

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2008 (03.07.2008)

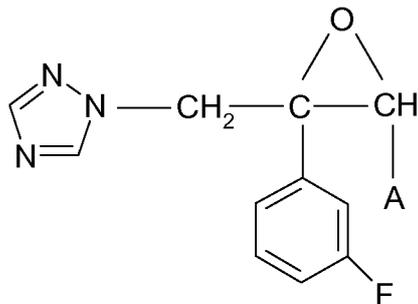
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/077724 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 43/653 (2006.01) C07D 405/06 (2006.01) (DE). DIETZ, Jochen [DE/DE]; Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063213 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 2007 (04.12.2007) (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
06126995.7 22. Dezember 2006 (22.12.2006) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RENNER, Jens [DE/DE]; Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). LOHMANN, Jan, Klaas [DE/DE]; Gräfenaustr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE). ULMSCHNEIDER, Sarah [DE/DE]; Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim (DE). GLÄTTLI, Alice [CH/DE]; Sophienstr. 13a, 68165 Mannheim

(54) Title: AZOLYLMETHYLOXIRANES, THEIR USE FOR CONTROLLING PHYTOPATHOGENIC FUNGI, AND COMPOSITIONS COMPRISING THEM

(54) Bezeichnung: AZOLYLMETHYLOXIRANE, IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON PFLANZENPATHOGENEN PILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The present invention relates to azolylmethyloxiranes of the general formula (I) in which A stands for phenyl which is optionally substituted by one to three of the following substituents: halogen, NO₂, amino, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-dialkylamino, thio or C₁-C₄-alkylthio, with the proviso that A does not stand for 2-methylphenyl, and also their plant-compatible acid addition salts or metal salts, and also to the use of the compounds of the formula I for controlling phytopathogenic fungi, and to compositions comprising them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel (I) worin A für Phenyl steht, das ggf. durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO₂, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Thio oder C₁-C₄-Alkylthio, substituiert ist, mit der Maßgabe, dass A nicht für 2-Methylphenyl steht, sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze. sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen und sie enthaltende Mittel.

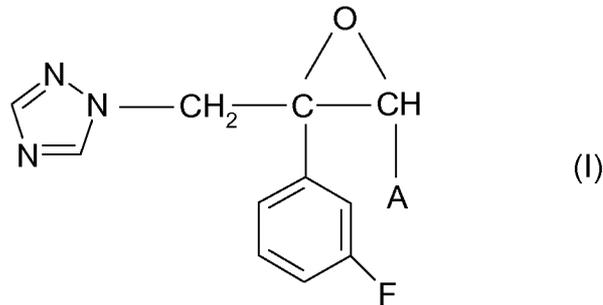
WO 2008/077724 A1

Azolylmethyloxirane, ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel I



worin

10

A für Phenyl steht, das ggf. durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO₂, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Thio oder C₁-C₄-Alkylthio, substituiert ist,

15

mit der Maßgabe, dass A nicht für 2-Methylphenyl steht,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen und sie enthaltende Mittel.

Azolylmethyloxirane, ihre Herstellung und ihre Verwendung im Pflanzenschutz sind beispielsweise aus der EP-A 0 094 564 und der EP-A 0 196 038 bekannt.

25

Aus der EP-A 0 421 125 sind Azolylmethyloxirane bekannt, die am Oxiran-Ring einen Hetaryl-Substituenten tragen.

30 Obwohl die beschriebenen Azolylmethyloxirane bereits eine gute bis sehr gute fungizide Wirkung gegen eine Reihe von Pathogenen aufweisen, lag der vorliegenden Erfindung als Aufgabe zugrunde, neue Azolylmethyloxirane mit einer verbesserten fungiziden Wirkung zur Verfügung zu stellen.

35 Diese Aufgabe wurde mit den eingangs beschriebenen Verbindungen der Formel I gelöst.

Die Verbindung I ist wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

- 5 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure und Alkansäuren wie
- 10 Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyanensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -
- 15 diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoessäure, 2-Acetoxybenzoessäure etc.
- 20

- Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe,
- 25 insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

- 30 Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist bekannt und in den EP-A 0 094 564, EP-A 0 196 038 und EP-A 0 421 125 ausführlich beschrieben.

- Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten
- 35 stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- Alkyl sowie die Alkylteile von zusammengesetzten Gruppen wie beispielsweise Alkylamino: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.
- 40

Halogenalkyl: Alkyl wie vorstehend genannt, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sind. In einer Ausführungsform sind die Alkylgruppen mindestens ein Mal oder vollständig durch ein bestimmtes Halogenatom substituiert, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom. In einer weiteren Ausführungsform sind die Alkylgruppen durch verschiedene Halogenatome teilweise oder vollständig halogeniert; bei gemischten Halogen-
5 substitutionen ist die Kombination Chlor und Fluor bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind (C₁-C₄)-Halogenalkyl, mehr bevorzugt (C₁-C₂)-Halogenalkyl, wie Chlormethyl,
10 Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

15

Alkoxy: für eine über ein Sauerstoff gebundene Alkylgruppe wie oben definiert, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen. Beispiele für bevorzugte Alkoxygruppen sind: Methoxy, E-
thoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-
Dimethylethoxy.

20

Halogenalkoxy: Alkoxy, wie vorstehend definiert, wobei in diesen Gruppen die Wasser-
stoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome, wie vorstehend unter Halo-
genalkyl beschrieben, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, ersetzt sind. Beispiele für
bevorzugte Halogenalkoxyreste sind OCH₂F, OCHF₂, OCF₃, OCH₂Cl, OCHCl₂, OCCl₃,
25 Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlor-
ethoxy, 2-Bromethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-
fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy,
OC₂F₅, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2-
Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy,
30 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, OCH₂-C₂F₅, OCF₂-C₂F₅, 1-(CH₂F)-2-
fluorethoxy, 1-(CH₂Cl)-2-chlorethoxy, 1-(CH₂Br)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlor-
butoxy, 4-Brombutoxy oder Nonafluorbutoxy.

35

Alkylthio: Alkyl, wie vorstehend definiert, das über ein S-Atom gebunden ist.

Die neuen Verbindungen der Formel I enthalten chirale Zentren und werden im allge-
meinen in Form von Racematen oder als Diastereomeregemische von erythro- sowie
threo-Formen erhalten. Die erythro- und threo-Diastereomeren lassen sich bei den
erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise aufgrund ihrer unterschiedlichen
40 Löslichkeit oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren.
Aus solchen einheitlichen Diastereomerenpaaren kann man mit bekannten Methoden
einheitliche Enantiomere erhalten. Als antimikrobielle Mittel kann man sowohl die ein-

heitlichen Diastereomere bzw. Enantiomere wie auch deren bei der Synthese anfallende Gemische verwenden. Entsprechendes gilt für die fungiziden Mittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen, die sich in der biologischen Wirksamkeit unterscheiden können. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In den erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt. Die bevorzugten Substituenten oder bevorzugten Kombinationen von Substituenten gelten dabei ggf. entsprechend für die Vorstufen der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Der Substituent A steht für Phenyl, das ggf. durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO₂, Amino C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Thio oder C₁-C₄-Alkylthio substituiert ist.

In einer weiteren Ausführungsform steht der Substituent A für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiert ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht der Substituent A für Phenyl, das durch ein bis drei Halogen substituiert ist.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten erfindungsgemäßen Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1:

Verbindung	Substituent A
1-1	3-Methylphenyl
1-2	4-Methylphenyl
1-3	2-Methoxyphenyl
1-4	3-Methoxyphenyl
1-5	4-Methoxyphenyl
1-6	2-Chlorphenyl
1-7	3-Chlorphenyl
1-8	4-Chlorphenyl
1-9	2-Fluorphenyl

Verbindung	Substituent A
1-10	3-Fluorphenyl
1-11	4-Fluorphenyl
1-12	2-Chlor-3-Methoxyphenyl
1-13	2-Chlor-4-Methoxyphenyl
1-14	2,3-Dichlorphenyl
1-15	2,4-Dichlorphenyl
1-16	3,4-Dichlorphenyl
1-17	2,3-Difluorphenyl
1-18	2,4-Difluorphenyl
1-19	2-Chlor-3-Fluorphenyl
1-20	2-Chlor-4-Fluorphenyl

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten, insbesondere aus der Klasse der Oomyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Triticale, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den Samen dieser Pflanzen. Sie können auch in Kulturen, die durch Züchtung, einschließlich gentechnischer Methoden, gegen Insekten- oder Pilzbefall oder Herbizidapplikationen tolerant sind, verwendet werden. Darüber hinaus sind sie geeignet für die Bekämpfung von *Botryosphaeria* Arten, *Cylindrocarpon* Arten, *Eutypa lata*, *Neonectria liriodendri* und *Stereum hirsutum*, die unter anderem das Holz oder die Wurzeln von Weinreben befallen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria* Arten an Gemüse, Raps, Zuckerrüben und Obst und Reis, wie z.B. *A.solani* oder *A. alternata* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Aphanomyces* Arten an Zuckerrüben und Gemüse,
- *Ascochyta*-Arten an Getreide and Gemüse,
- *Bipolaris*- und *Drechslera* Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie z.B. *D.maydis* an Mais,
- *Blumeria graminis* (Echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Blumen und Weinreben,
- *Bremia lactucae* an Salat,
- *Cercospora* Arten an Mais, Sojabohnen, Reis und Zuckerrüben,

- Cochliobolus Arten an Mais , Getreide, Reis, wie z.B. Cochliobolus sativus an Getreide, Cochliobolus miyabeanus an Reis,
- Colletotricum Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
- Drechslera Arten, Pyrenophora Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie
5 z.B. D.teres an Gerste oder D. tritici-repentis an Weizen,
- Esca an Weinrebe, verursacht durch Phaeoacremonium chlamydosporium, Ph. Aleophilum, und Formitipora punctata (syn. Phellinus punctatus),
- Exserohilum Arten an Mais,
- Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Gurkengewächsen,
10 • Fusarium und Verticillium Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. F. graminearum oder F. culmorum an Getreide oder F. oxysporum an einer Vielzahl von Pflanzen wie z.B. Tomaten,
- Gaeumanomyces graminis an Getreide,
- Gibberella arten an Getreide und Reis (z.B. Gibberella fujikuroi an Reis),
15 • Grainstaining complex an Reis,
- Helminthosporium Arten an Mais und Reis,
- Microdochium nivale an Getreide,
- Mycosphaerella Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen, wie z.B. M. graminicola an Weizen oder M.fijiensis an Bananen,
20 • Peronospora-Arten an Kohl und Zwiebelgewächsen, wie z.B. P. brassicae an Kohl oder P. destructor an Zwiebel,
- Phakopsara pachyrhizi und Phakopsara meibomiaae an Sojabohnen,
- Phomopsis Arten an Sojabohnen und Sonnenblumen,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
25 • Phytophthora Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P.capsici an Paprika,
- Plasmopara viticola an Weinreben,
- Podosphaera leucotricha an Apfel,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Getreide,
- Pseudoperonospora an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. cubensis an Gurke
30 oder P. humili an Hopfen,
- Puccinia Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. triticina, P. striformins, P. hordei oder P.graminis an Getreide, oder P. asparagi an Spargel,
- Pyricularia oryzae , Corticium sasakii , Sarocladium oryzae, S.attenuatum, Entyloma oryzae, an Reis,
35 • Pyricularia grisea an Rasen und Getreide,
- Pythium spp. an Rasen, Reis, Mais, Baumwolle, Raps, Sonnenblumen, Zuckerrüben, Gemüse und anderen Pflanzen wie z.B. P.ultiumum an verschiedenen Pflanzen, P. aphanidermatum an Rasen,
- Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis, Kartoffeln, Rasen, Mais, Raps, Kartoffeln, Zuckerrüben, Gemüse und an verschiedenen Pflanzen wie z.B. R.solani
40 an Rüben und verschiedenen Pflanzen,
- Rhynchosporium secalis an Gerste, Roggen und Triticale,

- Sclerotinia Arten an Raps und Sonnenblumen,
- Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
- Erysiphe (syn. Uncinula) necator an Weinrebe,
- Setospaeria Arten an Mais und Rasen,
- 5 • Sphacelotheca reilinia an Mais,
- Thievaliopsis Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
- Tilletia Arten an Getreide,
- Ustilago-Arten an Getreide, Mais und Zuckerrohr, wie z.B. U. maydis an Mais,
- Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen wie. z.B. V. inaequalis an Apfel.

10

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Peronosporomycetes (syn.Oomyceten), wie Peronospora-Arten, Phytophthora-Arten, Plasmopara viticola , Pseudoperonospora-Arten und Pythium-Arten.

15

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz. Im Holzschutz finden insbesondere folgende Schadpilze Beachtung: Ascomyceten wie Ophiostoma spp., Ceratocystis spp., Aureobasidium pullulans, Sclerophoma spp., Chaetomium spp., Humicola spp., Petriella spp., Trichurus spp.; Basidiomyceten wie Coniophora spp., Coriolus spp., Gloeophyllum spp., Lentinus spp., Pleurotus spp., Poria spp., Serpula spp. und Tyromyces spp., Deuteromyceten wie Aspergillus spp., Cladosporium spp., Penicillium spp., Trichoderma spp., Alternaria spp., Paecilomyces spp. und Zygomyceten wie Mucor spp., darüber hinaus im Materialschutz folgende Hefepilze: Candida spp. und Saccharomyces cerevisiae.

20

25 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

30

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

35

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g/100 kg Saatgut benötigt.

40

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Auf-

wandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen der Formel I können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorlie-
5 gen, die sich in der biologischen Wirksamkeit unterscheiden können. Sie sind ebenfalls
Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lö-
sungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die An-
10 wendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem
Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung ge-
währleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des
15 Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwen-
dung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kom-
men dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine
(z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol),
20 Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Aceta-
te (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäurees-
ter. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate);
25 Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-
Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-
Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsul-
30 fonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure,
Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfa-
tierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonier-
tem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethy-
35 lenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphe-
nolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-
arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes
Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-
glykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

40

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldis-
persionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kero-

sin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 10 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
- 15 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

25 Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL, LS)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden mit 90 Gew.-Teilen Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel

30 zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff. Man erhält auf diese Weise eine Formulierung mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 70 Gew.-Teilen Cyclohexanon unter Zusatz

35 von 10 Gew.-Teilen eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion. Der Wirkstoffgehalt beträgt 20 Gew.-%

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 75 Gew.-Teilen Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxyolat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Bei der

40 Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat 15 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

D Emulsionen (EW, EO, ES)

25 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 35 Gew.-Teile Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (z.B. Ultraturax) in 30 Gew. Teile Wasser gegeben und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 25 Gew.-%.

E Suspensionen (SC, OD, FS)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln und 70 Gew.-Teilen Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt in der Formulierung beträgt 20 Gew.-% .

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von 50 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew.-%.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP, SS, WS)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von 25 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt der Formulierung beträgt 75 Gew.-%.

H Gelformulierungen (GF)

In einer Kugelmühle werden 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teile Dispergiermittel, 1Gew.-Teil Quellmittel („gelling agent“) und 70 Gew.-Teile Wasser oder eines organischen Lösungsmittels zu einer feinen Suspension vermahlen. Bei der Verdünnung mit Wasser ergibt sich eine stabile Suspension mit 20 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

2. Produkte für die Direktapplikation

I Stäube (DP, DS)

5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel mit 5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

J Granulate (GR, FG, GG, MG)

0,5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 99,5 Gewichtsteilen Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation mit
5 0,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

K ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 90 Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation mit 10
10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

Für die Saatgutbehandlung werden üblicherweise wasserlösliche Konzentrate (LS), Suspensionen (FS), Stäube (DS), wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WS, SS), Emulsionen (ES), emulgierbare Konzentrate (EC) und Gelformulierungen (GF) verwendet. Diese Formulierungen können auf das Saatgut unverdünnt oder, bevorzugt, verdünnt angewendet werden. Die Anwendung kann vor der Aussaat erfolgen.
15

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
20

25 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
30

35 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

40 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:100 bis 100:1, bevorzugt 5 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Als Adjuvants in diesem Sinne kommen insbesondere in Frage: organisch modifizierte Polysiloxane, z.B. Break Thru S 240®; Alkoholalkoxylate, z. B. Atplus 245®, Atplus MBA 1303®, Plurafac LF 300® und Lutensol ON 30®; EO-PO-Blockpolymerisate, z. B. Pluronic RPE 2035® und Genapol B®; Alkoholethoxylate, z. B. Lutensol XP 80®; und Natriumdioctylsulfosuccinat, z. B. Leophen RA®. 10

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, 15 Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel mit einem oder mehreren weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden, kann beispielsweise in vielen Fällen das Wirkungsspektrum verbreitert werden oder Resistenzentwicklungen vorgebeugt werden. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte. 20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus mindestens einem Azolylmethyloxiran der Formel I, insbesondere einem in der vorliegenden Beschreibung als bevorzugt offenbartes Azolylmethyloxiran und/oder einem landwirtschaftlich verträglichen Salz davon und mindestens einem weiteren fungiziden, 25 insektiziden, herbiziden und/oder wachstumsregulierenden Wirkstoff, wobei eine synergistische Wirkung auftreten kann.

Noch ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pestizides Mittel, umfassend mindestens eine Verbindung der Formel I, insbesondere eine in der vorliegenden Beschreibung als bevorzugt beschriebene Verbindung der Formel I und/oder ein landwirtschaftlich verträgliches Säureadditions- oder Metallsalz davon und mindestens einen festen oder flüssigen Trägerstoff. Ein solches pestizides Mittel kann mindestens einen weiteren fungiziden, insektiziden und/oder herbiziden Wirkstoff enthalten, wobei auch eine synergistische Wirkung auftreten kann. 30

35 Die folgende Liste L von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

40

Liste L:

Strobilurine

- 5 Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
Methominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Pyribencarb,
Trifloxystrobin, 2-(2-(6-(3-Chlor-2-methyl-phenoxy)-5-fluor-pyrimidin-4-yloxy)-phenyl)-2-
methoxyimino-N-methyl-acetamid, 2-(ortho-((2,5-Dimethylphenyl-oxymethylen)phenyl)-
3-methoxy-acrylsäuremethylester, 3-Methoxy-2-(2-(N-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropan-
10 carboximidoylsulfanylmethyl)-phenyl)-acrylsäuremethylester;

Carbonsäureamide

- Carbonsäureanilide: Benalaxyl, Benalaxyl-M, Benodanil, Bixafen, Boscalid,
Carboxin, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Isotianil, Kiralaxyl,
Mepronil, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Tecloftalam,
15 Thifluzamide, Tiadinil, 2-Amino-4-methyl-thiazol-5-carbonsäureanilid, 2-Chlor-N-
(1,1,3-trimethyl-indan-4-yl)-nicotinamid, N-(3',4'-Dichlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-3-
difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-
pyrazol-4-carbonsäure [2-(1,3-dimethyl-butyl)-phenyl]-amid, N-(4'-Chlor-3',5-difluor-
biphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(4'-Chlor-
20 3',5-difluor-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid,
N-(3',4'-Dichlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbon-
säureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methyl-biphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-
pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methyl-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-
1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(2-Bicyclopropyl-2-yl-phenyl)-3-difluor-
25 methyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(cis-2-Bicyclopropyl-2-yl-phenyl)-
3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(trans-2-Bicyclo-
propyl-2-yl-phenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid,
- Carbonsäuremorpholide: Dimethomorph, Flumorph;
- Benzoessäureamide: Flumetover, Fluopicolide, Fluopyram, Zoxamide, N-(3-Ethyl-
30 3,5-trimethyl-cyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamid;
- Sonstige Carbonsäureamide: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid,
Oxytetracyclin, Silthiofam, N-(6-methoxy-pyridin-3-yl)cyclopropancarbonsäureamid;

Azole

- 35 - Triazole: Azaconazole, Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenconazole,
Diniconazole, Diniconazole-M, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole,
Flusilazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol,
Myclobutanil, Oxpoconazol, Paclobutrazol, Penconazole, Propiconazole,
Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimefon,
40 Triadimenol, Triticonazole, Uniconazol, 1-(4-Chlor-phenyl)-2-([1,2,4]triazol-1-yl)-
imidazol-5-yl-azofamid, Imazalil, Imazalil-sulfat, Pefurazoate, Prochloraz,
Triflumizole;

- Benzimidazole: Benomyl, Carbendazim , Fuberidazole , Thiabendazole;
 - Sonstige: Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole, 1-(4-Chlor-phenyl)-1-(propin-2-yloxy)-3-(4-(3,4-dimethoxy-phenyl)-isoxazol-5-yl)-propan-2-on;
- 5 Stickstoffhaltige Heterocyclenverbindungen
- Pyridine: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridin, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-methansulfonyl-pyridin, 3,4,5-Trichlor-pyridin-2,6-dicarbonitril, N-(1-(5-Brom-3-chlor-pyridin-2-yl)-ethyl)-2,4-dichlor-nicotinamid, N-((5-Brom-3-chlor-pyridin-2-yl)-methyl)-2,4-dichlor-nicotinamid;
- 10 - Pyrimidine: Bupirimate, Cyprodinil, Diflumetorim, Fenarimol, Ferimzone, Mepanipyrim, Nitrapyrin, Nuarimol, Pyrimethanil;
- Pyrrole: Fludioxonil, Fencpiclonil;
 - Morpholine: Aldimorph, Dodemorph, Dodemorph-Acetat, Fenpropimorph, Tridemorph;
- 15 - Dicarboximide: Fluoroimid, Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- sonstige: Acibenzolar-S-methyl, Amisulbrom, Anilazin, Blasticidin-S, Captafol, Captan, Chinomethionat, Dazomet, Debacarb, Diclomezine, Difenzoquat, Difenzoquat-methylsulphat, Famoxadone, Fenamidone, Fenoxanil, Fenpropidin, Folpet, Octhilinone, Oxolinsäure, Piperalin, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon,
- 20 Quinoxifen, Triazoxid, Tricyclazole, Triforine, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-propylchromen-4-on;
- Carbamate und Dithiocarbamate
- Thio- und Dithiocarbamate: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metam, Methasulphocarb,
- 25 Metiram, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram;
- Carbamate: Diethofencarb, Benthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, Propamocarb hydrochlorid, Valiphenal, N-(1-(1-(4-Cyanophenyl)ethansulfonyl)-but-2-yl)carbaminsäure-(4-fluorophenyl)ester;
- 30 Sonstige Fungizide
- Guanidine: Dodine, Dodine freie Base, Guazatine, Guazatine-Acetat, Iminoctadine, Iminoctadine-Triacetat, Iminoctadine-tris(albesilat);
 - Antibiotika: Kasugamycin, Kasugamycin-hydrochlorid-Hydrat, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;
- 35 - Nitrophenyl-derivate:
- Binapacryl, Dicloran, Dinobuton, Dinocap, Nitrothal-isopropyl, Tecnazen;
- Organometallverbindungen: Fentin Salze wie beispielsweise Fentin-Acetat, Fentin-Chlorid, Fentin-Hydroxid;
 - Schwefelhaltige Heterocyclenverbindungen: Isoprothiolane, Dithianon;
- 40 - Organophosphorverbindungen: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminium, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl;

- Organochlorverbindungen: Chlorothalonil, Dichlofluanid, Dichlorophen, Flusulfamide, Hexachlorbenzene, Pencycuron, Pentachlorophenol und dessen Salze, Phthalid, Quintozene, Thiophanate-Methyl, Tolyfluanid, N-(4-Chlor-2-nitro-phenyl)-N-ethyl-4-methyl-benzolsulfonamid;
- 5 - Anorganische Wirkstoffe: Phosphorige Säure und ihre Salze, Schwefel, Bordeaux Brühe, Kupfersalze wie beispielsweise Kupferacetat, Kupferhydroxid, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat;
- Sonstige: Biphenyl, Bronopol, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diphenylamin, Metrafenone, Mildiomycin, Oxin-Kupfer, Prohexadione-Calcium, Spiroxamine, Tolyfluanid, N-(Cyclopropylmethoxyimino-(6-difluormethoxy-2,3-difluor-phenyl)-methyl)-2-phenyl acetamid, N'-(4-(4-Chlor-3-trifluormethyl-phenoxy)-2,5-dimethyl-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin, N'-(4-(4-Fluor-3-trifluormethyl-phenoxy)-2,5-dimethyl-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin, N'-(2-Methyl-5-trifluormethyl-4-(3-trimethylsilanyl-propoxy)-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin, N'-(5-Difluormethyl-2-methyl-4-(3-trimethylsilanyl-propoxy)-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin.
- 10
- 15

Demgemäß betrifft die vorliegenden Erfindung ferner die in der Tabelle B aufgeführten Zusammensetzungen, wobei jeweils eine Zeile der Tabelle B einer fungiziden Zusammensetzung entspricht, umfassend eine Verbindung der Formel I (Komponente 1), welche vorzugsweise eine der hierin als bevorzugt beschriebenen Verbindungen ist, und den jeweils in der betreffenden Zeile angegebenen weiteren Wirkstoff (Komponente 2). Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist Komponente 1 in jeder Zeile der Tabelle B jeweils eine der in den Tabellen 1 bis 54 spezifisch individualisierten Verbindungen der Formel I.

25

Tabelle B

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-1	eine Verbindung der Formel I	Azoxystrobin
B-2	eine Verbindung der Formel I	Dimoxystrobin
B-3	eine Verbindung der Formel I	Enestroburin
B-4	eine Verbindung der Formel I	Fluoxastrobin
B-5	eine Verbindung der Formel I	Kresoxim-methyl
B-6	eine Verbindung der Formel I	Metominostrobin
B-7	eine Verbindung der Formel I	Orysastrobin
B-8	eine Verbindung der Formel I	Picoxystrobin
B-9	eine Verbindung der Formel I	Pyraclostrobin
B-10	eine Verbindung der Formel I	Pyribencarb
B-11	eine Verbindung der Formel I	Trifloxystrobin

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-12	eine Verbindung der Formel I	2-(2-(6-(3-Chlor-2-methyl-phenoxy)-5-fluor-pyrimidin-4-yloxy)-phenyl)-2-methoxy-imino-N-methyl-acetamid
B-13	eine Verbindung der Formel I	2-(ortho-((2,5-Dimethylphenyl-oxymethylen)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester
B-14	eine Verbindung der Formel I	3-Methoxy-2-(2-(N-(4-methoxy-phenyl)-cyclopropancarboximidoylsulfanylmethyl)-phenyl)-acrylsäuremethylester
B-15	eine Verbindung der Formel I	Benalaxyl
B-16	eine Verbindung der Formel I	Benalaxyl-M
B-17	eine Verbindung der Formel I	Benodanil
B-18	eine Verbindung der Formel I	Bixafen
B-19	eine Verbindung der Formel I	Boscalid
B-20	eine Verbindung der Formel I	Carboxin
B-21	eine Verbindung der Formel I	Fenfuram
B-22	eine Verbindung der Formel I	Fenhexamid
B-23	eine Verbindung der Formel I	Flutolanil
B-24	eine Verbindung der Formel I	Furametpyr
B-25	eine Verbindung der Formel I	Isotianil
B-26	eine Verbindung der Formel I	Kiralaxyl
B-27	eine Verbindung der Formel I	Mepronil
B-28	eine Verbindung der Formel I	Metalaxyl
B-29	eine Verbindung der Formel I	Ofurace
B-30	eine Verbindung der Formel I	Oxadixyl
B-31	eine Verbindung der Formel I	Oxycarboxin
B-32	eine Verbindung der Formel I	Penthiopyrad
B-33	eine Verbindung der Formel I	Thifluzamide
B-34	eine Verbindung der Formel I	Tecloftalam
B-35	eine Verbindung der Formel I	Tiadinil
B-36	eine Verbindung der Formel I	2-Amino-4-methyl-thiazol-5-carbonsäure-anilid
B-37	eine Verbindung der Formel I	2-Chlor-N-(1,1,3-trimethyl-indan-4-yl)-nicotinamid
B-38	eine Verbindung der Formel I	N-(3',4'-Dichlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-39	eine Verbindung der Formel I	5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure [2-(1,3-dimethyl-butyl)-phenyl]-amid

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-40	eine Verbindung der Formel I	N-(4'-Chlor-3',5-difluor-biphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-41	eine Verbindung der Formel I	N-(4'-Chlor-3',5-difluor-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-42	eine Verbindung der Formel I	N-(3',4'-Dichlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-43	eine Verbindung der Formel I	N-(3',5-Difluor-4'-methyl-biphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-44	eine Verbindung der Formel I	N-(3',5-Difluor-4'-methyl-biphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-45	eine Verbindung der Formel I	N-(2-Bicyclopropyl-2-yl-phenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-46	eine Verbindung der Formel I	N-(cis-2-Bicyclopropyl-2-yl-phenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-47	eine Verbindung der Formel I	N-(trans-2-Bicyclopropyl-2-yl-phenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid
B-48	eine Verbindung der Formel I	Dimethomorph
B-49	eine Verbindung der Formel I	Flumorph
B-50	eine Verbindung der Formel I	Flumetover
B-51	eine Verbindung der Formel I	Fluopicolide (Picobenzamid)
B-52	eine Verbindung der Formel I	Fluopyram
B-53	eine Verbindung der Formel I	Zoxamide
B-54	eine Verbindung der Formel I	N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamid
B-55	eine Verbindung der Formel I	Carpropamid
B-56	eine Verbindung der Formel I	Diclocymet
B-57	eine Verbindung der Formel I	Mandipropamid
B-58	eine Verbindung der Formel I	Oxytetracyclin
B-59	eine Verbindung der Formel I	Silthiofam
B-60	eine Verbindung der Formel I	N-(6-methoxy-pyridin-3-yl)cyclopropan-carbonsäureamid
B-61	eine Verbindung der Formel I	Azaconazole

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-62	eine Verbindung der Formel I	Bitertanol
B-63	eine Verbindung der Formel I	Bromuconazole
B-64	eine Verbindung der Formel I	Cyproconazole
B-65	eine Verbindung der Formel I	Difenoconazole
B-66	eine Verbindung der Formel I	Diniconazole
B-67	eine Verbindung der Formel I	Diniconazole-M
B-68	eine Verbindung der Formel I	Enilconazole
B-69	eine Verbindung der Formel I	Epoxiconazole
B-70	eine Verbindung der Formel I	Fenbuconazole
B-71	eine Verbindung der Formel I	Flusilazole
B-72	eine Verbindung der Formel I	Fluquinconazole
B-73	eine Verbindung der Formel I	Flutriafol
B-74	eine Verbindung der Formel I	Hexaconazol
B-75	eine Verbindung der Formel I	Imibenconazole
B-76	eine Verbindung der Formel I	Ipconazole
B-77	eine Verbindung der Formel I	Metconazol
B-78	eine Verbindung der Formel I	Myclobutanil
B-79	eine Verbindung der Formel I	Oxpoconazol
B-80	eine Verbindung der Formel I	Paclobutrazol
B-81	eine Verbindung der Formel I	Penconazole
B-82	eine Verbindung der Formel I	Propiconazole
B-83	eine Verbindung der Formel I	Prothioconazole
B-84	eine Verbindung der Formel I	Simeconazole
B-85	eine Verbindung der Formel I	Tebuconazole
B-86	eine Verbindung der Formel I	Tetraconazole
B-87	eine Verbindung der Formel I	Triadimenol
B-88	eine Verbindung der Formel I	Triadimefon
B-89	eine Verbindung der Formel I	Triticonazole
B-90	eine Verbindung der Formel I	Uniconazol
B-91	eine Verbindung der Formel I	1-(4-Chlor-phenyl)-2-([1,2,4]triazol-1-yl)-cycloheptanol
B-92	eine Verbindung der Formel I	Cyazofamid
B-93	eine Verbindung der Formel I	Imazalil
B-94	eine Verbindung der Formel I	Imazalil-sulfat
B-95	eine Verbindung der Formel I	Pefurazoate
B-96	eine Verbindung der Formel I	Prochloraz
B-97	eine Verbindung der Formel I	Triflumizole
B-98	eine Verbindung der Formel I	Benomyl
B-99	eine Verbindung der Formel I	Carbendazim
B-100	eine Verbindung der Formel I	Fuberidazole

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-101	eine Verbindung der Formel I	Thiabendazole
B-102	eine Verbindung der Formel I	Ethaboxam
B-103	eine Verbindung der Formel I	Etridiazole
B-104	eine Verbindung der Formel I	Hymexazole
B-105	eine Verbindung der Formel I	Fluazinam
B-106	eine Verbindung der Formel I	Pyrifenox
B-107	eine Verbindung der Formel I	1-(4-Chlor-phenyl)-1-(propin-2-yloxy)-3-(4-(3,4-dimethoxy-phenyl)-isoxazol-5-yl)-propan-2-on
B-108	eine Verbindung der Formel I	3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridin
B-109	eine Verbindung der Formel I	2,3,5,6-Tetrachlor-4-methansulfonyl-pyridin
B-110	eine Verbindung der Formel I	3,4,5-Trichlor-pyridin-2,6-dicarbonitril
B-111	eine Verbindung der Formel I	N-(1-(5-Brom-3-chlor-pyridin-2-yl)-ethyl)-2,4-dichlor-nicotinamid
B-112	eine Verbindung der Formel I	N-((5-Brom-3-chlor-pyridin-2-yl)-methyl)-2,4-dichlor-nicotinamid
B-113	eine Verbindung der Formel I	Bupirimate
B-114	eine Verbindung der Formel I	Cyprodinil
B-115	eine Verbindung der Formel I	Diflumetorim
B-116	eine Verbindung der Formel I	Ferimzone
B-117	eine Verbindung der Formel I	Fenarimol
B-118	eine Verbindung der Formel I	Mepanipyrim
B-119	eine Verbindung der Formel I	Nitrapyrin
B-120	eine Verbindung der Formel I	Nuarimol
B-121	eine Verbindung der Formel I	Pyrimethanil
B-122	eine Verbindung der Formel I	Fludioxonil
B-123	eine Verbindung der Formel I	Fenpiclonil
B-124	eine Verbindung der Formel I	Aldimorph
B-125	eine Verbindung der Formel I	Dodemorph
B-126	eine Verbindung der Formel I	Dodemorph-Acetat
B-127	eine Verbindung der Formel I	Fenpropimorph
B-128	eine Verbindung der Formel I	Tridemorph
B-129	eine Verbindung der Formel I	Fluoroimid
B-130	eine Verbindung der Formel I	Iprodione
B-131	eine Verbindung der Formel I	Procymidone
B-132	eine Verbindung der Formel I	Vinclozolin
B-133	eine Verbindung der Formel I	Acibenzolar-S-methyl
B-134	eine Verbindung der Formel I	Amisulbrom

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-135	eine Verbindung der Formel I	Anilazin
B-136	eine Verbindung der Formel I	Blasticidin-S
B-137	eine Verbindung der Formel I	Captan
B-138	eine Verbindung der Formel I	Captafol
B-139	eine Verbindung der Formel I	Chinomethionat
B-140	eine Verbindung der Formel I	Dazomet
B-141	eine Verbindung der Formel I	Debacarb
B-142	eine Verbindung der Formel I	Diclomezine
B-143	eine Verbindung der Formel I	Difenzoquat
B-144	eine Verbindung der Formel I	Difenzoquat-methylsulphat
B-145	eine Verbindung der Formel I	Famoxadone
B-146	eine Verbindung der Formel I	Fenamidone
B-147	eine Verbindung der Formel I	Fenoxanil
B-148	eine Verbindung der Formel I	Fenpropidin
B-149	eine Verbindung der Formel I	Folpet
B-150	eine Verbindung der Formel I	Octhillinone
B-151	eine Verbindung der Formel I	Oxolinsäure
B-152	eine Verbindung der Formel I	Piperalin
B-153	eine Verbindung der Formel I	Probenazole
B-154	eine Verbindung der Formel I	Proquinazid
B-155	eine Verbindung der Formel I	Pyroquilon
B-156	eine Verbindung der Formel I	Quinoxifen
B-157	eine Verbindung der Formel I	Triazoxid
B-158	eine Verbindung der Formel I	Tricyclazole
B-159	eine Verbindung der Formel I	Triforine
B-160	eine Verbindung der Formel I	5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin
B-161	eine Verbindung der Formel I	2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-on
B-162	eine Verbindung der Formel I	Ferbam
B-163	eine Verbindung der Formel I	Mancozeb
B-164	eine Verbindung der Formel I	Maneb
B-165	eine Verbindung der Formel I	Metiram
B-166	eine Verbindung der Formel I	Metam
B-167	eine Verbindung der Formel I	Methasulphocarb
B-168	eine Verbindung der Formel I	Propineb
B-169	eine Verbindung der Formel I	Thiram
B-170	eine Verbindung der Formel I	Zineb
B-171	eine Verbindung der Formel I	Ziram
B-172	eine Verbindung der Formel I	Diethofencarb

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-173	eine Verbindung der Formel I	Flubenthiavalicarb
B-174	eine Verbindung der Formel I	Iprovalicarb
B-175	eine Verbindung der Formel I	Propamocarb
B-176	eine Verbindung der Formel I	Propamocarb-Hydrochlorid
B-177	eine Verbindung der Formel I	3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-propion-säuremethylester
B-178	eine Verbindung der Formel I	Valiphenal
B-179	eine Verbindung der Formel I	N-(1-(1-(4-Cyanophenyl)ethansulfonyl)-but-2-yl)carbaminsäure-(4-fluor-phenyl)ester
B-180	eine Verbindung der Formel I	Dodine
B-181	eine Verbindung der Formel I	Dodine freie Base
B-182	eine Verbindung der Formel I	Iminoctadine
B-183	eine Verbindung der Formel I	Iminoctadine Triacetat
B-184	eine Verbindung der Formel I	Iminoctadine-tris(albesilat)
B-185	eine Verbindung der Formel I	Guazatine
B-186	eine Verbindung der Formel I	Guazatine Acetat
B-187	eine Verbindung der Formel I	Kasugamycin
B-188	eine Verbindung der Formel I	Kasugamycin-hydrochlorid-Hydrat
B-189	eine Verbindung der Formel I	Polyoxine
B-190	eine Verbindung der Formel I	Streptomycin
B-191	eine Verbindung der Formel I	Validamycin A
B-192	eine Verbindung der Formel I	Binapacryl
B-193	eine Verbindung der Formel I	Dicloran
B-194	eine Verbindung der Formel I	Dinobuton
B-195	eine Verbindung der Formel I	Dinocap
B-196	eine Verbindung der Formel I	Nitrothal-isopropyl
B-197	eine Verbindung der Formel I	Tecnazen
B-198	eine Verbindung der Formel I	Fentin-Acetat
B-199	eine Verbindung der Formel I	Fentin-Chlorid
B-200	eine Verbindung der Formel I	Fentin-Hydroxid
B-201	eine Verbindung der Formel I	Isoprothiolane
B-202	eine Verbindung der Formel I	Dithianon
B-203	eine Verbindung der Formel I	Edifenphos
B-204	eine Verbindung der Formel I	Fosetyl
B-205	eine Verbindung der Formel I	Fosetyl-Aluminium
B-206	eine Verbindung der Formel I	Iprobenfos
B-207	eine Verbindung der Formel I	Pyrazophos
B-208	eine Verbindung der Formel I	Tolclofos-methyl

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-209	eine Verbindung der Formel I	Chlorothalonil
B-210	eine Verbindung der Formel I	Dichlofluanid
B-211	eine Verbindung der Formel I	Dichlorophen
B-212	eine Verbindung der Formel I	Flusulfamide
B-213	eine Verbindung der Formel I	Hexachlorbenzene
B-214	eine Verbindung der Formel I	Pencycuron
B-215	eine Verbindung der Formel I	Pentachlorphenol und Salze davon
B-216	eine Verbindung der Formel I	Phthalide
B-217	eine Verbindung der Formel I	Quintozene
B-218	eine Verbindung der Formel I	Thiophanate Methyl
B-219	eine Verbindung der Formel I	Tolyfluanid
B-220	eine Verbindung der Formel I	N-(4-Chlor-2-nitro-phenyl)-N-ethyl-4-methyl-benzolsulfonamid
B-221	eine Verbindung der Formel I	Phosphorige Säure und ihre Salze
B-222	eine Verbindung der Formel I	Schwefel
B-223	eine Verbindung der Formel I	Bordeaux Brühe
B-224	eine Verbindung der Formel I	Kupferacetat
B-225	eine Verbindung der Formel I	Kupferhydroxid
B-226	eine Verbindung der Formel I	Kupferoxychlorid
B-227	eine Verbindung der Formel I	basisches Kupfersulfat
B-228	eine Verbindung der Formel I	Biphenyl
B-229	eine Verbindung der Formel I	Bronopol
B-230	eine Verbindung der Formel I	Cyflufenamid
B-231	eine Verbindung der Formel I	Cymoxanil
B-232	eine Verbindung der Formel I	Diphenylamin
B-233	eine Verbindung der Formel I	Metrafenon
B-234	eine Verbindung der Formel I	Mildiomyacin
B-235	eine Verbindung der Formel I	Oxin-Kupfer
B-236	eine Verbindung der Formel I	Prohexadione-Calcium
B-237	eine Verbindung der Formel I	Spiroxamin
B-238	eine Verbindung der Formel I	Tolyfluanid
B-239	eine Verbindung der Formel I	N-(Cyclopropylmethoxyimino-(6-difluor-methoxy-2,3-difluor-phenyl)-methyl)-2-phenyl acetamid
B-240	eine Verbindung der Formel I	N'-(4-(4-Chlor-3-trifluormethyl-phenoxy)-2,5-dimethyl-phenyl)-N-ethyl-N-methyl-formamidin
B-241	eine Verbindung der Formel I	N'-(4-(4-Fluor-3-trifluormethyl-phenoxy)-2,5-dimethyl-phenyl)-N-ethyl-N-methyl-formamidin

Zeile	Komponente 1	Komponente 2
B-242	eine Verbindung der Formel I	N'-(2-Methyl-5-trifluormethyl-4-(3-trimethylsilanyl-propoxy)-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin
B-243	eine Verbindung der Formel I	N'-(5-Difluormethyl-2-methyl-4-(3-trimethylsilanyl-propoxy)-phenyl)-N-ethyl-N-methylformamidin

Die voranstehend als Komponente 2 genannten Wirkstoffe II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind allgemein bekannt (vgl.:

<http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>); sie sind kommerziell erhältlich. Die nach

- 5 IUPAC benannten Verbindungen, ihre Herstellung und ihre fungizide Wirkung sind ebenfalls bekannt [vgl. EP-A 226 917; EP-A 10 28 125; EP-A 10 35 122; EP-A 12 01 648; WO 98/46608; WO 99/24413; WO 03/14103; WO 03/053145; WO 03/066609; WO 04/049804].

10

Synthesebeispiele

a) Synthese von 1-Chlor-2-(3-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)propan-2-ol

- 15 Zu einer Lösung von ortho-Chlorbenzylchlorid (0.1 ml, 0.8 mmol) in wasserfreiem Diethylether (20 ml) und Iod wurden Magnesiumspäne (1.09 g, 44.8 mmol) hinzugegeben. Nach Beginn der exothermen Reaktion wurde weiteres Benzylchlorid (7.10 g, 44.0 mmol) tropfenweise zu der refluxierenden Reaktionslösung hinzugegeben. Unter Rückfluss wurde weitere zwei Stunden gerührt, auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von 2-
20 Chlor-1-(2-chlor-phenyl)-ethanon (3.87 g, 22.4 mmol) in wasserfreiem Toluol (10 ml) zugegeben. Anschließend wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, wieder auf 0 °C gekühlt und wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (10 ml) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet (Natriumsulfat) und das Lösungsmittel abdestilliert. Der
25 Rückstand (ca 8.6 g) wurde im nächsten Reaktionsschritt ohne Aufreinigung eingesetzt.

b) Synthese von (Z)-1-[3-chlor-1-(2-chlorphenyl)prop-1-en-2-yl]-3-fluorbenzol

- 30 Zu dem tertiären Alkohol aus Stufe a) (8.6 g, ~22.4 mmol) in 1,4-Dioxan/THF (49 mL, 10:1) wurde bei 0 °C Essigsäureanhydrid (2.6 mL, 26.9 mmol), gefolgt von konzentrierter Schwefelsäure (0.1 ml, 1.9 mmol) und zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 h gerührt. Nach dieser Zeit wurde erneut auf 0 °C gekühlt, Kochsalzlösung (20 ml) hinzugegeben und mit wässriger NaOH neutralisiert.
35 Nach Extraktion mit Ethylacetat wurden die organischen Phasen vereinigt, über Natri-

umsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel) erhielt man das gewünschte Produkt in Form eines hellgelben Öles (1.70 g, 27 % über zwei Schritte).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.65–7.62 (1H), 7.46–7.27 (6H), 7.09–7.03 (1H), 7.1 (1H),
5 4.48 (2H).

c) Synthese von anti-2-(3-Fluorphenyl)-2-(chlormethyl)-3-(2-chlorphenyl)oxiran

Das Reaktionsprodukt des vorigen Schrittes (1.60 g, 6.0 mmol) wurde in Essigsäure
10 (60 ml) gelöst und Maleinsäureanhydrid (11.8 g, 120.6 mmol) und H₂O₂ (50% in Wasser, 3.4 ml, 60.3 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Tage bei 45 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit wässriger Thiosulfat-Lösung (10%) versetzt. Nach Verdünnen mit Wasser (20 ml) wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen.
15 Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat). Man erhielt das Epoxid in Form eines farblosen Feststoffes (732 mg, 41%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.50–7.47 (1H), 7.44–7.28 (6H), 7.11–7.04 (1H), 4.24
20 (1H), 3.88 (1H), 3.34 (1H).

d) Synthese von of 1-[(anti)-2-(3-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)oxiran-2-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazol

Zu einer Lösung des Epoxides (732 mg, 2.4 mmol) aus c) in wasserfreiem DMF (10 ml) wurde bei Raumtemperatur 1,2,4-Triazol (347 mg, 4.9 mmol) and Natriumhydrid (216 mg, 5.4 mmol) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 20 h auf 60 °C erwärmt und dann für weitere 4h bei 75 °C gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ethylacetat versetzt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat). Nach Vereinigen der Fraktionen erhielt man die Titelverbindung in Form eines farblosen Feststoffes mit dem Schmelzpunkt 164-166°C (720 mg, 89 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (1H), 7.79 (1H), 7.60–7.57(1H), 7.49–7.29 (4H),
35 7.23–7.11 (2H), 7.05–6.99 (1H), 4.79 (1H), 4.24 (1H), 3.96 (1H).

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel I wurden analog synthetisiert.

Tabelle 2:

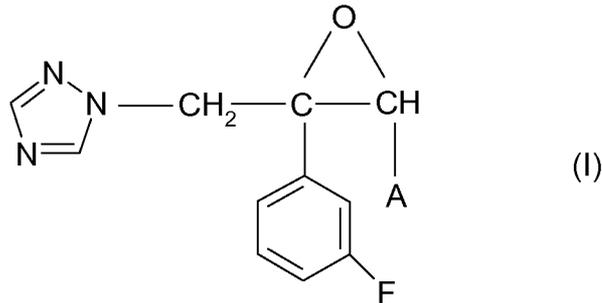
Verbindung	Substituent A	physikalische Daten
2.1	4-Chlorphenyl	98-100
2.2	3-Chlorphenyl	7.93 (1H), 7.83 (1H), 7.49 (1H), 7.39-7.29 (4H), 7.17-6.98 (3H), 4.77 (1H), 4.16 (1H), 4.12 (1H)
2.3	4-Fluorphenyl	73-75
2.4	2-Chlorphenyl	164-166

5

10

Ansprüche

- 5 1. Azolymethyloxirane der allgemeinen Formel I



worin

- 10 A für Phenyl steht, das ggf. durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO₂, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Thio oder C₁-C₄-Alkylthio, substituiert ist,

mit der Maßgabe, dass A nicht für 2-Methylphenyl steht,

15

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze.

- 20 2. Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen das Phenyl durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO₂, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Thio oder C₁-C₄-Alkylthio, substituiert ist.
- 25 3. Verbindungen nach Anspruch 2, bei denen das Phenyl durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiert ist.
- 30 4. Verbindungen nach Anspruch 3, bei denen das Phenyl durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist.
- 35 5. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und ihrer Säureadditions- oder Metallsalze zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen.
6. Mittel für den Pflanzenschutz, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder ein

Säureadditions- oder Metallsalz davon.

7. Saatgut, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und/oder ein Säureadditions- oder Metallsalz davon.
- 5
8. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder einem Säureadditions- oder Metallsalz davon behandelt.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N43/653 C07D405/06

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 421 125 A (BASF AG [DE]) 10 April 1991 (1991-04-10) cited in the application page 1, line 1 - line 18; example 251 page 27; example 251; table b page 31, lines 29-54 claims 1,2,6	1-8
X	EP 0 474 045 A (BASF AG [DE]) 11 March 1992 (1992-03-11) page 1, line 1 - line 54 page 11; examples 137-139 claims 1,2	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

17 März 2008

Date of mailing of the international search report

26/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gradassi, Giulia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 196 038 A (BASF AG [DE]) 1 October 1986 (1986-10-01) cited in the application claims 1,3-5 examples column 2, line 6 - line 35 -----	1-8
X	EP 0 094 564 A (BASF AG [DE]) 23 November 1983 (1983-11-23) cited in the application claims 1,5-7 examples page 1, line 1 - page 2, line 30 -----	1-8
X	EP 0 388 871 A (BASF AG [DE]) 26 September 1990 (1990-09-26) claim 1 examples page 2, line 1 - line 29 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063213

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0421125	A	10-04-1991	AU 637820 B2	10-06-1993
			AU 6227590 A	14-03-1991
			CA 2024404 A1	10-03-1991
			HU 207642 B	28-05-1993
			JP 3026828 B2	27-03-2000
			JP 3169879 A	23-07-1991
			NZ 235192 A	26-05-1993
			US 5162357 A	10-11-1992
EP 0474045	A	11-03-1992	AT 129243 T	15-11-1995
			AU 637258 B2	20-05-1993
			AU 8368591 A	12-03-1992
			CA 2048974 A1	08-03-1992
			DE 4028392 A1	12-03-1992
			DK 474045 T3	05-02-1996
			ES 2079008 T3	01-01-1996
			GR 3018015 T3	29-02-1996
			HU 58466 A2	30-03-1992
			JP 3164608 B2	08-05-2001
			JP 4230680 A	19-08-1992
			ZA 9107085 A	08-03-1993
			EP 0196038	A
AU 5555086 A	02-10-1986			
CA 1271764 A1	17-07-1990			
HU 41402 A2	28-04-1987			
IL 78175 A	31-10-1989			
JP 2048561 C	25-04-1996			
JP 7084463 B	13-09-1995			
JP 61246179 A	01-11-1986			
MX 9203406 A1	01-08-1992			
US 4906652 A	06-03-1990			
EP 0094564	A	23-11-1983	AT 30026 T	15-10-1987
			AU 557154 B2	11-12-1986
			AU 1458883 A	17-11-1983
			DE 3373902 D1	05-11-1987
			ES 8402833 A1	16-05-1984
			IL 68433 A	29-04-1986
			NL 971020 I1	01-10-1997
			NZ 204222 A	21-02-1986
EP 0388871	A	26-09-1990	CA 2012596 A1	21-09-1990
			ES 2054128 T3	01-08-1994
			HU 53488 A2	28-11-1990
			JP 3027378 A	05-02-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063213

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A01N43/653 C07D405/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 421 125 A (BASF AG [DE]) 10. April 1991 (1991-04-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 18; Beispiel 251 Seite 27; Beispiel 251; Tabelle b Seite 31, Zeilen 29-54 Ansprüche 1,2,6	1-8
X	EP 0 474 045 A (BASF AG [DE]) 11. März 1992 (1992-03-11) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 54 Seite 11; Beispiele 137-139 Ansprüche 1,2	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. März 2008	26/03/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gradassi, Giulia
---	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 196 038 A (BASF AG [DE]) 1. Oktober 1986 (1986-10-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3-5 Beispiele Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 35 -----	1-8
X	EP 0 094 564 A (BASF AG [DE]) 23. November 1983 (1983-11-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5-7 Beispiele Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 30 -----	1-8
X	EP 0 388 871 A (BASF AG [DE]) 26. September 1990 (1990-09-26) Anspruch 1 Beispiele Seite 2, Zeile 1 - Zeile 29 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063213

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0421125	A	10-04-1991	AU	637820 B2	10-06-1993
			AU	6227590 A	14-03-1991
			CA	2024404 A1	10-03-1991
			HU	207642 B	28-05-1993
			JP	3026828 B2	27-03-2000
			JP	3169879 A	23-07-1991
			NZ	235192 A	26-05-1993
			US	5162357 A	10-11-1992
EP 0474045	A	11-03-1992	AT	129243 T	15-11-1995
			AU	637258 B2	20-05-1993
			AU	8368591 A	12-03-1992
			CA	2048974 A1	08-03-1992
			DE	4028392 A1	12-03-1992
			DK	474045 T3	05-02-1996
			ES	2079008 T3	01-01-1996
			GR	3018015 T3	29-02-1996
			HU	58466 A2	30-03-1992
			JP	3164608 B2	08-05-2001
			JP	4230680 A	19-08-1992
			ZA	9107085 A	08-03-1993
EP 0196038	A	01-10-1986	AU	586234 B2	06-07-1989
			AU	5555086 A	02-10-1986
			CA	1271764 A1	17-07-1990
			HU	41402 A2	28-04-1987
			IL	78175 A	31-10-1989
			JP	2048561 C	25-04-1996
			JP	7084463 B	13-09-1995
			JP	61246179 A	01-11-1986
			MX	9203406 A1	01-08-1992
			US	4906652 A	06-03-1990
EP 0094564	A	23-11-1983	AT	30026 T	15-10-1987
			AU	557154 B2	11-12-1986
			AU	1458883 A	17-11-1983
			DE	3373902 D1	05-11-1987
			ES	8402833 A1	16-05-1984
			IL	68433 A	29-04-1986
			NL	971020 I1	01-10-1997
			NZ	204222 A	21-02-1986
EP 0388871	A	26-09-1990	CA	2012596 A1	21-09-1990
			ES	2054128 T3	01-08-1994
			HU	53488 A2	28-11-1990
			JP	3027378 A	05-02-1991