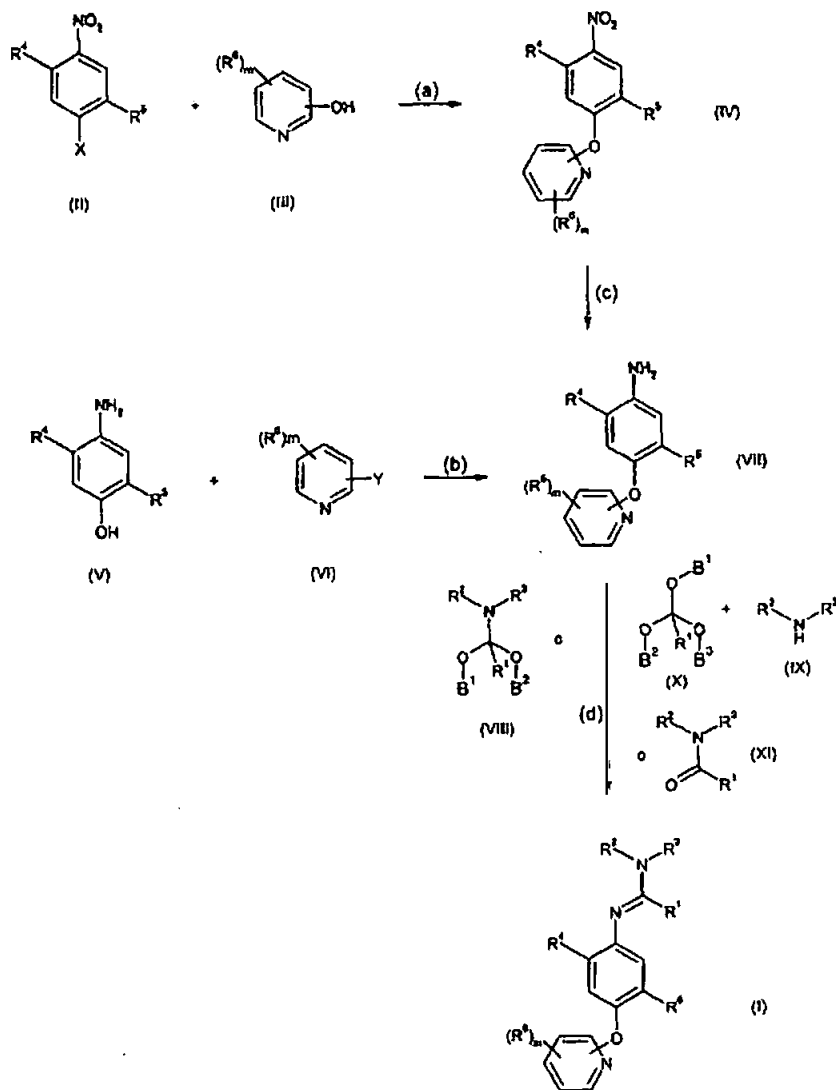
características preferidas proporcionan así subclases de compuestos según la invención. Ejemplos de tales subclases de compuestos preferidos según la invención pueden combinar:

- características preferidas de R^1 con características preferidas de R^2 a R^8 ;
- características preferidas de R^2 con características preferidas de R^1 a R^8 ;
- 5 - características preferidas de R^3 con características preferidas de R^1 a R^8 ;
- características preferidas de R^4 con características preferidas de R^1 a R^8 ;
- características preferidas de R^5 con características preferidas de R^1 a R^8 ;
- características preferidas de R^6 con características preferidas de R^1 a R^8 ;
- 10 - características preferidas de R^7 con características preferidas de R^1 a R^8 .

En estas combinaciones de las características preferidas de los sustituyentes de los compuestos según la invención, dichas características preferidas también pueden seleccionarse entre las características más preferidas de cada uno de R^1 a R^8 para formar subclases más preferidas de compuestos según la invención.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I).

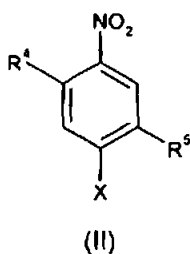
Generalmente, la preparación del compuesto de fórmula (I) según la invención puede realizarse según se ilustra en el esquema 1.



Esquema 1

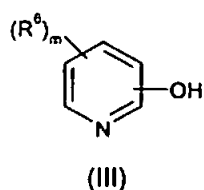
Los derivados de nitrofeniléter de fórmula (IV) pueden obtenerse según el procedimiento (a)

5 haciendo reaccionar derivados de nitrobenzeno de fórmula (II)



en el que

- R^4 y R^5 son como se definen en la presente memoria ;
 - X representa halógeno, triflato, SOMe, mesilato o tosilato ;
- 10 con derivados de hidroxipiridina de fórmula (III)



en el que

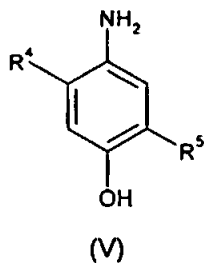
- R^6 y m son como se definen en la presente memoria.

5 El procedimiento (a) según la invención puede comprender además una o más de las siguientes características:

- presencia de una base;
- presencia de un diluyente;
- presencia de un catalizador

10

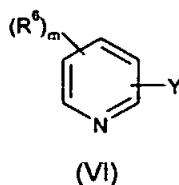
Los derivados de anilina de fórmula (VII) pueden obtenerse según el procedimiento (b) haciendo reaccionar derivados de anilina de fórmula (V)



15 en el que

- R^4 y R^5 son como se definen en la presente memoria ;

con derivados de piridina de fórmula (VI)



20 en el que

- R^6 y m son como se definen en la presente memoria.
- Y representa halógeno, triflato, SMe, mesilato o tosilato ;

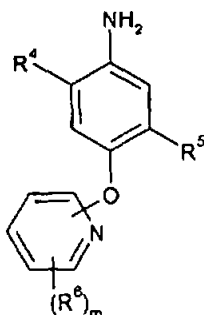
El procedimiento (b) según la invención puede comprender además una o más de las siguientes características:

- 25
- presencia de una base;
 - presencia de un diluyente;
 - presencia de un catalizador

El procedimiento (b) continúa después con (c) la reducción de los derivados de nitrofeniléter de fórmula (IV). Preferiblemente, la reacción de reducción se realiza en presencia de cloruro

30 estannoso en ácido clorhídrico concentrado.

Los derivados de amidina de fórmula (I) pueden obtenerse según el procedimiento (d) haciendo reaccionar derivados de anilina de fórmula (VII)



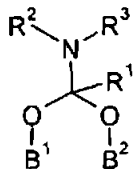
(VII)

en el que R^4 , R^5 , R^6 y m son como se definen anteriormente.

Pueden considerarse varias alternativas al procedimiento (d) según la invención, se definen como procedimiento (d1), procedimiento (d2) y procedimiento (d3) según la invención.

El procedimiento (d) según la invención comprende hacer reaccionar derivados de anilina de fórmula (VII) con diferentes reactivos, definiendo así los procedimientos (d1), (d2) y (d3) respectivamente

El procedimiento (d1) se realiza usando adicionalmente derivados de amino-acetal de fórmula (VIII)



(VIII)

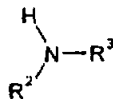
en el que

- R^1 , R^2 , R^3 son como se definen en la presente memoria ;
- B^1 y B^2 representan cada uno alquilo o juntos cicloalquilo.

El procedimiento (d1) según la invención puede comprender además una o más de las siguientes características:

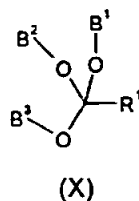
- presencia de un ácido o de una base;
- presencia de un diluyente.

El procedimiento (d2) se realiza usando además derivados de amina de fórmula (IX)



(IX)

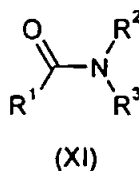
en el que R^2 y R^3 son como se definen en la presente memoria; en presencia de derivados de ortoéster de fórmula (X)



5 en el que

- R^1 es como se define en la presente memoria;
- B^1 , B^2 y B^3 representan cada uno alquilo.

El procedimiento (d3) se realiza usando adicionalmente derivados de amida de fórmula (XI)



en el que R^1 , R^2 , R^3 son como se definen en la presente memoria;

El procedimiento (d3) según la invención puede comprender además una o más de las siguientes características:

- 15
- presencia de un agente de halogenación como PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 ;
 - presencia de un diluyente.

Diluyentes adecuados para realizar los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención son todos los disolventes orgánicos inertes habituales. Se da preferencia al uso de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalino; hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano o tricloroetano; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, metil t-butiléter, metil t-amiléter, dioxano, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o isobutironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida hexametilfosfórica; sus mezclas con agua o agua pura.

Los diluyentes adecuados para realizar los procedimientos (d1), (d2) y (d3) según la invención son en cada caso todos los disolventes orgánicos inertes habituales. Se da preferencia al uso de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, tales como éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalino; éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, metil t-butiléter, metil t-amiléter, dioxano, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o

isobutironitrilo o benzonitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida hexametilfosfórica; ésteres, tales como acetato de metilo o acetato de etilo; sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido; o sulfonas, tales como sulfolano; alcoholes, tales como metanol, etanol, n- o isopropanol, n-, iso-, sec- o t-butanol, etanodiol, propano-1,2-diol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, di-etilenglicolmonoetiléter; sus mezclas con agua o agua pura.

Ligantes ácidos adecuados para realizar los procedimientos (a), (b) y (c) según la invención son todas las bases orgánicas e inorgánicas habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de metales alcalinotérreos o hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrógenocarbonatos de metales alcalinos, tales como hidruro de sodio, amida de sodio, diisopropilamida de litio, metanolato de sodio, etanolato de sodio, t-butanolato de sodio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de calcio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio o carbonato de amonio; y también aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o diazabicycloundeceno (DBU).

Ligantes ácidos adecuados para realizar los procedimientos (b), (c) y (d) según la invención son todas las bases orgánicas e inorgánicas habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de metales alcalinotérreos o hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, fluoruros, fosfatos, carbonatos o hidrógenocarbonatos de metales alcalinotérreos, tales como hidruro de sodio, amida de sodio, diisopropilamida de litio, metanolato de sodio, etanolato de sodio, t-butanolato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, acetato de sodio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, fluoruro de potasio, fluoruro de cesio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de sodio o carbonato de cesio; y también aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilbencilamina, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilaminopiridina, di-azabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) o di-azabicycloundeceno (DBU).

Ácidos adecuados para realizar el procedimiento (d1) según la invención son todos los ácidos orgánicos e inorgánicos habituales para tales reacciones. Se da preferencia al uso de ácido para-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico (gas, disolución acuosa u orgánica) o ácido sulfúrico.

Agentes de condensación adecuados para realizar el procedimiento (d3) según la invención son todos los agentes de condensación habituales para tales reacciones de amidación. Se da

preferencia al uso de un formador de haluro de ácido, tal como fosgeno, tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, tricloruro de fósforo, óxido de tricloruro de fósforo o cloruro de tionilo; formador de anhídrido, tal como cloroformiato de etilo, cloroformiato de metilo, cloroformiato de isopropilo, cloroformiato de isobutilo o metanosulfonil-cloruro; carbodiimidas, tales como N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) u otros agentes condensadores habituales, tales como pentóxido de fósforo, ácido polifosfórico, N,N'-carbonil-diimidazol, 2-etoxi-N-etoxycarbonil-1,2-dihidroquinolina (EEDQ), trifenilfosfina/tetraclorometano, o bromotripirrolidino-fosfonio-hexafluorofosfato.

10 Los compuestos de fórmula (I) según la invención pueden prepararse según los procedimientos descritos en la presente memoria. Deberá entenderse sin embargo que, en base a su conocimiento general y a las publicaciones disponibles, el experto en la técnica será capaz de adaptar estos procedimientos a las características de cada uno de los compuestos que se desea sintetizar.

15

En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a una composición fungicida que comprende una cantidad eficaz y no fitotóxica de un compuesto activo de fórmula (I).

La expresión "cantidad eficaz y no fitotóxica" se refiere a una cantidad de composición según la invención que es suficiente para combatir o destruir los hongos presentes o que pueden aparecer en los cultivos, y que no conlleva ningún síntoma apreciable de fitotoxicidad para dichos cultivos. Dicha cantidad puede variar en un amplio intervalo dependiendo del hongo que se va a combatir, el tipo de cultivo, las condiciones climáticas y los compuestos incluidos en la composición fungicida según la invención.

Esta cantidad se puede determinar por ensayos en campo sistemáticos, que están dentro de las capacidades de un experto en la técnica.

Así, según la presente invención, se proporciona una composición fungicida que comprende, como ingrediente activo, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula general (I), como se define anteriormente, y un soporte, vehículo o carga aceptable desde el punto de vista agrícola. Según la presente invención, el término "soporte" se refiere a un compuesto orgánico o inorgánico, natural o sintético, con el que se combina o asocia el compuesto de fórmula (I) para hacerlo más fácilmente aplicable, fundamentalmente sobre las partes de la planta. Así, este soporte es generalmente inerte y debería ser aceptable desde el punto de vista agrícola. El soporte puede ser un sólido o un líquido. Los ejemplos de soportes adecuados incluyen arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, en particular butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales y derivados de los mismos. También se pueden utilizar mezclas de tales soportes.

La composición según la invención puede comprender también componentes adicionales. En particular, la composición puede comprender también un tensioactivo. El tensioactivo puede ser un emulsionante, un agente dispersante o un agente humectante, de tipo iónico o no iónico o

una mezcla de estos tensioactivos. Se puede hacer mención, por ejemplo, a sales de poli(ácido acrílico), sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o naftalenosulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o ácidos grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (en particular alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres del ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (en particular tauratos de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polioxietilados, ésteres de ácidos grasos con polioles, y derivados de los compuestos presentes que contienen funciones sulfato, sulfonato y fosfato. La presencia de al menos un tensioactivo es por lo general esencial cuando el compuesto activo y/o el soporte inerte son insolubles en agua, y cuando el agente vector para la aplicación es agua. Preferiblemente, el contenido en tensioactivo puede estar comprendido entre 5% y 40% en peso de la composición.

Opcionalmente, también pueden incluirse otros componentes, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetración, estabilizantes, agentes secuestrantes. Más generalmente, los compuestos activos se pueden combinar con cualquier aditivo sólido o líquido, que se adapte a las técnicas convencionales de formulación.

En general, la composición conforme a la invención puede contener de 0,05 a 99% en peso de compuesto activo, preferiblemente, de 10 a 70% en peso.

Las composiciones conformes a la presente invención se pueden usar en diversas formas tales como dispensador de aerosol, suspensión en cápsulas, concentrado para fumigación en frío, polvo fino para espolvorear, concentrado emulsionable, emulsión de aceite en agua, emulsión de agua en aceite, granulados encapsulados, granulados finos, concentrado fluido para el tratamiento de semillas, gas (a presión), producto generador de gas, granulados, concentrado para fumigación en caliente, macrogranulados, microgranulados, polvo dispersable en aceite, concentrado fluido miscible en aceite, líquido miscible en aceite, pasta, bastoncillos, polvo para tratamiento de semillas en seco, semillas revestidas con un plaguicida, concentrado soluble, polvo soluble, solución para el tratamiento de semillas, concentrado en suspensión (concentrado fluido), líquido de muy bajo volumen (ulv), suspensión de muy bajo volumen (ulv), granulados o comprimidos dispersables en agua, polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión, granulados o comprimidos solubles en agua, polvo soluble en agua para el tratamiento de semillas y polvo humectable

Estas composiciones incluyen no sólo composiciones que están listas para ser aplicadas a la planta o semilla que se tenga que tratar por medio de un dispositivo adecuado, tal como un dispositivo pulverizador o de aplicación de polvo fino, sino también las composiciones concentradas comerciales que han de diluirse antes de la aplicación al cultivo.

Los compuestos según la invención pueden mezclarse también con uno o más sustancias activas insecticidas, fungicidas, bactericidas, atrayentes, acaricidas o feromonas u otros compuestos con actividad biológica. Las mezclas así obtenidas tienen un espectro de actividad más amplio.

Las mezclas con otros compuestos fungicidas son particularmente ventajosas. Ejemplos de compañeros fungicidas de mezcla adecuados pueden seleccionarse en las siguientes listas:

5 B1) un compuesto capaz de inhibir la síntesis del ácido nucleico como benalaxilo, benalaxilo-M, bupirinato, chiralaxil, clozilación, dimetirimol, etirimol, furalaxil, himexazol, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolírico ;

B2) un compuesto capaz de inhibir la mitosis y división celular como benomil, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida;

10 B3) un compuesto capaz de inhibir la respiración, por ejemplo como inhibidor de la respiración-CI como diflumetorim;

como inhibidor de la respiración CII como boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanil, furametpyr, mepronil, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida;

15 como inhibidor de la respiración CIII como azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina;

B4) un compuesto capaz de actuar como desacoplador como dinocap, fluazinam;

B5) un compuesto capaz de inhibir la producción de ATP como acetato de fentin, cloruro de fentin, hidróxido de fentin, siltiofam;

20 B6) un compuesto capaz de inhibir la biosíntesis de AA y proteínas como andoprim, blasticidina-S, ciprodinil, kasugamicina, hidrocloreto de kasugamicina hidratada, mepanipirim, pirimetanil;

B7) un compuesto capaz de inhibir la transducción de señal como fenpiclonil, fludioxonil, quinoxifen;

25 B8) un compuesto capaz de inhibir la síntesis de lípidos y membranas como clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolin, pirazofos, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotilano, tolclofos-metilo, bifenilo, iodocarb, propamocarb, propamocarb-hidrocloreto;

30 B9) un compuesto capaz de inhibir la biosíntesis de ergosterol como fenhexamida, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalil, sulfato de

imazalil, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol, aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidin, espiroxamina, naftifina, piributicarb, terbinafina;

5 B10) un compuesto capaz de inhibir la síntesis de la pared celular como bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A;

B11) un compuesto capaz de inhibir la biosíntesis de melanina como carpropamid, diclocimét, fenoxanil, ftalida, piroquilon, triciclazol;

B12) un compuesto capaz de inducir una defensa del hospedador como acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinil;

10 B13) un compuesto capaz de tener una acción multi-sitio como captafol, captan, clorotalonil, preparaciones de cobre tales como hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, mezcla Bordeaux y oxina-cobre, diclofluanid, ditianon, dodina, base libre dodina, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminocladina, albesilato de iminocladina, triacetato de iminocladina, mancozeb, maneb, metiram, metiram zinc, propineb, azufre y preparaciones de azufre que
15 incluyen polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanid, zineb, ziram;

B14) un compuesto seleccionado de la siguiente lista: amibromdol, bentiazol, betoxazin, capsimicin, carvona, quinometionato, cloropicrin, cufraneb, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofen, dicloran, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat,
20 difenilamina, etaboxam, ferimzona, flumetover, flusulfamida, fosetil-aluminio, fosetil-calcio, fosetil-sodio, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenzeno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, isotiocianato de metilo, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilinona, oxamocarb, oxifentiin, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, ácido fosforoso y sus sales, piperalina,
25 propanosina-sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triciamida, zarilamid y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-Cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-
30 piridindicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-.alfa.-(metoximetileno)-bencenoacetato de metilo, 4-Cloro-alfa-propinilo-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propinilo)fenil]etil]-bencenoacetamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-

trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-iodo-3-propil-benzopiranon-4-ona, N-((Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil)-2-fenilacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida, 2-[[[1-[3(1Fluoro-2-feniletil)oxi]fenil]etilideno]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-bencenoacetamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, ácido 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carbotioico.

La composición según la invención que comprende una mezcla de un compuesto de fórmula (I) con un compuesto bactericida puede ser también particularmente ventajosa. Ejemplos de compañeros bactericidas de mezcla adecuados pueden seleccionarse en la siguiente lista: bronopol, diclorofen, nitrapirin, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomycin, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

El compuesto de fórmula (I) y la composición fungicida según la invención pueden usarse para combatir de forma curativa o preventiva los hongos fitopatógenos de las plantas o de los cultivos. Así, según otro aspecto de la invención, se proporciona un método para combatir de forma curativa o preventiva los hongos fitopatógenos de plantas o cultivos, caracterizado porque se aplica un compuesto de fórmula (I) o una composición fungicida según la invención a la semilla, a la planta o al fruto de la planta o al suelo en el que crece o en el que se desea que crezca la planta.

El método de tratamiento según la invención puede también ser útil para tratar material de propagación tal como tubérculos o rizomas, pero también semillas, plántulas o siembras de plántulas y plantas o siembras de plantas. Este procedimiento de tratamiento también puede ser útil para tratar raíces. El método de tratamiento según la invención también puede ser útil para tratar las partes aéreas de la planta tales como troncos, tallos o vástagos, hojas, flores y frutos de la planta en cuestión.

Entre las plantas que se pueden proteger por el método según la invención, se puede hacer mención de algodón; linaza; vid; cultivos frutales o vegetales tales como *Rosaceae sp.* (por ejemplo, frutos con pepitas tales como manzanas y peras, pero también frutos con hueso tales como albaricoques, almendras y melocotones), *Ribesioideae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (por ejemplo, árbol del plátano y plataneros), *Rubiaceae sp.*,

Theaceae sp., *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (por ejemplo limones, naranjas y pomelos); *Solanaceae* sp. (por ejemplo, tomates), *Liliaceae* sp., *Asteraceae* sp. (por ejemplo, lechugas), *Umbelliferae* sp., *Cruciferae* sp., *Chenopodiaceae* sp., *Cucurbitaceae* sp., *Papilionaceae* sp. (por ejemplo, guisantes), *Rosaceae* sp. (por ejemplo, fresas); grandes cultivos tales como

5 *Graminae* sp. (por ejemplo, maíz, césped o cereales como el trigo, arroz, cebada y triticale), *Asteraceae* sp. (por ejemplo, girasol), *Cruciferae* sp. (por ejemplo, colza), *Fabaceae* sp. (por ejemplo cacahuètes), *Papilionaceae* sp. (por ejemplo, soja), *Solanaceae* sp. (por ejemplo, patatas), *Chenopodiaceae* sp. (por ejemplo, remolacha); cultivos hortícolas y arbóreos; así como los homólogos genéticamente modificados de estos cultivos.

10

Entre las enfermedades de plantas o cultivos que se pueden proteger por el método según la invención, se pueden mencionar:

Enfermedades por oidio, tales como :

- Enfermedades por *Blumeria*, causadas por ejemplo por *Blumeria graminis*;
- 15 Enfermedades por *Podosphaera*, provocada por ejemplo por *Podosphaera leucotricha*;
- Enfermedades por *Sphaerotheca*, provocada por ejemplo por *Sphaerotheca fuliginea*;
- Enfermedades por *Uncinula*, causada por ejemplo por *Uncinula necator*;

Enfermedades por roya, tales como :

- Enfermedades por *Gymnosporangium*, provocada por ejemplo por *Gymnosporangium*
- 20 *sabinae*;
- Enfermedades por *Hemileia*, causadas por ejemplo por *Hemileia vastatrix*;
- Enfermedades por *Phakopsora*, causadas por ejemplo por *Phakopsora pachyrhizi* o *Phakopsora meibomia*;

- Enfermedades por *Puccinia*, causada por ejemplo por *Puccinia recondita*;
- 25 Enfermedades por *Uromyces*, causadas por ejemplo por *Uromyces appendiculatus*;

Enfermedades por Oomycete tales como :

- Enfermedades por *Bremia*, causadas por ejemplo por *Bremia lactucae*;
- Enfermedades por *Peronospora*, causadas por ejemplo por *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;
- 30 Enfermedades por *Phytophthora*, causadas por ejemplo por *Phytophthora infestans*;
- Enfermedades por *Plasmopara*, causadas por ejemplo por *Plasmopara viticola*;
- Enfermedades por *Pseudoperonospora*, causadas por ejemplo por *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*;

- 35 Enfermedades por *Pythium*, causadas por ejemplo por *Pythium ultimum*;

Enfermedades por manchas foliares, rojeces foliares, tizón foliar tales como :

- Enfermedades por *Alternaria*, causadas por ejemplo por *Alternaria solani*;
- Enfermedades por *Cercospora*, causadas por ejemplo por *Cercospora beticola*;

Enfermedades por *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium cucumerinum*;

Enfermedades por *Cochliobolus*, causadas por ejemplo por *Cochliobolus sativus*;

Enfermedades por *Colletotrichum*, causadas por ejemplo por *Colletotrichum lindemuthianum*;

Enfermedades por *Cycloconium*, causadas por ejemplo por *Cycloconium oleaginum*;

Enfermedades por *Diaporthe*, causadas por ejemplo por *Diaporthe citri*;

Enfermedades por *Elsinoe*, causadas por ejemplo por *Elsinoe fawcettii*;

Enfermedades por *Gloeosporium*, causadas por ejemplo por *Gloeosporium laeticolor*;

Enfermedades por *Glomerella*, causadas por ejemplo por *Glomerella cingulata*;

Enfermedades por *Guignardia*, causadas por ejemplo por *Guignardia bidwelli*;

Enfermedades por *Leptosphaeria*, causadas por ejemplo por *Leptosphaeria maculans*; *Leptosphaeria nodorum*;

Enfermedades por *Magnaporthe*, causadas por ejemplo por *Magnaporthe grisea*;

Enfermedades por *Mycosphaerella*, causadas por ejemplo por *Mycosphaerella graminicola*; *Mycosphaerella arachidicola*; *Mycosphaerella fijiensis*;

Enfermedades por *Phaeosphaeria*, causadas por ejemplo por *Phaeosphaeria nodorum*;

Enfermedades por *Pyrenophora*, causadas por ejemplo por *Pyrenophora teres*;

Enfermedades por *Ramularia*, causadas por ejemplo por *Ramularia collo-cygni*;

Enfermedades por *Rhynchosporium*, causadas por ejemplo por *Rhynchosporium secalis*;

Enfermedades por *Septoria*, causadas por ejemplo por *Septoria apii* o *Septoria lycopersici*;

Enfermedades por *Typhula*, causadas por ejemplo por *Typhula incarnata*;

Enfermedades por *Venturia*, causadas por ejemplo por *Venturia inaequalis*;

Enfermedades de la raíz y el tallo, tales como :

Enfermedades por *Corticium*, causadas por ejemplo por *Corticium graminearum*;

Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium oxysporum*;

Enfermedades por *Gaeumannomyces*, causadas por ejemplo por *Gaeumannomyces graminis*;

Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*;

Enfermedades por *Tapesia*, causadas por ejemplo por *Tapesia acuformis*;

Enfermedades por *Thielaviopsis*, causadas por ejemplo por *Thielaviopsis basicola*;

Enfermedades de la mazorca y de la panícula, tales como :

Enfermedades por *Alternaria*, causadas por ejemplo por *Alternaria spp.*;

Enfermedades por *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*;

Enfermedades por *Cladosporium*, causadas por ejemplo por *Cladosporium spp.*;

Enfermedades por *Claviceps*, causadas por ejemplo por *Claviceps purpurea*;

Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium culmorum*;

Enfermedades por *Gibberella*, causadas por ejemplo por *Gibberella zeae*;

- Enfermedades por *Monographella*, causadas por ejemplo por *Monographella nivalis*;
- Enfermedades por Carbón y tizón, tales como :
- Enfermedades por *Sphacelotheca*, causadas por ejemplo por *Sphacelotheca reiliana*;
- Enfermedades por *Tilletia*, causadas por ejemplo por *Tilletia caries*;
- 5 Enfermedades por *Urocystis*, causadas por ejemplo por *Urocystis occulta*;
- Enfermedades por *Ustilago*, causadas por ejemplo por *Ustilago nuda*;
- Enfermedades por moho y roña de la fruta tales como :
- Enfermedades por *Aspergillus*, causadas por ejemplo por *Aspergillus flavus*;
- Enfermedades por *Botrytis*, causadas por ejemplo por *Botrytis cinerea*;
- 10 Enfermedades por *Penicillium*, causadas por ejemplo por *Penicillium expansum*;
- Enfermedades por *Sclerotinia*, causadas por ejemplo por *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Enfermedades por *Verticillium*, causadas por ejemplo por *Verticillium alboatrum*;
- Enfermedades por podredumbre de las semillas y del suelo, moho, marchitez, roña y caída de almáciga :
- 15 Enfermedades por *Fusarium*, causadas por ejemplo por *Fusarium culmorum*;
- Enfermedades por *Phytophthora*, causadas por ejemplo por *Phytophthora cactorum*;
- Enfermedades por *Pythium*, causadas por ejemplo por *Pythium ultimum*;
- Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*;
- Enfermedades por *Sclerotium*, causadas por ejemplo por *Sclerotium rolfsii*;
- 20 Enfermedades por *Microdochium*, causadas por ejemplo por *Microdochium nivale*;
- Enfermedades por cancro, escoba, puntisecho tales como :
- Enfermedades por *Nectria*, causadas por ejemplo por *Nectria galligena*;
- Enfermedades por tizón, tales como :
- Enfermedades por *Monilinia*, causadas por ejemplo por *Monilinia laxa*;
- 25 Enfermedades por ampolla de la hoja o encrespamiento de la hoja, tales como :
- Enfermedades por *Taphrina*, causadas por ejemplo por *Taphrina deformans*;
- Enfermedades de deterioro de plantas madereras tales como :
- Enfermedades por Esca, causadas por ejemplo por *Phaemoniella clamydospora*;
- Eutypa dyebark*, causada por ejemplo por *Eutypa lata*;
- 30 Enfermedad de los olmos holandeses, causada por ejemplo por *Ceratocystis ulmi*;
- Enfermedades de flores y semillas tales como :
- Enfermedades por *Botrytis*, causadas por ejemplo por *Botrytis cinerea*;
- Enfermedades de tubérculos tales como :
- Enfermedades por *Rhizoctonia*, causadas por ejemplo por *Rhizoctonia solani*.

35

La composición fungicida según la invención también se puede usar contra enfermedades fúngicas que pueden desarrollarse sobre maderas o en el interior de las mismas. El término "madera" se refiere a todos los tipos de especies de madera, y a todos los tipos de trabajos de esta madera destinados a la construcción, por ejemplo, madera maciza, madera de alta

densidad, madera laminada y contrachapado. El método para tratar la madera según la invención consiste fundamentalmente en ponerla en contacto con uno o más compuestos según la invención, o una composición según la invención; esto incluye por ejemplo, la aplicación directa, la pulverización, la inmersión, la inyección o cualquier otro medio adecuado.

5

La dosis de compuesto activo aplicada normalmente en el método de tratamiento según la invención está general y ventajosamente entre 10 y 800 g/ha, preferiblemente, entre 50 a 300 g/ha para aplicaciones en tratamiento de las hojas. La dosis de sustancia activa aplicada está general y ventajosamente entre 2 y 200 g por 100 kg de semillas, preferentemente entre 3 y 150 g por 100 kg de semillas en el caso del tratamiento de semillas.

10

Se entiende claramente que las dosis indicadas en la presente memoria se dan como ejemplos ilustrativos del método según la invención. Un experto en la técnica sabrá cómo adaptar la dosis de aplicación, especialmente según la naturaleza de la planta o del cultivo a tratar.

15

La composición fungicida según la invención también se puede usar en el tratamiento de organismos modificados genéticamente con los compuestos según la invención o las composiciones agroquímicas según la invención. Las plantas modificadas genéticamente son plantas en cuyo genoma se ha integrado de forma estable un gen heterólogo que codifica una proteína de interés. La expresión "gen heterólogo que codifica una proteína de interés" significa básicamente genes que aportan a la planta transformada nuevas propiedades agrónomas, o genes para mejorar la calidad agrónoma de la planta transformada.

20

Los compuestos según la invención se pueden usar también para la preparación de una composición útil para tratar de forma curativa o preventiva enfermedades fúngicas humanas o animales como, por ejemplo, micosis, dermatosis, enfermedades por *Trichophyton* y candidiasis o enfermedades causadas por *Aspergillus spp.*, por ejemplo *Aspergillus fumigatus*.

25

Los diversos aspectos de la invención se ilustrarán ahora con relación a las siguientes tablas de compuestos y ejemplos. Las siguientes tablas ilustran de una forma no limitante ejemplos de compuestos según la presente invención.

30

En los ejemplos siguientes, M+1 (ó M-1) se refiere al pico del ion molecular, más o menos 1 u.m.a. (unidades de masa atómica), respectivamente, cuando se observa en espectroscopía de masas y M (Apcl+) se refiere al pico del ion molecular que se encontró por ionización química a presión atmosférica positiva en espectroscopía de masas.

35

En los siguientes ejemplos, los valores logP se determinaron de acuerdo con la Directiva EEC 79/831 Anexo V.A8 mediante HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución) en una columna de fase inversa (C 18), usando el método descrito a continuación :

Temperatura: 40°C; Fases móviles: Acetonitrilo y ácido fórmico acuoso al 0,1%; gradiente lineal de 10% de acetonitrilo a 90% de acetonitrilo.

La calibración se realizó usando alcan-2-onas sin ramificar (que comprenden de 3 a 16 átomos de carbono) con valores de logP conocidos (determinación de los valores de logP por los

5 tiempos de retención usando interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores máx de lambda se determinaron el máximo de las señales cromatográficas usando el espectro UV de 190nm a 400nm.

Ejemplo 1 de preparación : N-etil-N-metil-N'-[4-(2-cloro-4-trifluormetilpiridil-6-oxi)-2,5-xilil]formamidina - compuesto de fórmula (I)

10

0,25 g (0,79 mmol) de 4-(2-cloro-4-trifluormetilpiridil-6-oxi)-2,5-xilidina se disolvieron en 10 ml de metanol y se trataron con 0,25 g de una disolución de N-etil-N-metilformamidimetilacetil en metanol (60%). La mezcla de reacción se agitó a 45°C durante 12 h antes de que el disolvente se eliminara a vacío para proporcionar 200 mg (60% de rendimiento, 92% de

15 pureza) de producto; log P (pH 2,3) = 2,39

¹H NMR δ(ppm) 1,01 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1,92 (s, 3H, CH₃), 2,02 (s, 3H, CH₃), 3,21 (s, 3H, NCH₃), 4,01 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6,71 (s, 1H, aril-H), 6,86 (s, 1H, aril-H), 7,29 (s, 1H, aril-H), 7,61 (s, 1H, aril-H), 7,65 (b, 1H, amidina-H).

20 Preparación del material de partida:

4-(2-cloro-4-trifluormetilpiridil-6-oxi)-2,5-xilidina - compuesto de fórmula (VII)

1,76 g (12,86 mmol) de 4-amino-2,5-dimetilfenol, 2,50 g (11,56 mmol) de 2,6-dicloro-4-trifluorometilpiridina y 1,95 g (14,14 mmol) de carbonato de potasio se suspendieron en 50 ml de DMSO en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se agitó a 120°C durante 6h, se enfrió a temperatura ambiente, se trató con 150 ml de agua y 50 ml de una disolución

25 2N de hidróxido de sodio en agua y se extrajo con diclorometano (2x 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtraron y se evaporaron a sequedad. El producto bruto se purificó mediante cromatografía de gel de sílice eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo para proporcionar el compuesto del título con un rendimiento

30 de 64% (2,6 g, 92% de pureza); log P (pH 2,3) = 2,77.

¹H NMR δ(ppm) 1,92 (s, 3H, CH₃), 2,02 (s, 3H, CH₃), 4,73 (s, 2H, NH₂), 6,52 (s, 1H, aril-H), 6,70 (s, 1H, aril-H), 7,20 (s, 1H, aril-H), 7,58 (s, 1H, aril-H).

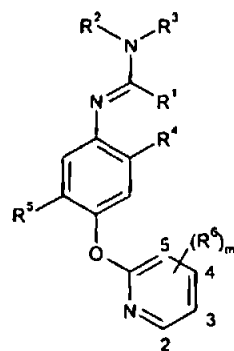


Tabla 1:

ejemplo	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶		logP _s
2	H	Me	Et	Me	H	3-CF ₃	5-Cl	2,21
3	H	Me	Et	Me	H	4-Cl		1,50
4	H	Me	Et	Me	H	2-Cl	4-CF ₃	2,20
5	H	Me	Et	Me	H	3-Cl		1,58
6	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2,36
7	H	Me	IPr	Me	H	2-Cl	4-CF ₃	2,22
8	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl		1,84
9	H	Me	Et	Me	H	3-CF ₃		1,79
10	H	Me	Et	Me	Me	3-CF ₃		1,86
11	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2,11
12	H	Me	IPr	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2,52
13	H	Me	IPr	Me	Me	2-Cl	3-CF ₃	2,51
14	H	Me	Et	Me	Me	3-I		2,10
15	H	Me	Et	Me	Me	3-Me	4-(2-Cl-Ph)	2,58
16	H	Me	Et	Me	H	3-Me	4-(2-Cl-Ph)	2,39
17	H	Me	Et	Me	H	3-I		1,87
18	H	Et	Et	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2,59
19	H	Me	NPr	Me	Me	2-Cl	4-CF ₃	2,66
20	H	Me	IPr	Me	tBu	2-Cl	4-CF ₃	3,17
21	H	Me	IPr	Me	iPr	2-Cl	4-CF ₃	2,97
22	H	Me	Et	Me	tBu	2-Cl	4-CF ₃	2,83
23	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	4-Cl	1,58
24	H	Me	Et	Me	iPr	2-Cl	4-CF ₃	2,87
25	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	4-CF ₃	2,19
26	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl		1,78
27	H	Me	Et	Me	Me	4-CF ₃		1,96
28	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2,00
29	H	Me	NPr	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2,22

30	H	Me	Et	Me	Me	2-nPr	4-nPr	2,97
31	H	Me	Et	Me	Me	4-CN		1,42
32	H	Me	iPr	Me	Me	3-Cl	5-Cl	2,24
33	H	Me	Et	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2,18
34	H	Me	iPr	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2,34
35	H	Me	Et	Me	Me	3-CN		1,47
36	H	Me	NPr	Me	Me	3-CN		1,63
37	H	Me	Alilo	Me	Me	3-CN		1,56
38	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	3-CN		1,58
39	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	3-CN		1,46
40	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Et	4-Cl	2,04
41	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Et	4-Cl	1,95
42	H	Me	nPr	Me	Me	2-Et	4-Cl	2,00
43	H	Me	iPr	Me	Me	3-CF ₃	5-Cl	2,29
44	H	Me	Et	Me	Me	3-CF ₃	5-Cl	2,15
45	H	Me	Et	Me	Me	2-(4-Cl-Ph)		2,66
46	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl		1,81
47	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl		1,96
48	H	Me	Et	Me	Me	2-Et	4-Cl	1,98
49	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	3-Me	2,01
50	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl	3-Me	2,21
51	H	Me	nPr	Me	Me	2-Cl	3-Me	2,17
52	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl	3-Me	2,05
53	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-iPr	4-Cl	2,34
54	H	Me	nPr	Me	Me	2-iPr	4-Cl	2,35
55	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-iPr	4-Cl	2,22
56	H	Me	Et	Me	Me	4-Cl		1,75
57	H	Me	Et	Me	Me	2-Br		1,89
58	H	Me	nPr	Me	Me	2-Br		2,04
59	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Br		2,06
60	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Br		1,90
61	H	Me	Et	Me	Me	2-CF ₃		1,98
62	H	Me	Et	Me	Me	2,3-F ₂ -4-CF ₃		2,31
63	H	Me	nPr	Me	Me	2,3-F ₂ -4-CF ₃		2,48

Ejemplo 64 de preparación : N-etil-N-metil-N'-[4-(3-cloropiridil-5-oxi)-2,5-xilil]formamidina - compuesto de fórmula (I)

0,50 g (2,19 mmol) de 4-(3-cloropiridil-5-oxi)-2,5-xilidina se disolvieron en 10 ml de metanol y se trataron con 0,53 g de una disolución de N-etil-N-metilformamidadimetilacetil en metanol (77%). La mezcla de reacción se agitó a 45°C durante 12 h antes de que el disolvente se eliminara a vacío para proporcionar 620 mg (95% de rendimiento, 99% de pureza) de producto; log P (pH 2,3) = 1,70.

¹H NMR δ(ppm) 1,19 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 2,10 (s, 3H, CH₃), 2,12 (s, 3H, CH₃), 2,48 (s, 3H, CH₃), 3,04 (s, 3H, NCH₃), 3,29 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6,77 (s, 1H, aril-H), 7,14 (m, 1H, aril-H), 7,21 (m, 1H, aril-H), 7,94 (s, 1H, aril-H), 8,12 (s, 1H, aril-H), no detectada amidina-H.

Preparación del material de partida:

4-(3-cloropiridil-5-oxi)-2,5-xilidina - compuesto de fórmula (VII)

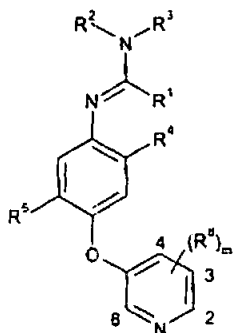
2,7 g (10,45 mmol) de 4-(3-cloropiridil-5-oxi)-2,5-dimetilnitrobenceno se disolvieron en 10 ml de metanol y se añadieron 10 ml de ácido clorhídrico concentrado antes 7,01 g (31,36 mmol) de cloruro estannoso. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4 h, se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con diclorometano (2 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se secaron (MgSO₄), se filtraron y se evaporaron a sequedad para proporcionar 2 g de producto puro (92%); log P (pH 2,3) = 1,83.

¹H NMR δ(ppm) 2,15 (s, 3H, CH₃), 2,27 (s, 3H, CH₃), 2,58 (s, 3H, CH₃), 4,5 (b, 2H, NH₂), 6,90 (m, 1H, aril-H), 7,32 (m, 1H, aril-H), 7,49 (m, 1H, aril-H), 7,55 (m, 1H, aril-H), 8,27 (m, 1H, aril-H).

4-(3-cloropiridil-5-oxi)-2,5-dimetilnitrobenceno - compuesto de fórmula (IV)

2,00 g (10,78 mmol) de 4-cloro-2,5-dimetilnitrobenceno, 1,29 g (11,86 mmol) de 3-hidroxi-6-metilpiridina y 1,93 g (14,01 mmol) de carbonato de potasio se suspendieron en 10 ml de DMF. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2h, se enfrió a temperatura ambiente, se trató con 100 ml de agua y 50 ml de una disolución 2N de hidróxido de sodio en agua y se extrajo con diclorometano (2x 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtraron y se evaporaron a sequedad. El producto bruto se purificó mediante cromatografía de gel de sílice eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo para proporcionar el compuesto del título con un rendimiento de 94% (2,9 g, 95% de pureza); log P (pH 2,3) = 3,61.

¹H NMR δ(ppm) 2,30 (s, 3H, CH₃), 2,42 (s, 3H, CH₃), 2,58 (s, 3H, CH₃), 6,79 (m, 1H, aril-H), 7,32 (m, 1H, aril-H), 7,43 (m, 1H, aril-H), 8,04 (m, 1H, aril-H), 8,29 (m, 1H, aril-H).



5 Tabla 2:

N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	logP _s
65	H	Me	Et	Me	Me	2-Me	0,60
66	H	Me	Et	Me	Me	6-Me	1,56
67	H	Me	Et	Me	Me	3-Cl	1,82

Ejemplo 68 de preparación : N-etil-N-metil-N'-[4-(2-etil-3-cloropiridil-4-oxi)-2,5-xilil]formamidina - compuesto de fórmula (I)

- 10 0,20 g (0,72 mmol) de 4-(2-etil-3-cloropiridil-4-oxi)-2,5-xilidina y 5 mg de ácido p-toluensulfónico se calentaron a reflujo en 20 ml de formiato de trimetilo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo se disolvió en 50 ml de diclorometano y a continuación se trató con 0,09 g (1,45 mmol) de N-etil-N-metilamina. Después de agitar a temperatura ambiente durante 16 h el disolvente y la amina sin reaccionar
- 15 se eliminaron a vacío para proporcionar el producto con un rendimiento excelente (240 mg, 99%) y pureza (98%); log P (pH 2,3) = 1,47.
- 1^H NMR δ(ppm) 1,16 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1,26 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 2,01 (s, 3H, CH₃), 2,17 (s, 3H, CH₃), 2,93 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂), 2,99 (s, 3H, NCH₃), 3,42 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6,40 (m, 1H, piridina-H), 6,81 (s, 1H, Ph-H), 6,83 (s, 1H, Ph-H), 7,71 (s, 1H, amidina-H),
- 20 8,22 (m, 1H, piridina-H).

Preparación del material de partida:

4-(2-etil-3-cloropiridil-4-oxi)-2,5-xilidina - compuesto de fórmula (VII)

- 3,11 g (22,72 mmol) de 4-amino-2,5-dimetilfenol, 4,00 g (22,72 mmol) de 3,4-dicloro-2-etilpiridina y 5,02 g (36,05 mmol) de carbonato de potasio se suspendieron en 50 ml de DMSO en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se agitó a 120°C durante 6h, se enfrió a temperatura ambiente, se trató con 150 ml de agua y 50 ml de una disolución 2N
- 25

58

de hidróxido de sodio en agua y se extrajo con diclorometano (2x 100 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtraron y se evaporaron a sequedad. El producto bruto se purificó mediante cromatografía de gel de sílice eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo para proporcionar el compuesto del título con un rendimiento de 59% (3,7 g, 97% de pureza); log P (pH 2,3) = 1,66.

¹H NMR δ(ppm) 1,25 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃), 1,92 (s, 3H, CH₃), 2,03 (s, 3H, CH₃), 2,91 (q, ³J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂), 4,64 (s, 2H, NH₂), 6,37 (m, 1H, piridina-H), 6,57 (s, 1H, Ph-H), 6,68 (s, 1H, Ph-H), 8,17 (m, 1H, piridina-H).

10

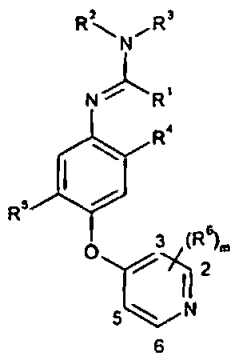


Tabla 3:

N°	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	logP _s
69	H	Me	Et	Me	Me	2-Cl	1,45
70	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Cl	1,66
71	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Cl	1,52
72	H	Me	nPr	Me	Me	2-Cl	1,56
73	H	Me	Allyl	Me	Me	2-Et 3-Cl	1,51
74	H	Me	nPr	Me	Me	2-Et 3-Cl	1,59
75	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-Et 3-Cl	1,56
76	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-Et 3-Cl	1,43
77	H	Me	Et	Me	Me	2-CF ₃	1,75
78	H	Me	nPr	Me	Me	2-CF ₃	1,75
79	H	-(CH ₂) ₅ -		Me	Me	2-CF ₃	1,78
80	H	-(CH ₂) ₄ -		Me	Me	2-CF ₃	1,69
81	H	Me	Alilo	Me	Me	2-Cl	1,74

15

Ejemplo de eficacia A : Ensayo preventivo *in vivo* en *Puccinia recondita* f. *Sp. tritici* (roya del trigo).

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsificante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para probar la actividad preventiva, los brotes se inoculan con una suspensión de esporas de *Puccinia recondita* en una disolución de agar acuosa al 0,1%. Después de que el recubrimiento por pulverización se ha secado, las plantas se pulverizan con la preparación de compuesto activo en la dosis de aplicación indicada. Las plantas permanecen durante 24 horas en una cabina de incubación a 20°C y una humedad atmosférica relativa del 100%.

Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80% para promover el desarrollo de las pústulas de roya.

Los ensayos se evaluaron 10 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En este ensayo los siguientes compuestos según la invención mostraban una eficacia de 70% o incluso mayor a una concentración de 1000 ppm de ingrediente activo : 1 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 18 ; 19 ; 23 ; 26 ; 27 ; 28 ; 29 ; 32 ; 33 ; 34 ; 35 ; 42 ; 43 ; 44 ; 47 ; 50 ; 57 ; 58 ; 59 ; 60 ; 61 ; 64 ; 66 ; 68 ; 69 ; 70 ; 71 ; 74 ; 75 ; 76 ; 81.

Ejemplo de eficacia B : ensayo preventivo *in vivo* sobre *Erysiphe graminis* (oldo sobre la cebada)

Disolvente: 50 partes en peso de N,N-dimetilacetamida

Emulsificante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo o combinación de compuestos activos se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para ensayar la actividad preventiva, los brotes se pulverizan con la preparación del compuesto activo o combinación de compuesto activo a la dosis de aplicación indicada.

Después de que se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se espolvorearon con esporas de *Erysiphe graminis f.sp. hordei*.

Las plantas se colocan en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa de aproximadamente 80% para promover el desarrollo de las pústulas de mildiú.

Los ensayos se evaluaron 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 5 En este ensayo los siguientes compuestos según la invención mostraban una eficacia de 70% o incluso mayor a una concentración de 1000 ppm de ingrediente activo : 1 ; 3 ; 4 ; 6 ; 7 ; 10 ; 11 ; 12 ; 14 ; 18 ; 19 ; 23 ; 26 ; 27 ; 28 ; 29 ; 33 ; 34 ; 35 ; 42 ; 43 ; 44 ; 47 ; 64 ; 66 ; 68 ; 69 ; 70 ; 72 ; 74 ; 75 ; 76.

10 Ejemplo de eficacia C : ensayo protector *in vivo* sobre *Alternaria solani* (mancha de las hojas del tomate)

Disolvente: 49 partes en peso de N, N - dimetilformamida

Emulsificante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 15 Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

- 20 Para ensayar la actividad protectora, los brotes se pulverizan con la preparación del compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Alternaria Solani*. Las plantas permanecen durante 1 día en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa del 100%. Las plantas se colocan en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y una humedad atmosférica relativa del 96%.

Los ensayos se evaluaron 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 30 En este ensayo los siguientes compuestos según la invención mostraban una eficacia de 70% o mayor a una concentración de 500 ppm de ingrediente activo : 1; 6; 12; 23; 48; 69.

Ejemplo de eficacia D : ensayo protector *in vivo* sobre *Podosphaera leucotricha* (manzanas).

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona

- 35 24,5 partes en peso de dimetilacetamida

Emulsificante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

- 5 Para ensayar la actividad protectora, los brotes se pulverizan con la preparación del compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento por pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del agente causante del mildiú en manzanas (*Podosphaera leucotricha*). Las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 23°C y una humedad atmosférica relativa del 70%.

10

Los ensayos se evaluaron 10 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

- 15 En este ensayo los compuestos según la invención de las siguientes estructuras mostraban eficacia de 70% o incluso mayor a una concentración de 100 ppm de ingrediente activo : 1; 6; 12; 13; 23; 28; 34; 66; 69; 73; 74.

Ejemplo de eficacia E : ensayo protector *in vivo* sobre *Sphaerotheca fuliginea* (pepinos)

- Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
20 24,5 partes en peso de dimetilacetamida
Emulsificante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

- 25 Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

- 30 Para ensayar la actividad protectora, los brotes se pulverizan con la preparación del compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento de pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas de *Sphaerotheca fuliginea*. Las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 23°C y una humedad atmosférica relativa del 70%.

- 35 Los ensayos se evaluaron 7 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.

En este ensayo los compuestos según la invención de las siguientes estructuras mostraban eficacia de 70% o incluso mayor a una concentración de 100 ppm de ingrediente activo : 1 ; 6 ; 12 ; 13 ; 21 ; 22 ; 23 ; 26 ; 28 ; 33 ; 34 ; 42 ; 48 ; 54 ; 55 ; 57 ; 66 ; 68 ; 69 ; 73 ; 74 ; 75.

Ejemplo de eficacia F : ensayo protector *in vivo* sobre *Uromyces appendiculatus* (judías)

Disolvente: 24,5 partes en peso de acetona
24,5 partes en peso de dimetilacetamida
Emulsificante: 1 parte en peso de alquilaril poliglicol éter

5

Para producir una preparación adecuada del compuesto activo, 1 parte en peso del compuesto activo se mezcla con cantidades indicadas de disolvente y emulsificante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

- 10 Para ensayar la actividad protectora, los brotes se pulverizan con la preparación del compuesto activo a la dosis de aplicación indicada. Después de que se ha secado el recubrimiento por pulverización, las plantas se inoculan con una suspensión acuosa de esporas del agente causante de la roya de la judía (*Uromyces appendiculatus*) y a continuación se deja durante 1 día en una cabina de incubación a aproximadamente 20°C y a una humedad atmosférica
- 15 relativa de 100 %.

Las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 21°C y una humedad atmosférica relativa del 90%.

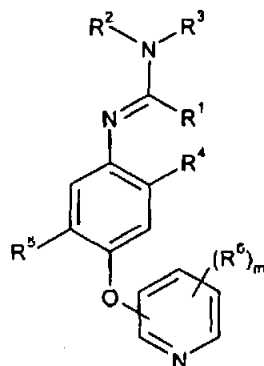
- Los ensayos se evaluaron 10 días después de la inoculación. 0% significa una eficacia que corresponde a aquella del control, mientras que una eficacia del 100% significa que no se observa ninguna enfermedad.
- 20

En este ensayo los compuestos según la invención de las siguientes estructuras mostraban eficacia de 70% o incluso mayor a una concentración de 10 ppm de ingrediente activo : 48; 50; 54; 55; 57.

25

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de fenil-amidina de fórmula (I) :



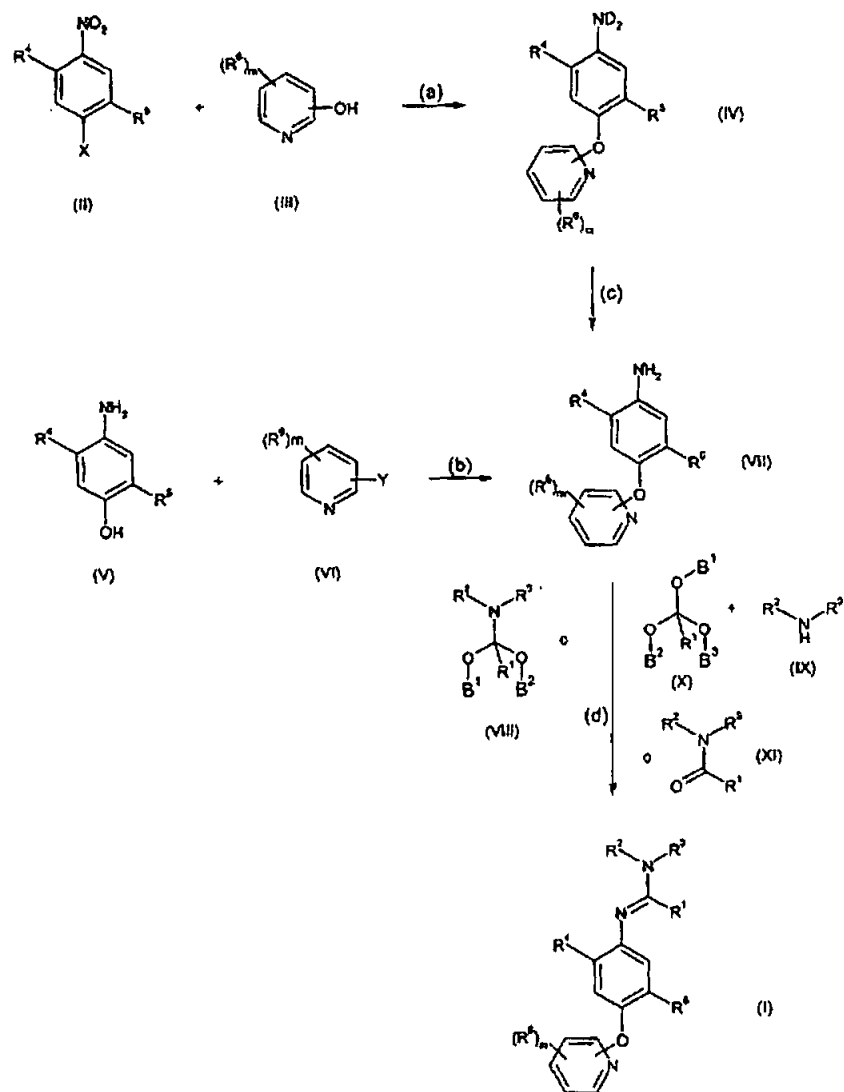
(I)

en el que

- R¹ representa H, un alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un alquenilo C₂-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un alquinilo C₂-C₁₂ sustituido o sin sustituir, SH o un S-alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir;
- R² representa un alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir;
- R³ representa un alquilo C₂-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un cicloalquilo C₃-C₆ sustituido o sin sustituir, un alquenilo C₂-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un alquinilo C₂-C₁₂ sustituido o sin sustituir, halógeno-alquilo C₁-C₁₂; o
- R¹ y R², R¹ y R³ o R² y R³ pueden formar juntos un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir;
- R⁴ representa un alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C₁-C₁₂, O-alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir o ciano;
- R⁵ representa un H, un alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C₁-C₁₂, O-alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir o ciano;
- m representa 1, 2, 3 ó 4;
- R⁶ representa H, halógeno, ciano, fenoxi sustituido o sin sustituir, fenilo sustituido o sin sustituir, alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir o halógeno-alquilo C₁-C₁₂, NR⁷R⁸, OR⁷, SR⁷, trialquilsililo, COOR⁷, C(R⁷)=NOR⁸;
- R⁷, R⁸ representan H, alquilo C₁-C₁₂ sustituido o sin sustituir, arilo;
- R⁷ y R⁸ pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, saturado o no saturado;

así como sales; N-óxidos, complejos metálicos, complejos metaloides y sus isómeros ópticamente activos o sus isómeros geométricos.

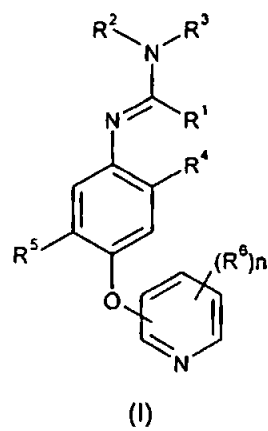
2. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 en el que
- R^1 representa H, alquilo C_1-C_{12} o SH ; o
 - R^2 representa metilo o etilo; o
 - R^3 representa alquilo C_2-C_{12} , alquenilo C_2-C_{12} o cicloalquilo C_3-C_6 ; o
 - 5 • R^2 y R^3 pueden formar juntos un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, o
 - R^4 representa alquilo C_1-C_{12} o un átomo de halógeno; o
 - R^5 representa alquilo C_1-C_{12} o un átomo de halógeno; o
 - R^6 representa H, un átomo de halógeno, ciano, alquilo C_1-C_{12} sustituido o sin sustituir o
 - 10 halógeno-alquilo C_1-C_{12} , NR^7R^8 , OR^7 , SR^7 , $COOR^7$; o
 - R^7 y R^8 representan independientemente H, metilo, etilo, fenilo sustituido; o
 - R^7 y R^8 pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, saturado o no saturado;
- 15 3. Un compuesto de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 ó 2 en el que
- R^1 representa alquilo C_1-C_{12} ; o
 - R^3 representa un alquilo C_2-C_4 , alquenilo C_3-C_4 o ciclopropilo sin sustituir; o
 - R^2 y R^3 pueden formar juntos un heterociclo de 6 miembros; o
 - R^4 representa un alquilo C_1-C_{12} no sustituido o un átomo de cloro; o
 - 20 • R^5 representa un alquilo C_1-C_{12} no sustituido o un átomo de cloro; o
 - R^7 y R^8 pueden formar juntos un piperidinilo o un morfolinilo.
4. Un compuesto de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 a 3 en el que
- R^1 representa metilo o etilo; o
 - 25 • R^3 representa etilo, n-propilo, i-propilo, propenilo o alilo; o
 - R^2 y R^3 pueden formar juntos un piperidinilo o un pirolidinilo; o
 - R^4 representa metilo o etilo; o
 - R^5 representa metilo o etilo.
- 30 5. Un compuesto de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 a 4 en el que R^2 y R^3 forman juntos un pirolidinilo bis-alquilado.
6. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 5 en el que R^2 y R^3 forman juntos un bis-metil-pirolidinilo.
- 35 7. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) según las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las siguientes etapas:



8. Un método para la lucha contra hongos fitopatógenos de cultivos agrícolas, caracterizado porque se aplica una cantidad eficaz desde un punto de vista agrícola y sustancialmente no fitotóxica de un compuesto según las reivindicaciones 1 a 6 al suelo en el que crecen o son capaces de crecer las plantas, a las hojas y/o al fruto de las plantas o a las semillas de las plantas.

RESUMEN

- 5 La presente invención se refiere a derivados de fenil-amidina 2,5-disustituida-4-piridiniloxi-sustituido, especialmente a derivados de fenil-amidina 2,5-dialquil-4-piridiniloxi-sustituido, de fórmula (I) en los que los sustituyentes son como se han definido en la memoria descriptiva, su procedimiento de preparación, su uso como agentes activos fungicidas, particularmente en forma de composiciones fungicidas, y métodos luchar contra hongos fitopatógenos, especialmente de plantas, usando estos compuestos o composiciones:
- 10



6*

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/066290

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BALMEFREZOL, Ludovic
Bayer Cropscience SA
Patents & Licensing Department
14-20 Rue Pierre Baizet
F-69009 Lyon
FRANCE

Date of mailing (day/month/year) 31 January 2007 (31.01.2007)	
Applicant's or agent's file reference BCS 05-4028	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2006/066290	International filing date (day/month/year) 12 September 2006 (12.09.2006)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 13 September 2005 (13.09.2005)
Applicant BAYER CROPSCIENCE AG et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office
or PCT receiving Office

Date of receipt
of priority document

13 September 2005 (13.09.2005)

05356156.9

EP

09 January 2007 (09.01.2007)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Yolaine Cussac

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. +41 22 338 90 84

Telephone No. +41 22 338 90 12

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference BCS 05-4028	FOR FURTHER ACTION		See item 4 below
International application No. PCT/EP2006/066290	International filing date (day/month/year) 12 September 2006 (12.09.2006)	Priority date (day/month/year) 13 September 2005 (13.09.2005)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant BAYER CROPSOURCE AG			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a). 2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet. In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.																	
3. This report contains indications relating to the following items: <table border="0"> <tr> <td>☒ Box No. I</td> <td>Basis of the report</td> </tr> <tr> <td>☒ Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td>☒ Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td>☒ Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td>☒ Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>		☒ Box No. I	Basis of the report	☒ Box No. II	Priority	☐ Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	☐ Box No. IV	Lack of unity of invention	☒ Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	☐ Box No. VI	Certain documents cited	☒ Box No. VII	Certain defects in the international application	☒ Box No. VIII	Certain observations on the international application
☒ Box No. I	Basis of the report																
☒ Box No. II	Priority																
☐ Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability																
☐ Box No. IV	Lack of unity of invention																
☒ Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																
☐ Box No. VI	Certain documents cited																
☒ Box No. VII	Certain defects in the international application																
☒ Box No. VIII	Certain observations on the international application																
4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis.2).																	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 18 March 2008 (18.03.2008)
	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail: p06.pct@wipo.int

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2006/066290

International filing date (day/month/year)
12.09.2006

Priority date (day/month/year)
13.09.2005

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07D213/64 C07D213/84 A01N43/40

Applicant
BAYER CROPSOURCE AG

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☒ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Helps, Ian

Telephone No. +49 89 2399-8209



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2006/066290

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

Box No. II Priority

1. ☒ The validity of the priority claim has not been considered because the International Searching Authority does not have in its possession a copy of the earlier application whose priority has been claimed or, where required, a translation of that earlier application. This opinion has nevertheless been established on the assumption that the relevant date (Rules 43bis.1 and 64.1) is the claimed priority date.
2. ☐ This opinion has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rules 43bis.1 and 64.1). Thus for the purposes of this opinion, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.
3. Additional observations, if necessary:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2006/066290

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	5,6
	No: Claims	1-4, 7, 8
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-8
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-8
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/EP2006/066290

V. CITATIONS AND EXPLANATIONS

The following documents are cited in this Written Opinion.

WO-A-00 46184	(A)
JP-A-63 250371	(B)
EP-A-1,570,736	(C)
EP-A-1,178,039	(D)
EP-A-1,178,038	(E)
EP-A-1,179,529	(F)
US-A-5,064,846	(G)
US-A-3,898,277	(H)
Pesticidal Science, vol.50, p.258-274 (1997)	(I)

Document (A) discloses N-phenyl amidines in which the phenyl may be substituted at the 2-position by alkyl and at the 4-position by an aryloxy or heteroaryloxy group, the heteroaryl group including pyridine. Examples 52, 236, 248, and 262 are novelty destroying for claim 1 in which R1 is H, R2 and R3 are CH3, R4 and R5 are CH3, and R6 is Cl, CF3, Br, ethynyl substituted by trimethylsilyl or phenyl substituted by Cl. Claim 2 insofar as it includes compounds in which R1 is H, R2 is CH3, R4 and R5 are CH3 or R6 is halogen is also not novel. Claims 3 and 4 insofar as they include compounds in which R4 or R5 is CH3 is also not novel. Claim 7 is also not novel because the compounds of (A) described above can be prepared by coupling of a halogen substituted nitrobenzene with a hydroxy substituted pyridyl group (see Scheme 6), followed by reduction of the nitro group (see Scheme 2), and conversion of the amino group to the amidine by reaction with an amide (see Scheme 1). Claim 8 is also not novel because the compounds of (A) have fungicidal activity.

Document (B) discloses 2-phenylimino-2,3-dihydro-thiazolines in which the phenyl group is substituted by an alkyl group at the 2-position and by a phenyl or pyridyl group at the 4-position (see tables). Compound 15 is novelty destroying for claim 1 in which R1 and R3 are joined to form a thiazoline ring, R2 is tert-butyl, R4 is tert-butyl, R5 is H and R6 is Cl or

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/066290

CF3. Claim 2 insofar it includes compounds in which R4 is tert-butyl and R6 is halogen or CF3 is also rendered not novel. Claim 3 insofar as it includes compounds in which R4 is tert-butyl is also rendered not novel.

Claims 1-4, 7 and 8 therefore do not meet the Novelty requirements of Article 33(2)PCT.

The novel feature of claim 5 is the bis-alkylated pyrrolidinyll group formed by R2 and R3. The dependent claim 6 is novel by consequence. Claims 5 and 6 therefore meet the Novelty requirements of Article 33(2) PCT.

Document (A) represents the closest prior art for the novel compounds of the present application. It is seen that compounds under the scope of claim 1 in which R2 and R3 are not linked to form a ring can be reached from the above mentioned compounds 52, 236, 248, and 262 of (A) by replacement of the methyl groups at R2-R5 by alternative substituents, or by introducing an alternative substituent for Cl or CF3 as the R6 substituent. However, it is already suggested in (A) that a variety of substituents can be introduced into these positions in order to make further fungicides. The skilled man would therefore expect that the structural change described above would result in further fungicidal compounds.

Document (A) also represents the closest prior art for novel compounds of claims 5 and 6 of the present application. Compounds of claims 5 and 6 are rendered novel over the known compounds of (A) (see above) by the linking of R2 and R3 to form a 2-alkyl pyrrolidinyll with the nitrogen to which they are attached. However, it is noted that some related compounds of (A) in which the group A-R6 represents phenoxy and in which R2 and R3 are linked to form a pyrrolidinyll or piperidinyll group have been described (see Table 1, compound 41, also compounds 43, 246 and 396). The skilled man would expect from this information that the R2 and R3 groups in amidine derivatives wherein R2 and R3 are linked to form a pyrrolidinyll group would also retain fungicidal activity. The presence of a 2-methyl group would not be expected to change this activity because it is not reactive.

It is also noted that the presently claimed compounds also appear to lie within the broad general formula (I) of document (C), in which A is O , R6 is pyridyl, and in which R2 are R3 are alkyl, or may form a ring. Although there are no novelty destroying examples in this

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2006/066290

document, the skilled man would also expect from the teaching of this document that the presently claimed novel compounds would have fungicidal activity. The use of the related N-(phenoxyphenyl)-amidines as fungicides is also known from documents (D)-(F), with a number of structural variations being disclosed.

Consequently, inventive step (Article 33(3) PCT) for the presently claimed novel compounds cannot be recognised because the problem of providing further fungicidal and insecticidal compounds appears to have been solved in an obvious manner. Inventive step for the presently claimed compounds could be recognised if the Applicant could demonstrate an unexpected effect in comparison with the closest prior art compound as described above. The applicant is requested to submit further information and argumentation in order to make credible the involvement of inventive step for the presently claimed novel compounds.

Documents (G)-(I) give further background on the use of phenylamidine derivatives as fungicides, but the compounds disclosed therein are structurally less close than the documents discussed above. Hence these documents are less relevant for the evaluation of inventive step.

VII. CERTAIN DEFECTS IN THE INTERNATIONAL APPLICATION

To meet the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the documents (B) and (C) should be identified in the description and the relevant prior art disclosed therein should be briefly discussed.

VIII. CERTAIN OBSERVATIONS ON THE INTERNATIONAL APPLICATION

Claim 1 contains open ended definitions such as "substituted alkyl", "substituted phenyl", etc. for the groups R1 to R12. This implies that any substituent could be present on said groups, without limitation on size or number of reactive groups. It is for consideration whether the claimed fungicidal and insecticidal activity would be maintained with the presence of any substituent on the groups R1-R12.

Claim 7 is not clear (Article 6 PCT) because the identity of the groups R1 to R6, A1, A2, B1

25

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/EP2006/066290

and B2 in the intermediate compounds has not been given.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/066290

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BALMEFREZOL, Ludovic
BAYER CROPSCIENCE SA
Patents & Licensing Department
14-20 Rue Pierre Baizel
F-69009 Lyon
FRANCEDate of mailing (day/month/year)
07 March 2008 (07.03.2008)Applicant's or agent's file reference
BCS 05-4028International application No.
PCT/EP2006/066290

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
12 September 2006 (12.09.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

EBBERT, Ronald
Nikolaus-Kopernikus-Strasse 13
40789 Monheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

EBBERT, Ronald
Leskowstrasse 60
90475 Nürnberg
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the International Preliminary Examining Authority☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

e-mail Veronique.Blanc@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 96 66

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (October 2005)

17DKWGE33Q3

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/066290

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BALMEFREZOL, Ludovic
BAYER CROPSCIENCE SA
Patents & Licensing Department
14-20 Rue Pierre Baizet
F-69009 Lyon
FRANCEDate of mailing (day/month/year)
07 March 2008 (07.03.2008)Applicant's or agent's file reference
BCS 05-4028

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2006/066290International filing date (day/month/year)
12 September 2006 (12.09.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representativeName and Address
MORADI, Wahed
Gerstenkamp 12
51061 Köln
GermanyState of Nationality
DEState of Residence
DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residenceName and Address
MORADI, Wahed
Maria-Merian Strasse 7
40789 Monheim an Rhein
GermanyState of Nationality
DEState of Residence
DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail Veronique.Blanc@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 96 66

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2006/066290

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BALMEFREZOL, Ludovic
BAYER CROPSCIENCE SA
Patents & Licensing Department
14-20 Rue Pierre Baizet
F-69009 Lyon
FRANCE

Date of mailing (day/month/year)

07 March 2008 (07.03.2008)

Applicant's or agent's file reference

BCS 05-4028

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2006/066290

International filing date (day/month/year)

12 September 2006 (12.09.2006)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant☒ the inventor☐ the agent☐ the common representative

Name and Address

HARTMANN, Benoit
Färberstrasse 1
40764 Langenfeld
Germany

State of Nationality

FR

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person☐ the name☒ the address☐ the nationality☐ the residence

Name and Address

HARTMANN, Benoit
12 chemin Antoinette
F-69110 Sainte Foy-lès-Lyon
France

State of Nationality

FR

State of Residence

FR

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office☐ the International Searching Authority☐ the International Preliminary Examining Authority☒ the designated Offices concerned☐ the elected Offices concerned☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

e-mail Veronique.Blanc@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 96 66

Facsimile No. +41 22 338 82 70

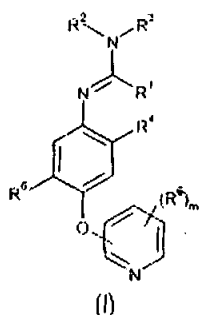
Form PCT/IB/306 (October 2005)

17DKW145CS3

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl:
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s)
(30) Prioridad	(72) Inventor(es)
(31) No.	(74) Apoderado:
05356156.9	
32) Fecha	
13/09/05	
(33) País	
US	
(85) Fecha límite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional
13/04/08	Fecha:
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	22/03/07
Fecha de presentación de la solicitud:	N° publicación:
12/09/06	WO/2007/031523
No. de solicitud	
PCT/EP2006/066290	
(54) Título:	
DERIVADOS FUNGICIDAS DE FENILAMIDINA SUSTITUIDA CON PIRIDILOXI	

Reivindicaciones:

1. Un derivado de fenil-amidina de fórmula (I):



en el que

- R1 representa H, un alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir, un alquenilo C2-C12 sustituido o sin sustituir, un alquinilo C2-C12 sustituido o sin sustituir, SH o un S-alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir;
 - R2 representa un alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir;
 - R3 representa un alquilo C2-C12 sustituido o sin sustituir, un cicloalquilo C3-C6 sustituido o sin sustituir, un alquenilo C2-C12 sustituido o sin sustituir, un alquinilo C2-C12 sustituido o sin sustituir, halógeno-alquilo C1-C12; o
 - R1 y R2, R1 y R3 o R2 y R3 pueden formar juntos un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir;
 - R4 representa un alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C1-C12, O-alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir o ciano;
 - R5 representa un H, un alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir, un átomo de halógeno, halógeno-alquilo C1-C12, O-alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir o ciano;
 - m representa 1, 2, 3 ó 4;
 - R6 representa H, halógeno, ciano, fenoxi sustituido o sin sustituir, fenilo sustituido o sin sustituir, alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir o halógeno-alquilo C1-C12, NR7R8, OR7, SR7, trialquilsilo, COOR7, C(R7)=NOR8;
 - R7, R8 representan H, alquilo C1-C12 sustituido o sin sustituir, arilo;
 - R7 y R8 pueden formar un heterociclo de 5 a 7 miembros sustituido o sin sustituir, saturado o no saturado;
- así como sales; N-óxidos, complejos metálicos, complejos metaloides y sus isómeros ópticamente activos o sus isómeros geométricos.



No. 08-034059-00000-0000

Fecha: 2008-04-04 16:26:35
Trb. 11 PATENTE IVII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACION
Eve: 378 FASENACIONAL
Folios: 81

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ()	()	()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	(X)	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	(X)	()
-Descripción de la invención.	(X)	()
-Dibujos de ser estos pertinentes.	(X)	()
-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 se presenta la solicitud.	()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Elvira Celine

Fecha:

16/04/2008

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CORREA ORDOÑEZ ALVARO

REFERENCIA	Radicación No.	8 34059
	Solicitud internacional	PCT/EP2006/066290
	Fecha inicio fase nacional	13/04/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	5958

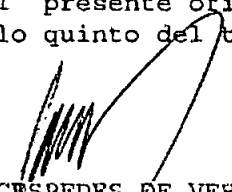
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 MAYO 2008
jfernand

73