



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

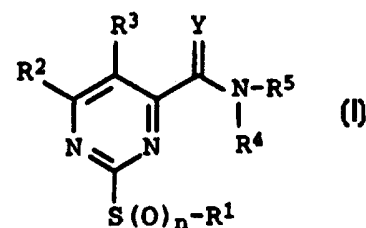
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 239/38, 239/56, A01N 43/54</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46537</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02848</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1997 (02.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 22 270.2 3. Juni 1996 (03.06.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILL, Regina, Luise [DE/DE]; Ziegelofenweg 40, D-67346 Speyer (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). WETTERICH, Frank [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 4, D-67112 Mutterstadt (DE). AM-MERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: PYRIMIDINE-4-CARBOXYLIC ACID AMIDES

(54) Bezeichnung: PYRIMIDIN-4-CARBONSÄUREAMIDE

(57) Abstract

Pyrimidine-4-carboxylic acid amides of formula (I) and their salts, in which R¹ is optionally substituted alkyl, aryl; n is 0, 1, or 2; R² is hydrogen, hydroxy, halogen, alkyl, alkyl halide, alkoxy, alkoxy halide; R³ is hydrogen, hydroxy, halogen, alkyl, alkyl halide, alkoxy, alkoxy halide, where one of the radicals R² and R³ always stands for hydrogen; Y is oxygen or sulphur; R⁴ is hydrogen or optionally partially or fully halogenated alkyl, cycloalkyl; R⁵ is optionally substituted alkyl, cycloalkyl, aryl; and agents containing them and their use as fungicides.



(57) Zusammenfassung

Pyrimidin-4-carbonsäureamide der Formel (I) sowie deren Salze, in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben: R¹ ggf. subst. Alkyl, Aryl; n 0, 1 oder 2; R² Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy; R³ Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, wobei immer einer der Reste R² and R³ für Wasserstoff steht; Y Sauerstoff oder Schwefel; R⁴ Wasserstoff oder ggf. partiell oder vollständig halogenierte Alkyl, Cycloalkyl; R⁵ ggf. subst. Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, sowie sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

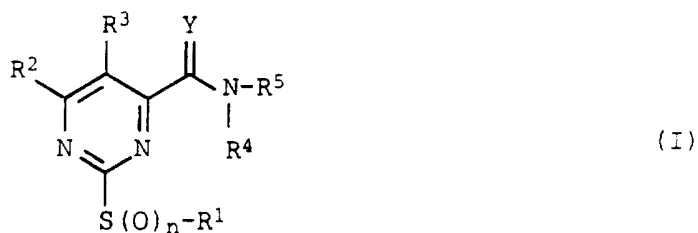
Pyrimidin-4-carbonsäureamide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Pyrimidin-4-carbonsäureamide der Formel I

10



15

sowie deren Salze und N-Oxide, in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 20 R¹ C₁-C₈-Alkyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkenyl,
- 25 Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen Reste ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und
- 30 Heteroaryl oder
- Aryl, wobei dieser Rest einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, in denen die cyclischen Substituenten ihrerseits einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten
- 35 tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl;

40

n 0, 1 oder 2;

- 45 R² Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy;

2

- R³ Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy,
wobei immer einer der Reste R² und R³ für Wasserstoff steht;
- 5
Y Sauerstoff oder Schwefel;
- R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls partiell oder gegebenenfalls vollständig halogeniertes C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls partiell oder gegebenenfalls vollständig halogeniertes C₃-C₇-Cycloalkyl;
- 10
R⁵ C₁-C₈-Alkyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkenyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen Reste ihrerseits einen, oder
20 unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl oder
25 C₃-C₇-Cycloalkyl, wobei dieser Rest eine, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl und C₁-C₄-Alkoxy oder
30 Aryl, wobei dieser Rest einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, in denen
35 die cyclischen Substituenten ihrerseits einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl.
40
- Daneben betrifft die Erfindung die Verbindungen I enthaltende Mittel sowie die Verwendung der Verbindungen I und der Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.
- 45 Verbindungen des Typs I mit fungizider Wirkung sind bekannt aus der EP-A 569 912 und der WO-A 95/25 723.

3

Die Wirkung der in den vorgenannten Druckschriften beschriebenen Verbindungen gegen Schadpilze kann jedoch noch nicht befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher neue Pyrimidin-4-carbon-
5 säureamide mit verbesserten Eigenschaften, vor allem einer höhe-
ren Wirkung und daneben einem breiten Wirkspektrum bei der Be-
kämpfung von Schadpilzen als Aufgabe zugrunde.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I, sie ent-
10 haltende Mittel und ihre Verwendung und die Verwendung der Mittel
zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Die Verbindungen I können in an sich bekannter Weise oder analog
zu bekannten Methoden hergestellt werden, wie in den folgenden
15 drei Herstellverfahren beispielhaft gezeigt wird.

Herstellverfahren 1

Die Pyrimidin-4-carbonsäureamide I, in denen
20

R^1 = Methyl;

R^2 = Chlor;

R^3 = Wasserstoff;

Y = O und

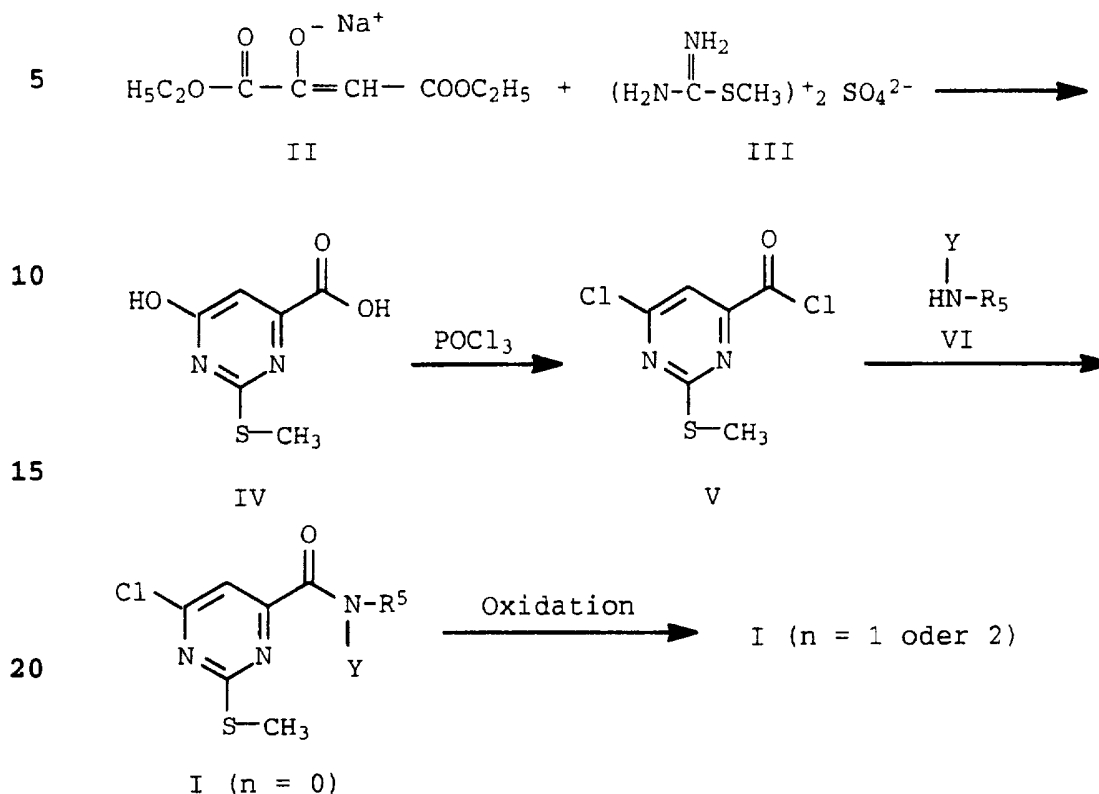
25 n = 0, 1 oder 2 bedeutet,

erhält man beispielsweise (vgl. das folgende Schema 1), indem man
zunächst eine Verbindung II mit S-Methylisothioharnstoffsulfat
(III) zur 4-Hydroxypyrimidin-6-carbonsäure IV umsetzt (vgl. J.
30 Org. Chem. 26, Seite 2755 (1961)). Nach Chlorierung der Hydroxy-
funktion, welche in an sich bekannter Weise erfolgt und die Ver-
bindungen V liefert, erfolgt Umsetzung der Verbindungen V mit
Aminen VI zu den Amiden I (n = 0). Verbindungen I, in denen n für
1 oder 2 steht, sind aus diesen Amiden durch Oxidation erhält-
35 lich.

40

45

Schema 1



25

Die Amine VI sind bekannt oder können leicht erhalten werden (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band XI/1, 4. Auflage, 1957, Seite 24 bis Seite 262 und Seite 360 bis Seite 409).

30

Die Umsetzung der Amine VI mit den Verbindungen V erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol.

35 Als Basen können insbesondere die Amine VI selbst dienen, wobei man sie aus dem Rohprodukt üblicherweise zurückgewinnt.

Die Oxidation der Amide I, bei denen n = 0, zu den entsprechenden Verbindungen I mit n = 1 oder 2 kann in an sich bekannter Weise
40 erfolgen (vgl. hierzu Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band E11, 4. Auflage, 1985, Seiten 665-850, speziell Seiten 702-718 (Teilband I); *ibid.*, Seiten 1129-1256, speziell Seiten 1194-1204 (Teilband II); *ibid.*, Bd. IX, 4. Auflage, 1955, S. 222 ff.).

45

Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Essigsäureperoxid, Trifluoressigsäureperoxid, m-Chlorperbenzoesäure, tert.-Butylhydroperoxid und tert.-Butylhypochlorid, sowie anorganische Verbindungen wie Natriummetaiodat, Chromsäure und Salpetersäure.

Zur vollständigen Oxidation des Schwefels eignen sich besonders Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Essigsäureperoxid, Trifluoressigsäureperoxid und m-Chlorperbenzoesäure, ferner
10 anorganische Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat. Bei Verwendung anorganischer Oxidationsmittel kann der Zusatz eines Katalysators, z.B. Wolframat, förderlich auf den Reaktionsverlauf sein.

15 Besonders bewährt hat sich eine Mischung aus Natriumwolframat und Wasserstoffperoxid.

In der Regel nimmt man die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel vor, wobei je nach Oxidationsmittel z.B. organische Säuren
20 wie Essigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und 1,2-Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Benzol, Chlorbenzol und Toluol, protische Lösungsmittel wie Methanol und Ethanol, oder Wasser brauchbar
25 sind. Auch Mischungen der genannten Solventien kommen in Betracht.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei (- 30) °C bis zur Siedetemperatur des jeweiligen Reaktionsgemisches, zur partiellen
30 Oxidation des Schwefels eher im unteren Temperaturbereich, zur vollständigen Oxidation dagegen vorzugsweise bei 10°C bis zur Siedetemperatur. Besonders bevorzugt arbeitet man bei 0 bis 40°C.

Je nach gewünschtem Zielprodukt I mit $m = 1$ oder 2 verwendet man
35 in etwa äquimolare Mengen an Oxidationsmittel oder einen etwa 2fachen molaren Überschuß.

Die Verbindungen der Formel I können ferner in an sich bekannter Weise in ihre N-Oxide übergeführt werden (vgl. z.B. A. Albinì u.
40 S. Pietra, Heterocyclic N-Oxides, CRC-Press Inc., Boca Raton, USA 1991; H.S. Mosher et al., Org. Synth. Coll. Vol. IV 1963, Seite 828; E.C. Taylor et al., Org. Synth. Coll. Vol. IV 1963, Seite 704; T.W. Bell et. al., Synth. 69, 226 (1990)).

45 Unter den zur Oxidation üblichen Oxidationsmitteln seien beispielhaft Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure, m-Chlorperbenzoesäure, Monopermaleinsäure, Magnesiummonoperphtha-

lat, Natriumperborat, Oxone® (enthält Peroxodisulfat), Perwolframsäure und Wasserstoffperoxid genannt.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Wasser, Schwefelsäure, Carbon-5 säuren wie Essigsäure und Trifluoressigsäure sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Chloroform.

Normalerweise gelingt die Oxidation bei Temperaturen von 0 °C bis Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

10

Das Oxidationsmittel wird normalerweise in mindestens äquimolaren Mengen, bezogen auf die Ausgangsverbindung, eingesetzt. Im allgemeinen hat sich aber ein großer Überschuß an Oxidationsmittel als besonders vorteilhaft erwiesen.

15

Herstellverfahren 2

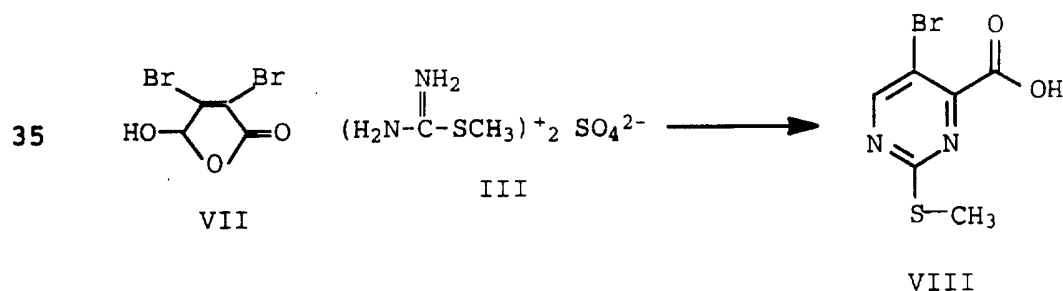
Die Pyrimidin-4-carbonsäureamide I, in denen

20 $R^1 = \text{Methyl};$ $R^2 = \text{Wasserstoff};$ $R^3 = \text{Brom};$ $Y = \text{O und}$ $n = 0, 1 \text{ oder } 2 \text{ bedeutet,}$

25

erhält man beispielsweise (vgl. das folgende Schema 2), indem man Mucobromsäure VII mit S-Methylisothioharnstoffsulfat (III) zu 5-Brompyrimidin-6-carbonsäuren VIII umsetzt (vgl. J. Chem. Soc. 1953, Seiten 3129-3131), und im weiteren so verfährt, wie beim

30 Herstellverfahren 1 beschrieben.



40

Alternativ arbeitet man insbesondere bei der Darstellung der entsprechenden Amide I so, daß man die 5-Brompyrimidin-6-carbonsäuren VIII in Acylcyanide oder Anhydride überführt (vgl. Tetra-45 hedron Letters, Band 18, Seite 1595 bis Seite 1598 (1973), bzw. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 28 bis Seite 32). Zur Herstellung der carboxyaktivierten Acylcyanide eignet sich z.B. die Reaktion

mit Cyanphosphonsäurediethylester, vor allem in einem inerten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Toluol. Zur Herstellung der carboxyaktivierten Anhydride ist die Umsetzung mit Kohlensäurechloriden wie Chlorameisensäure-iso-butylester in Gegenwart von 5 Basen und gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol oder Tetrahydrofuran bevorzugt.

Herstellverfahren 3

10 Die Pyrimidin-4-carbonsäureamide I, in denen

R^1 = Methyl;

R^2 = Wasserstoff;

R^3 = Wasserstoff;

15 $Y = O$ und

$n = 0, 1$ oder 2 bedeutet,

erhält man beispielsweise, indem man die Verbindungen VIII (vgl. Herstellverfahren 2) gemäß Acta Chem. Scand. B40, Seiten 588-92 20 (1986) bzw. J. Med. Chem. 29, Seiten 1374-80 (1986) enthalogeniert und im weiteren so verfährt, wie beim Herstellverfahren 1 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I können gegebenenfalls in Abhängig- 25 keit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Gemische der Isomeren weisen die fungizide Wirkung auf.

30 Teil der Erfindung sind auch die Salze der säurebeständigen Verbindungen I, welche basische Zentren, vor allem basische Stickstoffatome enthalten, insbesondere mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure oder Lewis-Säuren wie Zinkchlorid. Üblicherweise kommt es hierbei auf die Art des Salzes 35 nicht an. Im Sinne der Erfindung sind solche Salze bevorzugt, die die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume nicht schädigen und die Wirkung der Verbindungen I nicht beeinträchtigen. Besonders bedeutsam sind derartige Salze, welche für landwirtschaftliche Zwecke geeignet sind.

40

Die Salze der Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise zugänglich, vor allem durch Umsetzen der entsprechenden Verbindungen I mit den genannten Säuren in Wasser oder einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von (-80) bis 120, vor- 45 zugsweise 0 bis 60 °C.

Bei den eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Gruppen stehen:

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Iod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl,

10 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl,

15 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl bzw. partiell oder vollständig halogeniertes Alkyl:

20 geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 bzw. 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl,

25 Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 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 und Pentafluorethyl;

30

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₃-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und 1-Methylethoxy;

35 Alkoxyalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche in einer beliebigen Position eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe (wie vorstehend genannt) mit im Falle von C₁-C₄-Alkoxyalkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-

40 Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxyethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-n-Propoxyethyl und 2-Butoxyethyl;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen

45 Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkoxy wie Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Tri-

chlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyl-
oxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluor-
methyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy,
2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy,

- 5 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy,
2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

- Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein
10 Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. C₁-C₄-Alkyl-
thio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, n-
Butylthio und tert.-Butylthio;

- Alkoxy-carbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1
15 bis 4 C-Atomen (wie vorstehend genannt), welche über eine
Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

- Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis
8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen
20 Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl,
1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-
1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-
2-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl,
2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-
25 1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-
2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-
3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl,
1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl,
1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl,
30 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl,
2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl,
1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl,
3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl,
35 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl,
1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-
1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,
1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-
3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl,
40 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-
1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl,
1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl,
2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und
45 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 5 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 10 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1methyl-2-propinyl;

15

Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

20 Cycloalkenyl: monocyclische Alkylgruppen mit 5 bis 7 Kohlenstoffringgliedern die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten z.B. C₅-C₇-Cycloalkenyl wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl;

25 Aryl: monocyclische oder polycyclische aromatische Gruppen mit 6 bis 10 C-Atomen wie Phenyl und Naphthyl;

Arylalkyl: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche im Falle von Aryl-(C₁-C₄)-alkyl über Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff- 30 atomen (wie vorstehend genannt) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl-(C₁-C₄)-alkyl wie Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, 1-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl und 1-Phenylbutyl;

Aryloxy: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche über ein 35 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind wie Phenoxy, 1-Naphthoxy und 2-Naphthoxy;

Heteroaryl: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatome 40 oder 1 bis 3 Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten können, z.B.:

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 45 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl,

5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl
und 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 5 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefelatom oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder 1 Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel- oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 15 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 20 - benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel- oder Sauerstoffatom oder 1 25 Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder 1 Stickstoff- und 1 benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- 30 - über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben 35 Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome bzw. 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta- 1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese 40 Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 45 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl,

12

4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

- 5 - benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin.
- 10 Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können.

15

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung gegen Schadpilze sind Verbindungen I bevorzugt, in denen die Reste in den folgenden Bedeutungen, und zwar für sich allein oder in Kombination, stehen:

20 R¹ Methyl;

n 1, insbesondere 2

25 R² Hydroxy, gegebenenfalls anspruchsgemäß substituiertes C₁-C₈-Alkoxy, insbesondere Wasserstoff, Chlor, Methoxy;R³ Hydroxy, gegebenenfalls anspruchsgemäß substituiertes C₁-C₈-Alkoxy, insbesondere Wasserstoff, Brom, Methoxy;

30 Y Sauerstoff;

R⁴ Wasserstoff;35 R⁵ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl;

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung ganz besonders bevorzugt sind die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Verbindungen I.

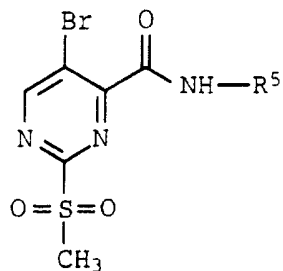
40

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I.1

45

5



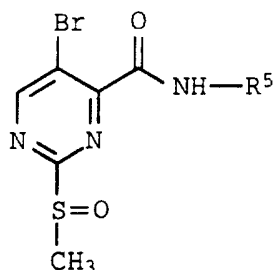
(I.1)

10 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 2

15 Verbindungen der Formel I.2

20



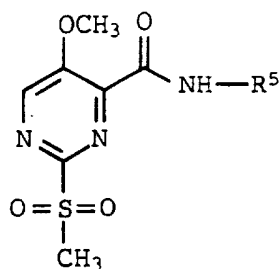
(I.2)

25 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 3

30 Verbindungen der Formel I.3

35



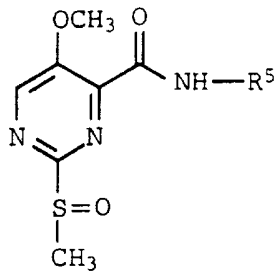
(I.3)

40 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 4

45 Verbindungen der Formel I.4

5



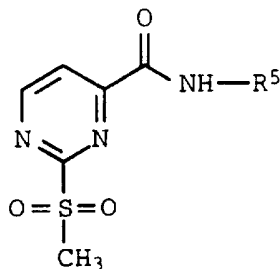
(I.4)

10 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 5

15 Verbindungen der Formel I.5

20



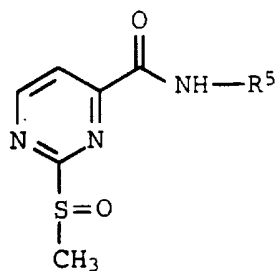
(I.5)

25 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 6

30 Verbindungen der Formel I.6

35



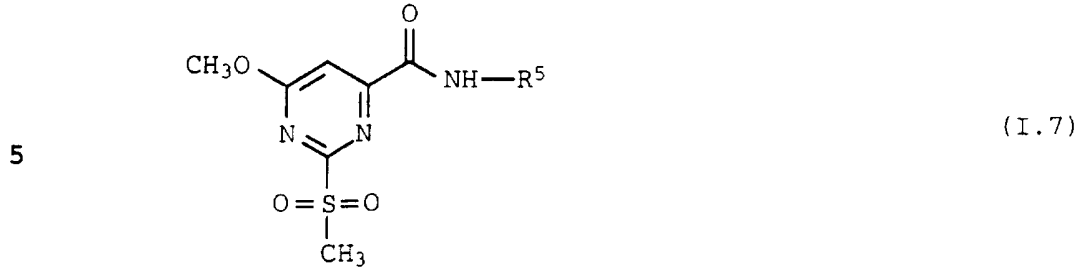
(I.6)

40 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 7

45 Verbindungen der Formel I.7

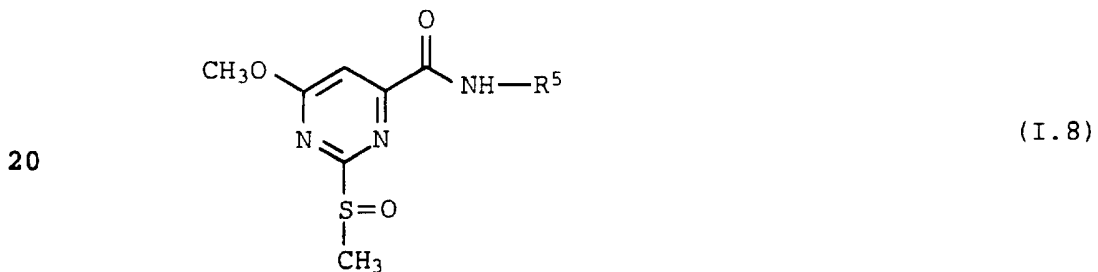
15



10 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 8

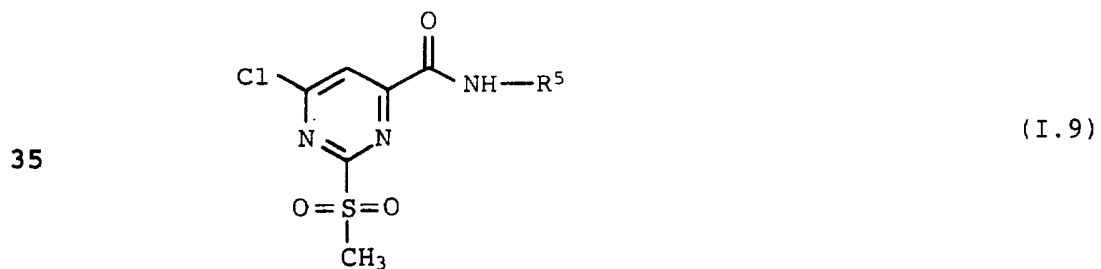
15 Verbindungen der Formel I.8



25 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 9

30 Verbindungen der Formel I.9



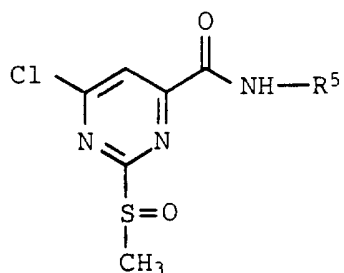
40 in der R⁵ für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle 10

45 Verbindungen der Formel I.10

16

5



(I.10)

10 in der R^5 für eine jeweilige Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht.

Tabelle A

15

Nr.	R^5
A. 1	2-CH ₃ - (C ₆ H ₄)
A. 2	3-CH ₃ - (C ₆ H ₄)
A. 3	4-CH ₃ - (C ₆ H ₄)
20	
A. 4	2-OCH ₃ - (C ₆ H ₄)
A. 5	3-OCH ₃ - (C ₆ H ₄)
A. 6	4-OCH ₃ - (C ₆ H ₄)
A. 7	2-OC ₂ H ₅ - (C ₆ H ₄)
25	
A. 8	3-OC ₂ H ₅ - (C ₆ H ₄)
A. 9	4-OC ₂ H ₅ - (C ₆ H ₄)
A. 10	2-OCH(CH ₃) ₂ - (C ₆ H ₄)
A. 11	3-OCH(CH ₃) ₂ - (C ₆ H ₄)
A. 12	4-OCH(CH ₃) ₂ - (C ₆ H ₄)
30	
A. 13	2-CN- (C ₆ H ₄)
A. 14	3-CN- (C ₆ H ₄)
A. 15	4-CN- (C ₆ H ₄)
A. 16	2-NO ₂ - (C ₆ H ₄)
35	
A. 17	3-NO ₂ - (C ₆ H ₄)
A. 18	4-NO ₂ - (C ₆ H ₄)
A. 19	2-OH- (C ₆ H ₄)
A. 20	3-OH- (C ₆ H ₄)
40	
A. 21	4-OH- (C ₆ H ₄)
A. 22	2-Cl- (C ₆ H ₄)
A. 23	3-Cl- (C ₆ H ₄)
A. 24	4-Cl- (C ₆ H ₄)
45	
A. 25	2-Br- (C ₆ H ₄)
A. 26	3-Br- (C ₆ H ₄)
A. 27	4-Br- (C ₆ H ₄)

Nr.	R ⁵
A. 28	2-F-(C ₆ H ₄)
A. 29	3-F-(C ₆ H ₄)
5 A. 30	4-F-(C ₆ H ₄)
A. 31	2-CF ₃ -(C ₆ H ₄)
A. 32	3-CF ₃ -(C ₆ H ₄)
A. 33	4-CF ₃ -(C ₆ H ₄)
10 A. 34	2-C(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₄)
A. 35	3-C(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₄)
A. 36	4-C(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₄)
A. 37	2,3-F ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 38	2,4-F ₂ -(C ₆ H ₃)
15 A. 39	2,5-F ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 40	2,6-F ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 41	3,4-F ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 42	3,5-F ₂ -(C ₆ H ₃)
20 A. 43	2,4,5-F ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 44	2,4,6-F ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 45	3,4,5-F ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 46	2,3-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
25 A. 47	2,4-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 48	2,5-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 49	2,6-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 50	3,4-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
30 A. 51	3,5-Cl ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 52	2,4,5-Cl ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 53	2,4,6-Cl ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 54	3,4,5-Cl ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 55	2,3-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
35 A. 56	2,4-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 57	2,5-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 58	2,6-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 59	3,4-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
40 A. 60	3,5-(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₃)
A. 61	2,4,5-(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 62	2,4,6-(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₂)
A. 63	3,4,5-(CH ₃) ₃ -(C ₆ H ₂)
45 A. 64	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A. 65	CH ₂ CF ₃
A. 65	CH(CH ₃)-(C ₆ H ₅)

Nr.	R ⁵
A.66	C ₆ H ₅
A.67	cyclo-C ₆ H ₁₁

5

Die Verbindungen I eignen sich zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Sie können in Abhängigkeit von ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit üblichen, also dem Fachmann geläufigen, Formulierungshilfsmitteln formuliert werden. Die Produkte dieses Vorgangs werden als "Mittel" bezeichnet.

Geeignete Formulierungshilfsmittel sind z.B. feste oder flüssige Trägerstoffe, oberflächenaktive Mittel und Haftmittel.

15

Unter flüssigen Trägerstoffen werden flüssige Lösungsmittel wie Wasser und organische Lösungsmittel verstanden, wobei letztere vor allem bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel die Funktion eines Hilfslösungsmittels haben. Als organische Lösungsmittel können verwendet werden: Aromaten wie Xylol, Toluol und Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene und Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Mineralölfractionen, Alkohole wie Butanol, iso-Butanol, Cyclohexanol und Glykol sowie die zugehörigen Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyliso-butylketon und Cyclohexanon, aprotisch dipolare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Dimethylsulfoxid.

Als feste Trägerstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Natürliche Gesteinsmehle und Mineralerden wie Kieselsäuren, Silicate, Kaoline, Tonerden, Bolus, LÖB, Talkum, Kreide, Kalkstein, Kalk, Dolomit, Magnesiumoxid, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde; synthetische Gesteinsmehle wie hochdisperse Kieselsäure oder Mehle von synthetischem Aluminiumoxid und von synthetischen Silikaten. Insbesondere für Granulate geeignete feste Trägerstoffe sind beispielsweise: Gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith; synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen; Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben oder Tabakstengel.

45

Geeignete oberflächenaktive Mittel sind nichtionogene und anionische Emulgiermittel/schaumerzeugende Mittel und Dispergiermittel:

- Fettsäure-Polyoxyethylenester wie Laurylalkohol-Polyoxyethylenetheracetat,

- Alkyl-Polyoxyethylen- oder -Polyoxypropylenether etwa von iso-Tridecylalkohol und Fettalkohol-Polyoxyethylenether,
- Alkylarylkohol-Polyoxyethylenether wie Octylphenol-Polyoxyethylenether,
- 5 - Tributylphenol-Polyoxyethylenether,
- ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol oder Ricinusöl,
- Sorbitester,
- Arylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren,
- 10 - Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalin-sulfonsäure, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholschwefelsäuren, Fettsäuren, sulfatierten Hexa-, Hepta- und Octadecanolen und Fettalkoholglykolethern,
- 15 - Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd,
- Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd,
- 20 - Eiweißhydrolysate und
- insbesondere als Dispergiermittel: Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als Haftmittel eignen sich beispielsweise: Carboxymethyl-

- 25 cellulose; natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, natürliche Phospholipide wie Kephaline und Lecithine, synthetische Phospholipide.

- 30 Weiterhin können die Mittel einen oder mehrere Vertreter der folgenden Stoffgruppen enthalten: Farbstoffe, andere bekannte Wirkstoffe, Spurennährstoffe und weitere Additive.

Als Farbstoffe kommen z.B. anorganische Pigmente wie Eisenoxid,

- 35 Titanoxid, Ferrocyanblau, ferner organische Pigmente wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe in Betracht. Unter anderen bekannten Wirkstoffen sind etwa andere Fungizide sowie Insektizide, Akarizide, Herbizide und Wachstumsregulatoren zu verstehen. Spurennährstoffe sind beispielsweise Salze von Eisen,
- 40 Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink. Als weitere Additive sind etwa mineralische und vegetabile Öle geeignet.

Die Mittel können darüberhinaus mit sonstigen, praktisch bedeutsamen Mischungspartnern wie Düngemittel oder sonstige fertige

- 45 wirkstoffhaltige Mittel vermischt sein.

Die Herstellung der Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise, nämlich in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Stoffe z.B. durch Mischen, gemeinsames Vermahlen, Aufsprühen, Extrudieren, Granulieren oder Auflösen
5 in Wasser, letzteres ggf. unter Zuhilfenahme eines organischen Lösungsmittels. Pulver, Streu- und Stäubemittel sind z.B. durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I mit einem festen Trägerstoff erhältlich.

10 Bei den Mitteln handelt es sich in Abhängigkeit von den eingesetzten Stoffen z.B. um Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole oder Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen oder in Saatgut-Hüllmassen.

15 Zur Anwendung werden die für den Handel in der Regel als Konzentrate vorliegenden Mittel gegebenenfalls wie üblich aufgelöst, verdünnt usw., bei Spritzpulvern, wasserdispergierbaren Granulaten, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten normalerweise unter Verwendung von Wasser.

20 Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung meist nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Ausbringung der Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise,
25 etwa durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Die Pflanzen werden in der Regel mit den Mitteln besprüht oder bestäubt. Alternativ oder zusätzlich behandelt man die Samen der Pflanzen in an sich bekannter Weise.

30 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
35
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen des Calciumsalzes
40 der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl: durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- 45 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des An-

lagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;

- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer
5 erfindungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;
- 10 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus
15 einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel: durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
20
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
25
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
30
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer
35 erfindungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.
40

Werden die Verbindungen I als solche appliziert, so kommt es vor allem auf deren feine Verteilung an.

Die Verbindungen I und die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Schadpilzen (pflanzenpathogene Pilze), insbesondere aus der Klasse der

5

- Ascomyceten,
- Basidiomyceten,
- Deuteromyceten und
- Phycomyceten

10

aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen sowie an den Samen dieser Pflanzen.

20 Die Verbindungen I, ihre Salze und N-Oxide sowie die erfindungsgemäßen Mittel werden angewendet, indem man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mittel oder der Verbindungen I behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Pilze erfolgen.

Speziell eignen sich die erfindungsgemäßen Mittel und die Verbindungen I zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

30 Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia

35 inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora

40 infestans an Kartoffeln und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

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

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

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen
5 von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der
10 z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

15

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

20 Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

Nitroderivate wie Dinitro-(1-methylheptyl)phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;

heterocyclische Substanzen wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
35 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo-[4,5-b]-chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlor-methylthio-phthalimid,

45 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlor-

- phenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid,
- 10 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlor-ethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methyl-
- 15 propyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlor-phenoxye-
- 20 thyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridin-methanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzol,
- 25 1,2-Bis-3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol sowie
- verschiedene Fungizide wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorben-
- 30 zol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
- 35 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbon-säureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-aceta-
- 40 mid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)methylsilyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol.
- 45 Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[a-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxi-

mino-[a-(2-phenoxyphenyl)]acetamid, Methyl-E-methoxy-
mino-[a-(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]acetamid.

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)anilin,
5 N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-Me-
thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)pyr-
rol-3-carbonitril.

10

Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-
nyl)acrylsäuremorpholid.

(2RS,3SR)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-[4-fluorphenyl]oxiran-2-ylme-
15 thyl]-1H-1,2,4-triazol.

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vor-
20 schriften können unter Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur
Gewinnung weiterer Vertreter der Verbindungen I benutzt werden.
Die physikalischen Daten der demgemäß hergestellten Produkte sind
in der anschließenden Tabelle S1 wiedergegeben.

25 1. 2-Methylsulfonyl-5-brompyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphe-
nyl)amid (Verbindung S1.10)

a) 2-Thiomethyl-5-brom-pyrimidin-4-carbonsäure wurde analog J.
Chem. Soc. Bd. 1953, Seiten 3129-31 erhalten: 56 g (0,217
30 mol) Mucobromsäure wurden in 800 ml Wasser bei 50°C gelöst,
und bei dieser Temperatur wurden 60 g (0,217 mol) S-Methyl-
isothioharnstoffsulfat zugefügt. Nach Abkühlen auf Raumtempe-
ratur wurden 65,8 g (0,651 mol) Triethylamin unter Rühren zu-
getropft, wobei die Temperatur bei 20°C gehalten wurde. Nach
35 Ansäuern mit conc. Salzsäure kristallisierte das Produkt als
Feststoff aus (28,0 g, Fp. 168-70°C).

b) 2-Thiomethyl-5-brompyrimidin-4-carbonsäurechlorid

40 10,0 g (40 mmol) 2-Thiomethyl-5-brom-pyrimidin-4-carbonsäure
und 50 ml Thionylchlorid wurden mit 1 ml DMF zwei Stunden bei
80°C gerührt. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids wurde
das Produkt bei 105-110°C und 0,8 mbar fraktioniert. Aus-
beute: 9,3 g.

45

c) 2-Thiomethyl-5-brom-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid

- 1,0 g (3,7 mmol) 2-Thiomethyl-5-brompyrimidin-4-carbonsäurechlorid und 0,4 g (4 mmol) Triethylamin wurden in 40 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 0,41 g (3,7 mmol) 4-Fluoranilin unter Rühren zugefügt. Nach 16stündigem Rühren wurde mit je 50 ml 2n Salzsäure, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und die organische Phase nach Trocknen mit Natriumsulfat eingeengt. Man erhielt so 1,2 g 2-Thiomethyl-5-brom-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid (Verbindung S1.47).
- 5
- 10 d) 2-Methylsulfonyl-5-brompyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid
- Zu der Mischung aus 0,4 g 30proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml Eisessig wurden 50 mg Natriumwolframat zugegeben und 15 min. gerührt. Anschließend gab man 1,2 g (3,5 mmol) 2-Thiomethyl-5-brompyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid gelöst in Eisessig hinzu und rührte 16 Stunden bei 25°C. Nach Zufügen von 100 ml Wasser fiel das Produkt in Form gelber Kristalle aus und wurde abgesaugt. Man erhielt so 1,1 g der Titelverbindung (Fp. 169-74°C, Verb S1.10).
- 15
- 20
2. 2-Methylsulfonylpyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid (Verbindung S1.23)
- 25 a) 2-Thiomethylpyrimidin-4-carbonsäure wurde analog J. Med. Chem. 29 (1986) Seiten 1374-80 erhalten: 46,8 g (0,188 mol) 2-Thiomethyl-5-brom-pyrimidin-4-carbonsäure wurden mit 23 g (0,41 mol) Kaliumhydroxid in 800 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 10 g 5proz. Palladium auf Bariumsulfat wurde 10 bar Wasserstoff aufgepreßt und 16 Stunden gerührt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat mit Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit Salzsäure auf pH 1 gestellt. Dabei schied sich das Produkt in Form hellbrauner Kristalle ab. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhielt man 28,7 g 2-Thiomethylpyrimidin-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt 211-215°C.
- 30
- 35 b) 2-Thiomethyl-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid
- 40 0,68 g (4 mmol) 2-Thiomethylpyrimidin-4-carbonsäure und 0,44 g (4 mmol) 4-Fluoranilin wurden in 50 ml puriss. Dichlormethan suspendiert. Nach Zugabe von 0,5 g Triethylamin wurden 0,7 g (4 mmol) 93proz. Cyanphosphonsäurediethylester zugetropft und 16 Stunden bei 25°C gerührt. Es wurden 50 ml Dichlormethan zugefügt und zweimal mit je 100 ml 2n Natronlauge, verd. Salzsäure, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase
- 45

27

getrocknet und eingeengt. Man erhielt so 0,9 g 2-Thiomethylpyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid (Verbindung S1.48).

c) 2-Methylsulfonyl-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid

5

Zu der Mischung aus 0,4 g 30proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml Eisessig wurden 50 mg Natriumwolframat zugegeben und 15 min. gerührt. Anschließend gab man 0,9 g (3,4 mmol) 2-Thiomethylpyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid, gelöst in Eisessig, hinzu und rührte 16 Stunden bei 25°C. Nach Zufügen von 100 ml Wasser fiel das Produkt in Form gelber Kristalle aus und wurde abgesaugt. Man erhielt so 0,6 g der Titelverbindung (Fp. 175-78°C, Verbindung S1.23).

10 3. 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid (Verbindung S1.43)

a) 2-Thiomethyl-6-chlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorid

20 50 g (0,27 mol) 2-Thiomethyl-6-hydroxypyrimidin-4-carbonsäure (vgl. J. Org. Chem. 26, (1961), Seiten 2755-61) und 100 ml Phosphoroxytrichlorid wurden sechs Stunden bei 80°C refluxiert. Nach Abdestillieren des Phosphoroxytrichlorids wurde das Produkt bei 100-102°C und 0,5 mbar fraktioniert. Ausbeute: 36,7 g.

b) 2-Thiomethyl-6-chlorpyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid

30 2,4 g (10,8 mmol) 2-Thiomethyl-6-chlor-pyrimidin-4-carbonsäurechlorid und 1,2 g (11,8 mmol) Triethylamin wurden in 50 ml puriss. Dichlormethan gelöst und 1,2 g (10,8 mmol) 4-Fluoranilin unter Rühren zugefügt. Nach 16stündigem Rühren wurde mit je 50 ml 2n Salzsäure, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und die organische Phase nach 35 Trocknen mit Natriumsulfat eingeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Hexan/MTBE = 9/1) erhielt man 1,3 g 2-Thiomethyl-5-brompyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid (Fp. 116-20°C; Verbindung S1.34).

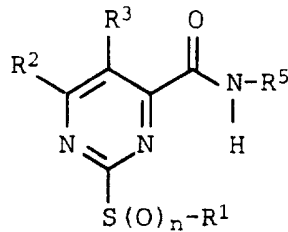
40 c) 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid

45 Zu der Mischung aus 2,4 g 30proz. Wasserstoffperoxid und 20 ml Eisessig wurden 100 mg Natriumwolframat zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend gab man 0,7 g (2,4 mmol) 2-Thiomethyl-6-chlor-pyrimidin-4-carboxy-(4-fluorphenyl)amid gelöst in Eisessig hinzu und rührte 16 Stunden bei 25°C. Nach Zufü-

gen von 100 ml Wasser fiel das Produkt in Form gelber Kristalle aus und wurde abgesaugt. Man erhielt so 0,7 g der Titelverbindung (Fp. 180-82°C, Verbindung S1.43).

5 Tabelle S1

10



15

20

25

30

35

40

45

Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	Fp. [°C]
S1.1	2	CH ₃	H	H	3-CF ₃ -Phenyl	
S1.2	2	CH ₃	Cl	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
S1.3	2	CH ₃	Cl	H	2,4-F ₂ -Phenyl	
S1.4	2	CH ₃	H	H	CH ₂ -CF ₃	
S1.5	2	CH ₃	H	Br	CH(CH ₃)-4-Me-Phenyl	
S1.6	2	CH ₃	H	Br	2,4-F ₂ -Phenyl	200-5
S1.7	2	CH ₃	H	Br	3,5-Cl ₂ -Phenyl	195-201
S1.8	2	CH ₃	H	Br	4-CN-Phenyl	Öl
S1.9	2	CH ₃	H	Br	3-CN-Phenyl	Öl
S1.1	2	CH ₃	H	Br	4-F-Phenyl	169-74
S1.11	2	CH ₃	H	Br	3-F-Phenyl	163-6
S1.12	2	CH ₃	H	Br	2-F-Phenyl	160-5
S1.13	2	CH ₃	H	Br	3-Me-Phenyl	142-50
S1.14	2	CH ₃	H	Br	4-Me-Phenyl	142-5
S1.15	0	CH ₃	H	H	2,4-F ₂ -Phenyl	136-41
S1.16	0	CH ₃	H	H	4-CN-Phenyl	155-7
S1.17	0	CH ₃	H	H	3-CN-Phenyl	148-50
S1.18	0	CH ₃	H	H	2-F-Phenyl	114-7
S1.19	0	CH ₃	H	H	3-Me-Phenyl	100-3
S1.20	2	CH ₃	H	H	3,5-Cl ₂ -Phenyl	Öl
S1.21	2	CH ₃	H	H	4-CN-Phenyl	Öl
S1.22	2	CH ₃	H	H	3-CN-Phenyl	195-7
S1.23	2	CH ₃	H	H	4-F-Phenyl	175-8
S1.24	2	CH ₃	H	H	3-F-Phenyl	183-6
S1.25	2	CH ₃	H	H	2-F-Phenyl	188-9
S1.26	2	CH ₃	H	H	3-Me-Phenyl	115-20
S1.27	2	CH ₃	H	H	4-Me-Phenyl	178-81
S1.28	0	CH ₃	Cl	H	Phenyl	151-5

Nr.	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	Fp. [°C]
S1.29	0	CH ₃	Cl	H	3-Me-Phenyl	165-70
S1.30	0	CH ₃	Cl	H	2-F-Phenyl	141-5
5 S1.31	0	CH ₃	Cl	H	3-CN-Phenyl	170-5
S1.32	0	CH ₃	Cl	H	2,4-F ₂ -Phenyl	138-41
S1.33	0	CH ₃	Cl	H	4-Me-Phenyl	140-5
S1.34	0	CH ₃	Cl	H	4-F-Phenyl	115-20
10 S1.35	0	CH ₃	Cl	H	3-F-Phenyl	163-6
S1.36	0	CH ₃	Cl	H	3,5-Cl ₂ -Phenyl	175-8
S1.37	0	CH ₃	Cl	H	3-CN-Phenyl	158-60
S1.38	1	CH ₃	Cl	H	3-F-Phenyl	Öl
S1.39	2	CH ₃	Cl	H	Phenyl	Öl
15 S1.40	2	CH ₃	Cl	H	3-Me-Phenyl	189-90
S1.41	2	CH ₃	Cl	H	2-F-Phenyl	192-3
S1.42	2	CH ₃	Cl	H	4-Me-Phenyl	Öl
S1.43	2	CH ₃	Cl	H	4-F-Phenyl	180-2
20 S1.44	2	CH ₃	Cl	H	3-F-Phenyl	Öl
S1.45	2	CH ₃	Cl	H	3-CN-Phenyl	Öl
S1.46	2	CH ₃	Cl	H	3,5-Cl ₂ -Phenyl	Öl
S1.47	0	CH ₃	H	Br	4-F-Phenyl	
25 S1.48	0	CH ₃	H	H	4-F-Phenyl	

Anwendungsbeispiele

Für die folgenden Versuche zur fungiziden Wirkung der
 30 Verbindungen I wurde eine Emulsion verwendet, welche zu 10 Gew.-%
 aus dem Wirkstoff und zu 90 Gew.-% aus einem Gemisch aus

70 Gew.-% Cyclohexanol,
 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier-
 35 und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter
 Alkylphenole) und
 10 Gew.-% Uniperol® EL (nicht-ionischer Emulgator auf Basis
 von ethoxyliertem Ricinusöl)

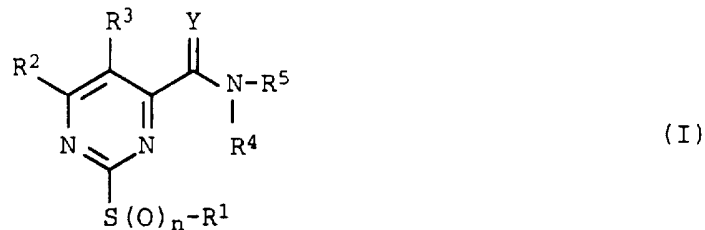
40 bestand. Die gewünschten Wirkstoff-Konzentrationen wurden durch
 Verdünnen dieser Emulsion mit Wasser eingestellt. Das Ausmaß des
 Krankheitsbefalls wurde visuell ermittelt.

Patentansprüche

1. Pyrimidin-4-carbonsäureamide der Formel I

5

10



15

sowie deren Salze und N-Oxide, in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20

R¹ C₁-C₈-Alkyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkenyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen Reste ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl oder

30

Aryl, wobei dieser Rest einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, in denen die cyclischen Substituenten ihrerseits einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;

40

n 0, 1 oder 2;

45

R² Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy;

31

R³ Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy,

5 wobei immer einer der Reste R² und R³ für Wasserstoff steht;

Y Sauerstoff oder Schwefel;

10 R⁴ Wasserstoff oder gegebenenfalls partiell oder gegebenenfalls vollständig halogeniertes C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls partiell oder gegebenenfalls vollständig halogeniertes C₃-C₇-Cycloalkyl;

15 R⁵ C₁-C₈-Alkyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₇-Cycloalkenyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen Reste ihrerseits einen, oder unabhängig voneinander
20 zwei oder drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl oder
25

C₃-C₇-Cycloalkyl, wobei dieser Rest eine, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen
30 können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl und C₁-C₄-Alkoxy oder

Aryl, wobei dieser Rest einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, in denen die cyclischen Substituenten ihrerseits einen, oder unabhängig voneinander zwei oder drei
35 der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl.
40

45

2. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignete Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I oder eines ihrer Salze oder N-Oxide gemäß Anspruch 1 und mindestens ein übliches Formulierungshilfsmittel.
- 5
3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einem ihrer Salze oder N-Oxide gemäß Anspruch 1 oder einem Mittel gemäß Anspruch 2 behandelt.
- 10
4. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, ihrer Salze und N-Oxide gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
- 15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D239/38 C07D239/56 A01N43/54

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

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.
X	WO 95 25723 A (AGREVO) 28 September 1995 cited in the application see page 14 - page 24; claims; example 237 ---	1-4
X	EP 0 033 195 A (NYEGAARD) 5 August 1981 see claims; examples 10,69 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> *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 | <ul style="list-style-type: none"> *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
19 September 1997

Date of mailing of the international search report
25. 09. 97

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
Francois, J

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02848

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9525723 A	28-09-95	AU 1898195 A	09-10-95
		CN 1143954 A	26-02-97
		CZ 9602690 A	11-12-96
		EP 0750611 A	02-01-97
		HU 74778 A	28-02-97
		PL 316289 A	06-01-97
		ZA 9502205 A	31-10-95

EP 033195 A	05-08-81	AU 549117 B	16-01-86
		AU 6613081 A	16-07-81
		CA 1168240 A	29-05-84
		CA 1200495 C	11-02-86
		DK 8081 A	11-07-81
		JP 56154467 A	30-11-81
		US 4423047 A	27-12-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/02848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07D239/38 C07D239/56 A01N43/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C07D

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.
X	WO 95 25723 A (AGREVO) 28. September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 14 - Seite 24; Ansprüche; Beispiel 237	1-4
X	EP 0 033 195 A (NYEGAARD) 5. August 1981 siehe Ansprüche; Beispiele 10,69	1

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

19. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25. 09. 97

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

Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9525723 A	28-09-95	AU 1898195 A	09-10-95
		CN 1143954 A	26-02-97
		CZ 9602690 A	11-12-96
		EP 0750611 A	02-01-97
		HU 74778 A	28-02-97
		PL 316289 A	06-01-97
		ZA 9502205 A	31-10-95

EP 033195 A	05-08-81	AU 549117 B	16-01-86
		AU 6613081 A	16-07-81
		CA 1168240 A	29-05-84
		CA 1200495 C	11-02-86
		DK 8081 A	11-07-81
		JP 56154467 A	30-11-81
		US 4423047 A	27-12-83
