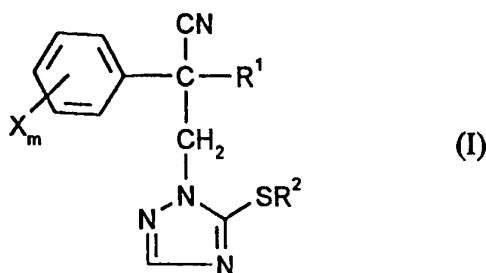

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C07D 249/12, A01N 43/653	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/06152 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03336 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1996 (29.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 29 089.5 8. August 1995 (08.08.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAUTELAT, Manfred [DE/DE]; Müllersbaum 28, D-51399 Burscheid (DE). TIE-MANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40495 Düsseldorf (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: MICROBICIDAL MERCAPTO-TRIAZOLYL-NITRILES

(54) Bezeichnung: MIKROBIZIDE MERCAPTO-TRIAZOLYL-NITRILE



(57) Abstract

New mercapto-triazolyl-nitriles have the formula (I), in which R¹, R², X and m have the meanings given in the description. Also disclosed are their acid addition salts and metal salt complexes, as well as a process for preparing the same and their use as plant-protecting and material-protecting microbicides.

(57) Zusammenfassung

Neue Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I), in welcher R¹, R², X und m die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren Verwendung als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

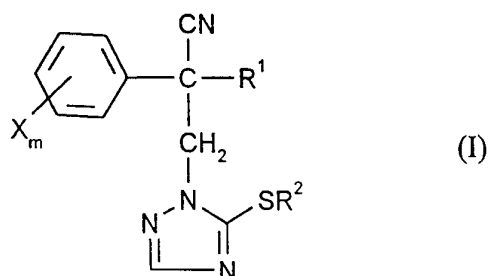
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

MIKROBIZIDE MERCAPTO-TRIAZOLYL-NITRILE

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mercapto-triazolyl-nitrile, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Mikrobizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß zahlreiche Azolyl-nitril-Derivate fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-A 0 145 294 und DE-A 3 721 786). So lassen sich zum Beispiel 4-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan
 10 und 2-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-hexan zur Bekämpfung von Pilzen verwenden. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, läßt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel



- 15 in welcher

R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht,

R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

- 20 X für Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5
 25 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4

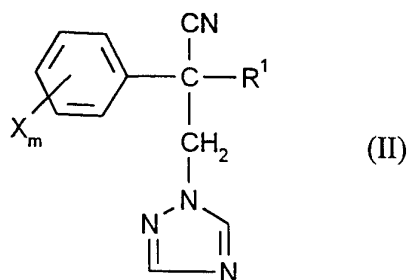
Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy steht und

m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

5 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe gefunden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe enthalten mindestens ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können daher in Form von Enantiomeren anfallen. Die vorliegende Erfindung betrifft sowohl die einzelnen Isomeren als auch deren Gemische.

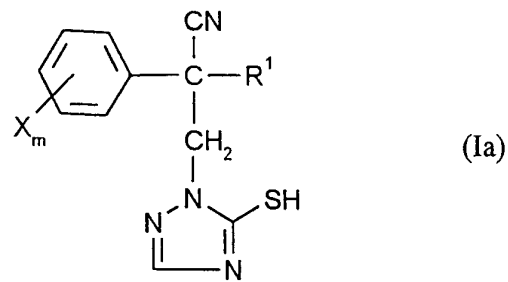
10 Weiterhin wurde gefunden, daß man Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man Triazolyl-nitrile der Formel



in welcher

15 R¹, X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

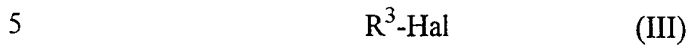
mit Schwefel gegebenenfalls in Gegenwart eines hochsiedenden Verdünnungsmittels umgesetzt und dann gegebenenfalls mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure behandelt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

R^1 , X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Verbindungen der Formel



in welcher

R^3 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

10 in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

15 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe sehr gute mikrobizide Eigenschaften aufweisen und sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

20 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Stoffe eine bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Verbindungen gleicher Wirkungsrichtung. So übertreffen die erfindungsgemäßen Stoffe das 4-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan und das 2-(4-Chlor-

phenyl)-2-cyano-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-hexan bezüglich der fungiziden Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Mercapto-triazolyl-nitrile sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

- 5 R¹ steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen mit 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- 10
- 15
- R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- X steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Methyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Methyl substituiertes Phenoxy.
- 20
- 25
- m steht auch vorzugsweise für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht.
- R¹ steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Fluor-tert.-butyl, Difluor-tert.-butyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Methoxy,
- 30

5 Ethoxy, Trifluormethoxy und/oder Difluormethoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluomethyl, Trichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy und/oder Difluormethoxy substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R^2 steht auch besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

10 X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl oder Phenoxy.

m steht auch besonders bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn , für 2 oder 3 steht.

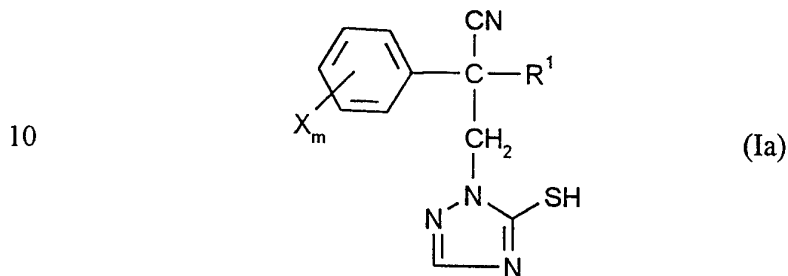
15 Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffe sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Mercapto-triazolyl-nitrilen der Formel (I), in denen R^1 , R^2 , X und m diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten und diesen Index als bevorzugt genannt wurden.

20 Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure, oder Camphersulfonsäure, Saccharin und Thiosaccharin.

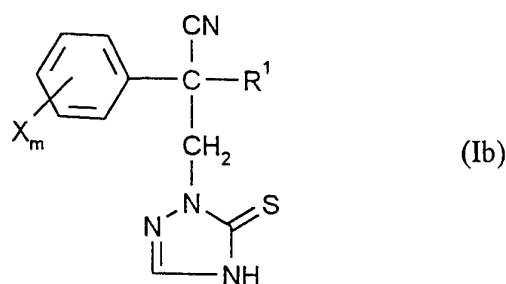
25 Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und denjenigen Mercapto-triazolyl-nitrilen der Formel (I), in denen R^1 , R^2 , X und m diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Substituenten und diesen Index als bevorzugt genannt wurden.
30

Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die erfindungsgemäßen Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I), in denen R² für Wasserstoff steht, können in der "Mercapto"-Form der Formel

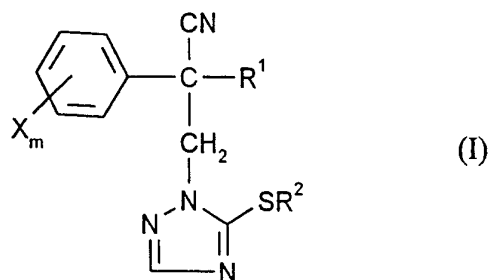


oder in der tautomeren "Thiono"-Form der Formel



vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Mercapto"-Form aufgeführt.

15 Als Beispiele für erfindungsgemäße Stoffe seien die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mercapto-triazolyl-nitrile genannt.

Tabelle 1


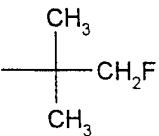
X_m	R^1	R^2
4-Cl	$-C_4H_9-n$	H
2-Cl	$-C_4H_9-n$	H
2,4-Cl ₂	$-C_4H_9-n$	H
4-Br	$-C_4H_9-n$	H
4-F	$-C_4H_9-n$	H
4-C(CH ₃) ₃	$-C_4H_9-n$	H
4- 	$-C_4H_9-n$	H
4-Cl	$-C(CH_3)_3$	H
2-Cl	$-C(CH_3)_3$	H
2,4-Cl ₂	$-C(CH_3)_3$	H
2,4,6-Cl ₃	$-C(CH_3)_3$	H
4-CF ₃	$-C(CH_3)_3$	H
2-OCHF ₂	$-C(CH_3)_3$	H
4-Cl		H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

X_m	R^1	R^2
4-Cl		H
4-Cl		H
4-Cl		H
4-Cl		H
4-Cl		H
-		H
4-Cl	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
2-Cl	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
2,4-Cl ₂	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
4-Br	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
4-F	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
4-C(CH ₃) ₃	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

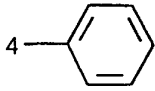
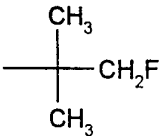
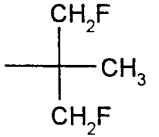
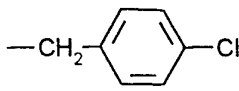
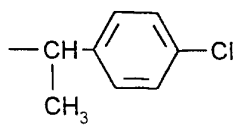
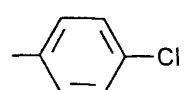
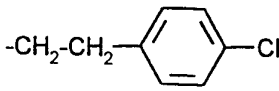
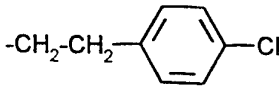
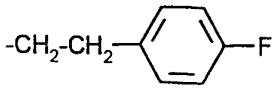
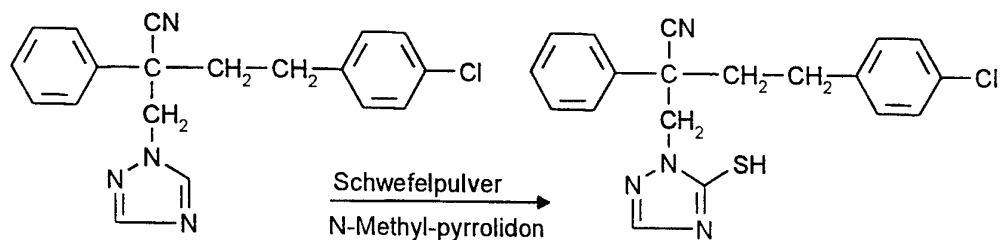
X_m	R^1	R^2
4- 	$-C_4H_9-n$	$-CH_3$
4-Cl	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
2-Cl	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
2,4-Cl ₂	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
2,4,6-Cl ₃	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
4-CF ₃	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
2-OCHF ₂	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
4-Cl		$-CH_3$
4-Cl		$-CH_3$
4-Cl		$-CH_3$
4-Cl		$-CH_3$
4-Cl		$-CH_3$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

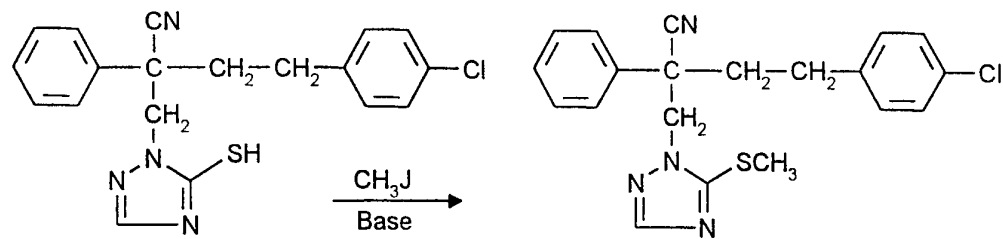
X_m	R^1	R^2
4-Cl		-CH ₃
-		-CH ₃
-		-CH ₃

Verwendet man 4-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan als Ausgangsstoff, Schwefel-Pulver als Reaktionskomponente und N-Methyl-pyrrolidon als Verdünnungsmittel, so kann der Verlauf der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

5



Verwendet man 4-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-butan als Ausgangsstoff und Methyljodid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Triazolyl-nitrile sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^1 , X und m vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste und diesen Index als bevorzugt genannt wurden.

Die Triazolyl-nitrile der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. EP-A 0 145 294 und DE-A 3 721 786).

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Verdünnungsmittel alle für derartige Umsetzungen üblichen, hochsiedenden organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, außerdem Lactame, wie N-Methyl-pyrrolidon, und auch Ether, wie Diphenylether. Es kann aber auch in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln gearbeitet werden.

Schwefel wird bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen in Form von Pulver eingesetzt. Die Umsetzung kann unter Schutzgasatmosphäre, z.B. unter Stickstoff oder Argon, vorgenommen werden. Nach der Umsetzung kann gegebenenfalls eine Behandlung mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure vorgenommen werden. In Frage kommen dazu alle üblichen, zur Hydrolyse geeigneten anorganischen oder organischen Säuren. Vorzugsweise verwendbar sind Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure. Es ist aber auch möglich, die Nachbehandlung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung durchzuführen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C, vorzugsweise zwischen 180°C und 250°C.

Bei der Durchführung aller Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten. So kommt vor allem bei der Durchführung der ersten Stufe ein Arbeiten unter erhöhtem Druck in Frage.

- 5 Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 mol Triazolyl-nitril der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1,5 bis 3 mol an Schwefel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch einengt, den verbleibenden Rückstand ~~in einem~~ mit Wasser wenig mischbaren
10 organischen Lösungsmittel aufnimmt, das entstehende Gemisch mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, oder mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung ausschüttelt, die organische Phase trocknet und einengt. Das erhaltene Produkt kann nach üblichen Methoden, wie Umkristallisation oder Chromatographie, von eventuell vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.
- 15 Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangssubstanzen benötigten Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Stoffe.

- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der zweiten Stufe als Reaktionskomponenten benötigten Halogen-Verbindungen sind durch die
20 Formel (III) allgemein definiert.

R^3 steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Hal steht auch vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod.

Die Halogen-Verbindungen der Formel (III) sind bekannt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid, oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetallacetate wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butyl-ether, Ethylenglykol-dimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ferner Nitrile, wie Acetonitril, und außerdem stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Mercapto-triazolyl-nitril der Formel (Ia) im allgemeinen 1 bis 2 Mol an Halogen-Verbindung der Formel (III) sowie eine äquivalente Menge oder auch einen Überschuß an Säurebindemittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch mit wäßriger Base und einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Lösungsmittel versetzt, die organische Phase abtrennt, trocknet und einengt. Das erhaltene Produkt kann gegebenenfalls nach üblichen Methoden, z.B. durch Umkristallisation, von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) können in Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.

- 5 Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten
10 organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Salze von Metallen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Metallsalz-Komplexe als bevorzugte Metallsalze genannt wurden.

- 15 Die Metallsalz-Komplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

- Zu den unerwünschten Mikroorganismen gehören Pilze, wie Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes, und ferner Bakterien, wie Pseudomonadaceae,
25 Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Enterobacteriaceae.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- Xanthomonas-Arten, wie *Xanthomonas oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie *Pseudomonas lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie *Pythium ultimum*;
5 Phytophthora-Arten, wie *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
Plasmopara-Arten, wie *Plasmopara viticola*;
Peronospora-Arten, wie *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
10 Erysiphe-Arten, wie *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie *Sphaerotheca fuliginea*;
Podosphaera-Arten, wie *Podosphaera leucotricha*;
Venturia-Arten, wie *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*;
15 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie *Cochliobolus sativus*;
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Uromyces-Arten, wie *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie *Puccinia recondita*;
20 Tilletia-Arten, wie *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie *Fusarium culmorum*;
25 Botrytis-Arten, wie *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie *Alternaria brassicae*;
30 Pseudocercospora-Arten, wie *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von
35 *Pyricularia oryzae* und *Pellicularia sasakii* an Reis sowie zur Bekämpfung von

Getreidekrankheiten, wie *Pseudocercospora*, Erysiphe- und *Fusarium*-Arten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe sehr gut gegen *Venturia* und *Sphaerotheca* einsetzen. Sie besitzen darüber hinaus auch eine sehr gute in-vitro Wirkung.

- 5 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet
10 worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen
15 der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungs-
20 flüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holz-
25 zerstörende Pilze (*Basidiomyceten*) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
30 Coniophora, wie *Coniophora puetana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

- Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
5 Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen überführt werden,
10 wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel wie
15 Alkohole als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie
20 Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie
30 Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie
35

synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-
5 Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet
10 werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
15 Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Pflanzenschutz im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei Verwendung im Pflanzenschutz in
20 den Formulierungen in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden eingesetzt werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen.

Für die Mischungen kommen beispielsweise folgende Stoffe in Frage.

Fungizide:

25 2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-
30 [alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

- Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S,
Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat
(Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,
5 Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,
Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenyl-
amin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,
Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
10 Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin,
Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam,
Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil,
Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl,
Furmecycloz,
15 Guazatine,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-
20 Mischung,
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,
Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
25 Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb,
Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
Quintozen (PCNB),
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
30 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon,
Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
Triticonazol,
Validamycin A, Vinclozolin,
35 Zineb, Ziram.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5 **Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

10 Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chloethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin,

15 Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthion, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

20 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,

25 Fipronil, Fluazinam, Flucycloxon, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

30 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
5 Quinalphos,
RH 5992,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb,
10 Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es
20 ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im
25 allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

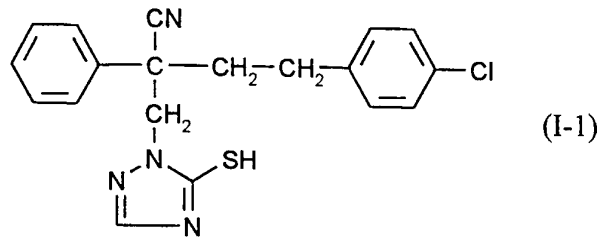
Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis
30 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

Die zum Schutz technischer Materialien verwendeten Mittel enthalten die Wirkstoffe im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75 %.

- 5 Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gewichts-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gewichts-% bezogen auf das zu schützende Material.
- 10 Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäß im Materialschutz zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Konzentrate oder ganz allgemein Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor
- 15 Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe gehen aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

Ein Gemisch aus 1,68 g (5 mmol) 4-(4-Chlor-phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(1,2,4-
 5 triazol-1-yl)-butan, 0,32 g (10 mmol) Schwefel-Pulver und 10 ml absolutem N-
 Methylpyrrolidon wird unter Stickstoff-Atmosphäre und unter Rühren 47 Stunden
 auf 200°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem
 Druck eingengt, und der verbleibende Rückstand wird in Essigsäure-ethylester
 10 gelöst. Das entstehende Gemisch wird mehrfach mit gesättigter, wäßriger
 Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über
 Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingengt. Das
 anfallende Rohprodukt (1,9 g) wird durch Chromatographie an Kieselgel mit
 einem Gemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester = 1:1 als Laufmittel
 15 gereinigt. Man erhält auf diese Weise 0,7 g (38 % der Theorie) an 4-(4-Chlor-
 phenyl)-2-cyano-2-phenyl-1-(5-mercapto-1,2,4-triazol-1-yl)-butan in Form eines
 Öles.

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃, TMS):

δ = 2,4 (m, 3H); 2,75 (m, 1H); 4,5 (AB, 2H); 7,0 (d, 2H); 7,2 (d, 2H);
 7,4 (m, 3H); 7,55 (m, 2H); 7,8 (s, 1H); 11,7 (1H) ppm.

Beispiel A

PodospaeraTest (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltauereggers (*Podospaera leucotricha*) inokuliert.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

- 15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % einen Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

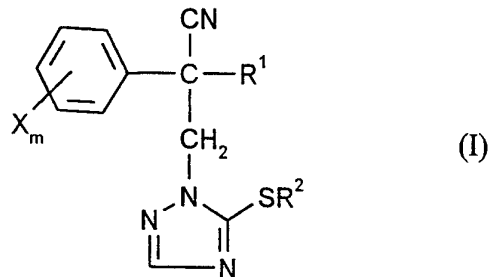
Tabelle A

PodosphaeraTest (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Wirkungsgrad in %, bezogen auf die unbehandelte Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
<p data-bbox="379 640 756 674"><u>Bekannt aus DE-A 3 721 786</u></p> <div data-bbox="379 734 831 994"><chem>Clc1ccc(cc1)CC(C#N)(c2ccccc2)CN3C=NC=N3</chem></div>	92
<p data-bbox="379 1178 603 1211"><u>Erfindungsgemäß</u></p> <div data-bbox="379 1272 831 1532"><chem>Clc1ccc(cc1)CC(C#N)(c2ccccc2)CN3C=NC(S)=N3</chem></div>	100

Patentansprüche

1. Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel



in welcher

- 5 R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht,
- R^2 für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- 10 X für Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls durch Halogen und/oder
- 15 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenoxy steht und
- m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe.

2. Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

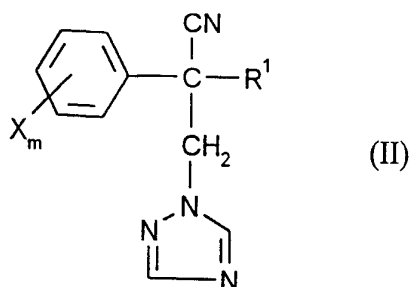
5
10
15
 R^1 steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen mit 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenyl oder für gegebenenefalls einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

20
 X für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Methylthio, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Methyl substituiertes Phenyl oder für gegebenenefalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Methyl substituiertes Phenoxy steht und

25
 m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, wobei X für gleiche oder verschiedene Reste steht, wenn m für 2 oder 3 steht.

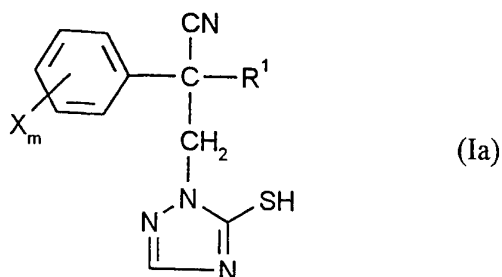
3. Verfahren zur Herstellung von Mercapto-triazolyl-nitrilen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 sowie von deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolyl-nitrile der Formel



in welcher

R^1 , X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit Schwefel gegebenenfalls in Gegenwart eines hochsiedenden Verdünnungsmittels umgesetzt und dann gegebenenfalls mit Wasser sowie gegebenenfalls mit Säure behandelt und gegebenenfalls die dabei entstehenden Verbindungen der Formel



in welcher

10 R^1 , X und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogen-Verbindungen der Formel



in welcher

R^3 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

15 Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I) eine Säure oder ein Metallsalz addiert.

- 5 4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Mercapto-triazolyl-nitril der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. an einem Säureadditions-Salz oder Metallsalz-Komplex eines Mercapto-triazolyl-nitrils der Formel (I).

- 10 5. Verwendung von Mercapto-triazolyl-nitrilen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditions-Salzen oder Metallsalz-Komplexen als Mikrobizide im Pflanzenschutz und im Materialschutz.

- 15 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

- 20 7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Mercapto-triazolyl-nitrile der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D249/12 A01N43/653

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)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,5 087 635 (S.H. SHABER) 11 February 1992 cited in the application see the whole document ---	1-7
P,Y	DE,A,195 28 046 (BAYER AG) 23 May 1996 See the whole document, in particular page 4, Lines 41, 42 as well as Pages 30, 32 and 33, Comparative test ---	1-7
A	US,A,5 084 465 (J. CUOMO ET AL.) 28 January 1992 see the whole document ---	1-7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

24 October 1996

Date of mailing of the international search report

06.11.96 96

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

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03336

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ARZNEIMITTEL-FORSCHUNG/DRUG RESEARCH, vol. 45(1), no. 5, May 1995, AULENDORF DE, pages 620-3, XP002016759 R. ERTAN ET AL.: "Synthesis and antifungal activities of some new triazolylacetophenone derivatives" see the whole document -----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5087635	11-02-92	AU-B- 607425	07-03-91
		AU-A- 7504887	07-01-88
		BE-A- 1001485	14-11-89
		CA-A- 1321588	24-08-93
		DE-A- 3721786	07-01-88
		DE-A- 3783669	04-03-93
		EG-A- 18875	30-04-94
		EP-A- 0251775	07-01-88
		ES-T- 2053542	01-08-94
		FR-A- 2612741	30-09-88
		GB-A, B 2192184	06-01-88
		GB-A, B 2197311	18-05-88
		IE-B- 60314	29-06-94
		JP-B- 6055729	27-07-94
		JP-A- 63022569	30-01-88
		KR-B- 9503999	22-04-95
		ZA-A- 8704751	04-01-88

DE-A-19528046	23-05-96	WO-A- 9616048	30-05-96
		AU-A- 3982595	17-06-96

US-A-5084465	28-01-92	US-A- 4952232	28-08-90
		US-A- 4980367	25-12-90
		AU-A- 2817089	19-07-89
		EP-A- 0390850	10-10-90
		HU-B- 208613	28-12-93
		JP-T- 3501726	18-04-91
		WO-A- 8905581	29-06-89
		AU-B- 612578	18-07-91
		AU-A- 7454887	24-12-87
		CN-A- 1070908	14-04-93
		DE-A- 3784787	22-04-93
		DE-T- 3784787	20-01-94
		EP-A- 0251086	07-01-88
		FI-C- 90769	25-03-94
		JP-A- 63060975	17-03-88
		NO-B- 174550	14-02-94
		NO-B- 174255	27-12-93
		US-A- 4965280	23-10-90
US-A- 4965281	23-10-90		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03336

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D249/12 A01N43/653

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,5 087 635 (S.H. SHABER) 11.Februar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
P,Y	DE,A,195 28 046 (BAYER AG) 23.Mai 1996 siehe das ganze Dokument, insbesondere Seite 4, Zeilen 41, 42, sowie Seiten 30, 32 und 33, Vergleichsversuche ---	1-7
A	US,A,5 084 465 (J. CUOMO ET AL.) 28.Januar 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-7
	-/--	

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.11.96

Name und Postanschrift der Internationale 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

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03336

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>ARZNEIMITTEL-FORSCHUNG/DRUG RESEARCH, Bd. 45(1), Nr. 5, Mai 1995, AULENDORF DE, Seiten 620-3, XP002016759 R. ERTAN ET AL.: "Synthesis and antifungal activities of some new triazolylacetophenone derivatives" siehe das ganze Dokument -----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5087635	11-02-92	AU-B- 607425	07-03-91
		AU-A- 7504887	07-01-88
		BE-A- 1001485	14-11-89
		CA-A- 1321588	24-08-93
		DE-A- 3721786	07-01-88
		DE-A- 3783669	04-03-93
		EG-A- 18875	30-04-94
		EP-A- 0251775	07-01-88
		ES-T- 2053542	01-08-94
		FR-A- 2612741	30-09-88
		GB-A,B 2192184	06-01-88
		GB-A,B 2197311	18-05-88
		IE-B- 60314	29-06-94
		JP-B- 6055729	27-07-94
		JP-A- 63022569	30-01-88
		KR-B- 9503999	22-04-95
		ZA-A- 8704751	04-01-88

DE-A-19528046	23-05-96	WO-A- 9616048	30-05-96
		AU-A- 3982595	17-06-96

US-A-5084465	28-01-92	US-A- 4952232	28-08-90
		US-A- 4980367	25-12-90
		AU-A- 2817089	19-07-89
		EP-A- 0390850	10-10-90
		HU-B- 208613	28-12-93
		JP-T- 3501726	18-04-91
		WO-A- 8905581	29-06-89
		AU-B- 612578	18-07-91
		AU-A- 7454887	24-12-87
		CN-A- 1070908	14-04-93
		DE-A- 3784787	22-04-93
		DE-T- 3784787	20-01-94
		EP-A- 0251086	07-01-88
		FI-C- 90769	25-03-94
		JP-A- 63060975	17-03-88
		NO-B- 174550	14-02-94
		NO-B- 174255	27-12-93
		US-A- 4965280	23-10-90
US-A- 4965281	23-10-90		