

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

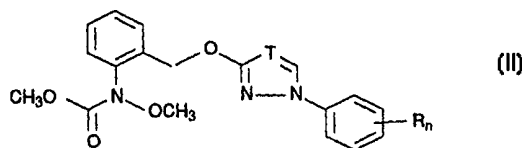
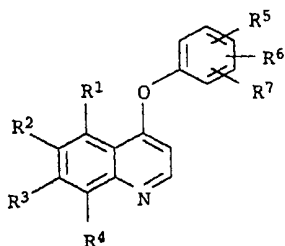


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : A01N 47/24 // (A01N 47/24, 43:84, 43:653, 43:42, 43:40)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/36921</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09812</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Dezember 1999 (11.12.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 59 250.7 22. Dezember 1998 (22.12.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). APPEL, Josef [DE/DE]; Friedrichstrasse 27, D-67112 Mutterstadt (DE). LEYENDECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbuehrling 79, D-68326 Ladenburg (DE). AMMER-MANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Breslauer Strasse 6, D-67105 Schifferstadt (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE).</p>	<p>STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURE

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNG



#### (57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures containing the following as their active components: a) a compound of formula (I), its N-oxide or one of its salts, wherein the radicals have the following meanings: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, independently of each other, represent hydrogen, hydroxy, nitro, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl halide, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio and C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halogenalkylthio; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> independently of each other, represent hydrogen, hydroxy, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-alkyl halide, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-acyl, aryl and aryloxy and the radicals with aryl can carry one to three of the following groups: cyano, nitro, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl halide, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio and C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halogenalkylthio; and b) carbamates of formula (II), wherein T means CH or N, n stands for 0, 1 or 2 and R means halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl halide and the radicals R can be different when n stands for 2, in a synergistically effective quantity.

### (57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) eine Verbindung der Formel (I) ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze, in der die Reste die folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl, Aryl, Aryloxy, wobei die Reste mit Aryl ihrerseits eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, und b) Carbamate der Formel (II), in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, in einer synergistisch wirksamen Menge.

### 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	Aserbaidshan	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	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Fungizide Mischung

## Beschreibung

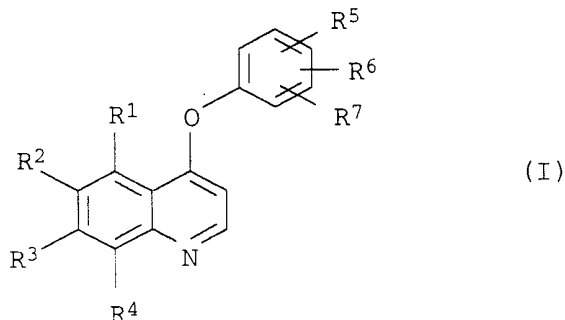
5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche

a) eine Verbindung der Formel I

10

15



20

ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze, in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

25

$R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio;

30

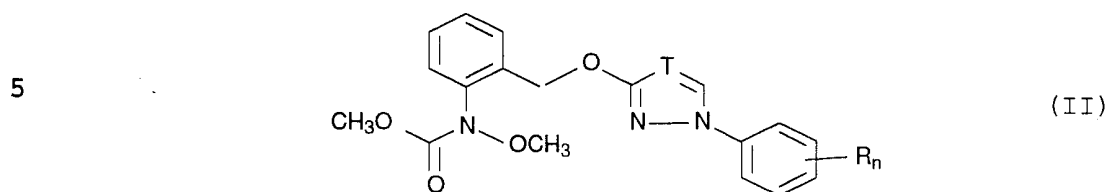
$R^5, R^6, R^7$  unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_7$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_7$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_7$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_7$ -Hydroxyalkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Acyl, Aryl, Aryloxy, wobei die Reste mit Aryl ihrerseits eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, und

40

45

## 2

b) eine Verbindung der Formel II,



10 in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.

15 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit den Verbindungen I und den Verbindungen II oder sie enthaltenden synergistischen Mischungen und die Verwendung der Verbindungen I bzw. der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

20

Verbindungen der Formel I, deren fungizide Wirkung sowie deren Herstellung, sind bekannt aus US-A 5 240 940 sowie aus ACS Sympos. Ser. 443, Seite 538 bis Seite 552 (1991).

25 Die Verbindungen der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind ebenfalls aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01,256 und 96/01,258).

30 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

35

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Verbindungen I oder II allein.

40

Die Verbindungen I bzw. II sind wegen des basischen Charakters des Ring-Stickstoffatoms bzw. der NH-Gruppierung in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze zu bilden.

45

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

5

Als organische Säuren kommen beispielsweise in Betracht: Ameisensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloroessigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, 10 Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl, welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen 15 oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl, welche eine oder zwei Phosphonsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosa- 20 licylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

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

30

Ferner lassen sich die Verbindungen I in an sich bekannter Weise in die N-Oxide überführen (vgl. US-A 5 240 940).

Die Verbindungen der Formel II können in Bezug auf die C=Y- bzw. 35 C=CH- oder C=N-Doppelbindungen in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das Z-Isomer 40 Anwendung, wobei das Z-Isomere besonders bevorzugt ist.

Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der Seitenkette der Verbindungen II können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemische vorliegen. Die Verbindungen II 45 können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen II bevor-

zugt, in denen die endständige Oximethergruppierung der Seitenkette in der cis-Konfiguration vorliegt (OCH<sub>3</sub> zu COOCH<sub>3</sub>).

Bevorzugt werden für die Bereitstellung der erfindungsgemäßen  
5 fungiziden Mischungen Verbindungen I, ihre Salze oder N-Oxide verwendet, in denen die Reste die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  
C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy,  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio;

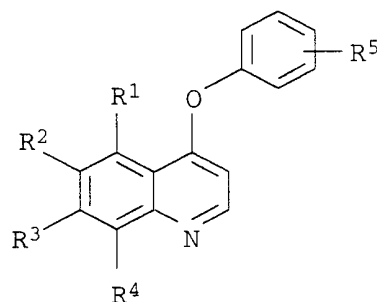
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenyl.

15

Im Hinblick auf die Anwendbarkeit als Mischungspartner sind insbesondere die Verbindungen Ia gemäß der folgenden Tabelle 1 bevorzugt.

20 Tabelle 1

25



(Ia)

30

35

40

45

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
I.1	H	H	Cl	H	2-F
I.2	H	H	Cl	H	2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I.3	H	H	Cl	H	2-CH <sub>3</sub>
I.4	H	H	Cl	H	2-OCH <sub>3</sub>
I.5	H	H	Cl	H	3-F
I.6	H	H	Cl	H	3-Cl
I.7	H	H	Cl	H	3-CF <sub>3</sub>
I.8	H	H	Cl	H	3-CN
I.9	H	H	Cl	H	3-OCH <sub>3</sub>
I.10	H	H	Cl	H	3-Phenyl
I.11	H	H	Cl	H	4-Cl

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
5	I.12	H	H	Cl	H	4-Br
	I.13	H	H	Cl	H	4-CF <sub>3</sub>
	I.14	H	H	Cl	H	4-CH <sub>3</sub>
	I.15	H	H	Cl	H	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	I.16	H	H	Cl	H	4-CN
10	I.17	H	H	Cl	H	2-Cl-4-F
	I.18	H	H	Cl	H	2,4-di-Br
	I.19	H	H	Cl	H	2,4-di-NO <sub>2</sub>
	I.20	H	H	Cl	H	2-CH <sub>3</sub> -4-F
	I.21	H	H	Cl	H	2,6-di-F
15	I.22	H	H	Cl	H	2,4,6-tri-CH <sub>3</sub>
	I.23	F	H	H	H	4-F
	I.24	Cl	H	H	H	4-F
	I.25	NO <sub>2</sub>	H	H	H	4-F
	I.26	H	F	H	H	4-F
20	I.27	H	Cl	H	H	4-F
	I.28	H	CH <sub>3</sub>	H	H	4-F
	I.29	H	NO <sub>2</sub>	H	H	4-F
	I.30	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	4-F
	I.31	H	H	F	H	4-F
25	I.32	H	H	Cl	H	4-F
	I.33	H	H	Br	H	4-F
	I.34	H	H	NO <sub>2</sub>	H	4-F
	I.35	H	H	OCF <sub>3</sub>	H	4-F
	I.36	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-F
30	I.37	H	H	SCF <sub>3</sub>	H	4-F
	I.38	H	H	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-F
	I.39	H	H	H	F	4-F
	I.40	H	H	H	Cl	4-F
	I.41	H	H	H	CF <sub>3</sub>	4-F
40	I.42	F	H	F	H	4-F
	I.43	O-CH <sub>3</sub>	H	O-CH <sub>3</sub>	H	4-F
	I.44	Cl	F	H	H	4-F
	I.45	Cl	Cl	H	H	4-F
	I.46	Cl	CH <sub>3</sub>	H	H	4-F
45	I.47	H	Br	H	Cl	4-F
	I.48	H	Cl	H	OH	4-F
	I.49	H	O-CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	4-F

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
5	I.50	H	F	Cl	H	4-F
	I.51	H	CH <sub>3</sub>	Cl	H	4-F
	I.52	H	H	Cl	Cl	4-F
	I.53	Cl	H	H	Cl	4-F
	I.54	Cl	F	Cl	H	4-F
10	I.55	H	H	Cl	CN	4-F
	I.56	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	H	4-F
	I.57	Cl	Cl	Cl	H	4-F
	I.58	Cl	Cl	Cl	Cl	4-F
	I.59	H	H	H	Cl	2-F-4-Br
15	I.60	H	H	H	Cl	2,3-di-CH <sub>3</sub>
	I.61	H	H	H	Cl	2-F-4-Cl
	I.62	H	H	H	Cl	2,4-di-Cl-6-F
	I.63	H	H	H	Cl	2,4-di-F
	I.64	H	H	H	Cl	2,4-di-CH <sub>3</sub>
20	I.65	H	H	H	Cl	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	I.66	H	H	H	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F
	I.67	H	H	H	Cl	3-CH <sub>3</sub> -4-Cl
	I.68	H	H	Cl	H	H
	I.69	Cl	H	Cl	H	H
25	I.70	H	H	Cl	H	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen Ia gemäß Tabelle 2 sowie das Hydrochlorid und das N-Oxid der darin genannten Verbindung 8.

Tabelle 2

35	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
	I.71	H	H	Cl	H	2-Cl
	I.72	H	H	Cl	H	2-Br
40	I.73	H	H	Cl	H	2-CN
	I.74	H	H	Cl	H	2-CF <sub>3</sub>
	I.75	H	H	Cl	H	2-NO <sub>2</sub>
	I.76	H	H	Cl	H	4-F
45	I.77	H	H	Cl	H	2,4-di-F
	I.78	Cl	H	Cl	H	4-F



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
I.79	H	H	H	Cl	2-Cl-4-F
I.80	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	4-F

5

Die in oder bei den Tabellen 1 und 2 genannten Verbindungen der Formel Ia sind bekannt aus US-A 5 240 940 und/oder ACS Sympos. Ser. 443, Seite 538 bis Seite 552 (1991). Verbindung I.78 aus Ta-

10

bevorzugt werden für die Bereitstellung der erfindungsgemäßen fungiziden Mischungen Verbindungen II, in denen T und R die in Tabelle 3 angegebene Bedeutung haben.

15

Tabelle 3:

Nr.	T	R <sub>n</sub>
II.1	N	2-F
II.2	N	3-F
II.3	N	4-F
II.4	N	2-Cl
II.5	N	3-Cl
II.6	N	4-Cl
II.7	N	2-Br
II.8	N	3-Br
II.9	N	4-Br
II.10	N	2-CH <sub>3</sub>
II.11	N	3-CH <sub>3</sub>
II.12	N	4-CH <sub>3</sub>
II.13	N	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
II.14	N	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
II.15	N	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
II.16	N	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
II.17	N	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
II.18	N	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
II.19	N	2-CF <sub>3</sub>
II.20	N	3-CF <sub>3</sub>
II.21	N	4-CF <sub>3</sub>
II.22	N	2,4-F <sub>2</sub>
II.23	N	2,4-Cl <sub>2</sub>
II.24	N	3,4-Cl <sub>2</sub>
II.25	N	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>

	Nr.	T	R <sub>n</sub>
5	II.26	N	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
	II.27	CH	2-F
	II.28	CH	3-F
	II.29	CH	4-F
	II.30	CH	2-Cl
10	II.31	CH	3-Cl
	II.32	CH	4-Cl
	II.33	CH	2-Br
	II.34	CH	3-Br
	II.35	CH	4-Br
15	II.36	CH	2-CH <sub>3</sub>
	II.37	CH	3-CH <sub>3</sub>
	II.38	CH	4-CH <sub>3</sub>
	II.39	CH	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	II.40	CH	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
20	II.41	CH	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	II.42	CH	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	II.43	CH	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	II.44	CH	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	II.45	CH	2-CF <sub>3</sub>
25	II.46	CH	3-CF <sub>3</sub>
	II.47	CH	4-CF <sub>3</sub>
	II.48	CH	2,4-F <sub>2</sub>
	II.49	CH	2,4-Cl <sub>2</sub>
	II.50	CH	3,4-Cl <sub>2</sub>
30	II.51	CH	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
	II.52	CH	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>

35 Besonders bevorzugt werden die Verbindungen II.12, II.23, II.32 und II.38.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, weitere fungizide Wirkstoffe neben den fungiziden Wirkstoffen I  
 40 und II in den erfindungsgemäßen Mischungen einzusetzen. Besonders zu erwähnen sind hier Wirkstoffe aus der Gruppe der Azole oder der Morpholin- und Piperidinderivate.

Als Azole sind dabei insbesondere die nachstehend genannten Ver-  
 45 bindungen bevorzugt:

- Bromuconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990);  
Cyproconazol, US-A 4,664,696;  
Difenoconazol, GB-A 2,098,607;  
5 Diniconazol, CAS RN [83657-24-3];  
Epoconazol, EP-A 196 038;  
Fenbuconazol (vorgeschlagen), EP-A 251 775;  
Fluquinconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);  
10 Flusilazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);  
Hexaconazol, CAS RN [79983-71-4];  
Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-4, 419 (1992);  
15 Prochloraz, US-A 3,991,071;  
Propiconazol, GB-A 1,522,657;  
Tebuconazol, US-A 4,723,984;  
Tetraconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);  
20 Triflumizol, JP-A 79/119,462  
Flutriafol, CAS RN [76674-21-0]  
Myclobutanil, CAS RN [88671-89-0].

Als besonders bevorzugter Mischungspartner ist Epoconazol zu  
25 nennen.

Das Mengenverhältnis der Triazole zu den Verbindungen I und II liegt in solchen ternären Mischungen im allgemeinen im Bereich von 20:1 bis 1: 20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.

- 30 Als Morpholin- bzw. Piperinderivate sind insbesondere die bekannten Wirkstoffe Tridemorph, Fenpropidin bzw. Fenpropimorph zu nennen, die kommerziell erhältlich sind. Besonders bevorzugt ist dabei Fenpropimorph zu nennen. Das Mengenverhältnis der Morpholin-  
35 bzw. Piperidinderivaten zu den Verbindungen I und II liegt dabei im allgemeinen im Bereich von 50:1 bis 1:10, vorzugsweise 25:1 bis 1:1.

- Schließlich hat es sich in einigen weiteren Fällen als vorteil-  
40 haft herausgestellt, quaternäre Mischungen einzusetzen, die neben Verbindungen I und II ein Triazol und ein Morpholin- bzw. Piperidinderivat enthalten. Konkret als bevorzugt ist dabei eine Mischung aus Verbindungen I (insbesondere Verbindung I.78 aus Tabelle 2), Verbindungen II (bevorzugt Verbindungen II.32 bzw.  
45 II.38 aus Tabelle 3), Epoconazol und Fenpropimorph zu nennen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstums-  
5 regulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II, gleichzeitig und zwar gemeinsam oder getrennt oder nacheinander ausgebracht, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

15 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein,  
20 Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an  
25 Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren  
30 und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

35 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam  
40 oder getrennt, oder nacheinander ausgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichts-  
45 verhältnis von 50:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 25:1 bis 0,5:1, insbesondere 10:1 bis 1:1 angewendet.

## 11

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 3 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 kg/ha, insbesondere 0,4 bis 1,0 kg/ha.

- 5 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 0,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,2 kg/ha.

- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach  
10 Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen II bei 0.005 bis 0.5 kg/ha, vorzugsweise 0.05 bis 0.5 kg/ha, insbesondere 0.05 bis 0.2 kg/ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an  
15 Mischung von 0,001 bis 50 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g/kg, insbesondere 0,01 bis 8 g/kg verwendet.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen  
20 I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- 25 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäube-  
30 mitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- 35 Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-  
45 und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit

## 12

Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

10

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

15

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- 20 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum oder HPLC) eingesetzt.

- 35 Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindungen und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

45

## 13

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 5 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blatt-  
10 flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

15

Colby Formel:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

20 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A, B und C in den Konzentrationen a, b und c

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten  
25 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten  
Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration  
30 b

z der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten  
Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs C in der Konzentration  
c

35

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha / \beta) \cdot 100$$

40

$\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

$\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

45

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

5

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 h nach dem Antrocknen des Spritzbelags mit Sporen des weizenmehltaus (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*) bestäubt. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 20 - 24° C und 60 - 90 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Als Komponente II wurden die Verbindungen II.23, II.32 und II.38 aus Tabelle 3 eingesetzt.

Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 4 und 5 zu entnehmen:

35 Tabelle 4:

Bsp.	Wirkstoff	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kontrolle
40	1V	ohne	(90 % Befall) 0
	2V	Verbindung I.78 (common name: Quinoxifen)	1 0,25 0,06 33 0 0
45	3V	Verbindung II.23	4 1 0,25 0,06 78 67 11 0



15

	Bsp.	Wirkstoff	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kon- trolle
5	4V	Verbindung II.32	1 0,25 0,06	67 11 0
10	5V	Verbindung II.38	4 1 0,25 0,06	78 67 11 0

Tabelle 5:

15

	Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
	6	1 ppm I.78 + 1 ppm II.23	93	78
20	7	0,25 ppm I.78 + 0,25 ppm II.23	44	11
	8	0,06 ppm I.78 + 0,06 ppm II.23	21	0
25	9	1 ppm I.78 + 4 ppm II.23	97	85
	10	0,25 ppm I.78 + 1 ppm II.23	94	67
30	11	1 ppm I.78 + 0,25 ppm II.23	56	41
	12	0,25 ppm I.78 + 0,06 ppm II.23	21	0
35	13	1 ppm I.78 + 1 ppm II.32	94	78
	14	0,25 ppm I.78 + 0,25 ppm II.32	56	11
	15	0,06 ppm I.78 + 0,06 ppm II.32	21	0
40	16	0,06 ppm I.78 + 0,25 ppm II.32	32	11
	17	1 ppm I.78 + 0,25 ppm II.32	78	41
45	18	0,25 ppm I.78 + 0,06 ppm II.32	21	0

Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
19	1 ppm I.78 + 1 ppm II.38	93	78
5 20	0,25 ppm I.78 + 0,25 ppm II.38	32	11
21	0,06 ppm I.78 + 0,06 ppm II.38	21	0
10 22	1 ppm I.78 + 4 ppm II.38	100	85
23	1 ppm I.78 + 0,25 ppm II.38	67	41
15 24	0,25 ppm I.78 + 0,06 ppm II.38	21	0

\* berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

25

30

35

40

45

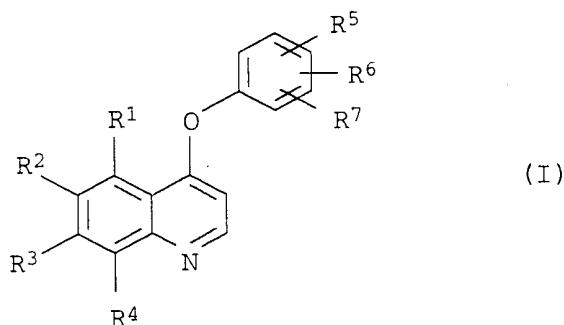
## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5

a) eine Verbindung der Formel I

10



15

20 ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze, in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

$R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio;

25

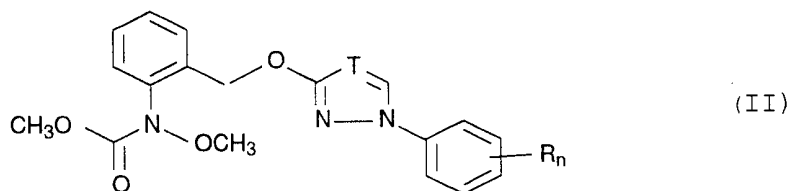
$R^5, R^6, R^7$  unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_7$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_7$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_7$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_7$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_7$ -Hydroxyalkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Acyl, Aryl, Aryloxy, wobei die Reste mit Aryl ihrerseits eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, und

30

35

40 b) Carbamate der Formel II,

45



## 18

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

5

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zur Verbindung II  
10 20:1 bis 1:20 beträgt.
3. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend einen Wirkstoff aus der Gruppe der Triazole als weiteren Wirkstoff.
- 15 4. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als weitere aktive Komponente einen Wirkstoff aus der Gruppe bestehend aus Fenpropimorph, Fenpropidin und Dodemorph oder deren Mischungen
- 20 5. Fungizide Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als weitere aktive Komponente einen Wirkstoff aus der Gruppe bestehend aus Fenpropimorph, Fenpropidin und Dodemorph oder deren Mischungen.
- 25 6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 be-  
30 handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen I und die Verbindungen II gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,01 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I gemäß  
40 Anspruch 1 behandelt.
9. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von fungizid wirksamen synergistischen Mischungen gemäß Anspruch 1.

45

10. Verwendung einer der Verbindungen II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von fungizid wirksamen synergistischen Mischungen gemäß Anspruch 1.

5 11. Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Verbindungen I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil eine oder mehrere Verbindungen der Formeln II in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 99/09812

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/24 //(A01N47/24, 43:84, 43:653, 43:42, 43:40)

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 7 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	WO 98 41094 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); LORENZ GISELA (DE); WAGNER OLIVER (DE) 24 September 1998 (1998-09-24) page 1, line 9 -page 2, line 21 page 3, line 12 -page 4, line 31 page 4, line 43 -page 9, line 7 ----	1-11
Y	WO 96 18299 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); BAYER HERBERT (DE);) 20 June 1996 (1996-06-20) page 1, line 6 -page 2, line 27 page 3, line 30 - line 38 ----	1-11
Y	WO 97 40688 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 6 November 1997 (1997-11-06) the whole document ----- -/--	1,3,5

☒ 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

16 March 2000

Date of mailing of the international search report

24/03/2000

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

Lamers, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09812

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 40673 A (BASF AG ; MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE); SAUTER HERBERT (DE) 6 November 1997 (1997-11-06) the whole document ----	1,4,5
Y	WO 98 54969 A (LEYENDECKER JOACHIM ; SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 10 December 1998 (1998-12-10) the whole document ----	1,3-5
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ; KOEHLE HARALD (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8 February 1996 (1996-02-08) page 2, line 26 -page 5, line 8 page 5, line 30 -page 18, line 23 -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. onal Application No

PCT/EP 99/09812

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9841094	A	24-09-1998	DE 19710760 A AU 6724098 A	17-09-1998 12-10-1998
WO 9618299	A	20-06-1996	DE 4444911 A AU 689684 B AU 4260196 A BG 101538 A BR 9510048 A CA 2208141 A CN 1170336 A CZ 9701823 A EP 0797386 A EP 0910948 A EP 0910949 A EP 0910950 A HU 77788 A JP 10510285 T PL 320592 A SK 74197 A	27-06-1996 02-04-1998 03-07-1996 28-11-1997 16-06-1998 20-06-1996 14-01-1998 13-05-1998 01-10-1997 28-04-1999 28-04-1999 28-04-1999 28-08-1998 06-10-1998 13-10-1997 08-07-1998
WO 9740688	A	06-11-1997	AU 2768397 A BR 9708873 A CN 1216443 A CZ 9803291 A EP 0900021 A PL 329521 A SK 144298 A ZA 9703476 A	19-11-1997 03-08-1999 12-05-1999 14-04-1999 10-03-1999 29-03-1999 13-04-1999 23-10-1998
WO 9740673	A	06-11-1997	AU 2388797 A BR 9708874 A CN 1216438 A CZ 9803416 A EP 0900009 A PL 329506 A SK 138498 A	19-11-1997 03-08-1999 12-05-1999 17-02-1999 10-03-1999 29-03-1999 13-04-1999
WO 9854969	A	10-12-1998	AU 7913998 A	21-12-1998
WO 9603047	A	08-02-1996	AT 172360 T AU 688540 B AU 2983495 A BR 9508424 A CA 2195577 A DE 59504001 D EP 0772398 A ES 2124003 T HU 77236 A, B JP 10506101 T NZ 289867 A	15-11-1998 12-03-1998 22-02-1996 18-11-1997 08-02-1996 26-11-1998 14-05-1997 16-01-1999 02-03-1998 16-06-1998 28-07-1998



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09812

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 A01N47/24 //(A01N47/24, 43:84, 43:653, 43:42, 43:40)

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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	WO 98 41094 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); LORENZ GISELA (DE); WAGNER OLIVER (DE) 24. September 1998 (1998-09-24) Seite 1, Zeile 9 -Seite 2, Zeile 21 Seite 3, Zeile 12 -Seite 4, Zeile 31 Seite 4, Zeile 43 -Seite 9, Zeile 7 ---	1-11
Y	WO 96 18299 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); BAYER HERBERT (DE);) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 1, Zeile 6 -Seite 2, Zeile 27 Seite 3, Zeile 30 - Zeile 38 ---	1-11
Y	WO 97 40688 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 6. November 1997 (1997-11-06) das ganze Dokument --- -/-	1,3,5

☒ 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/2000

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 40673 A (BASF AG ;MUELLER RUTH (DE); BAYER HERBERT (DE); SAUTER HERBERT (DE) 6. November 1997 (1997-11-06) das ganze Dokument ----	1,4,5
Y	WO 98 54969 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) das ganze Dokument ----	1,3-5
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ;KOEHLE HARALD (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Seite 2, Zeile 26 -Seite 5, Zeile 8 Seite 5, Zeile 30 -Seite 18, Zeile 23 -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09812

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
W0 9841094 A	24-09-1998	DE 19710760 A	17-09-1998
		AU 6724098 A	12-10-1998
W0 9618299 A	20-06-1996	DE 4444911 A	27-06-1996
		AU 689684 B	02-04-1998
		AU 4260196 A	03-07-1996
		BG 101538 A	28-11-1997
		BR 9510048 A	16-06-1998
		CA 2208141 A	20-06-1996
		CN 1170336 A	14-01-1998
		CZ 9701823 A	13-05-1998
		EP 0797386 A	01-10-1997
		EP 0910948 A	28-04-1999
		EP 0910949 A	28-04-1999
		EP 0910950 A	28-04-1999
		HU 77788 A	28-08-1998
		JP 10510285 T	06-10-1998
		PL 320592 A	13-10-1997
		SK 74197 A	08-07-1998
W0 9740688 A	06-11-1997	AU 2768397 A	19-11-1997
		BR 9708873 A	03-08-1999
		CN 1216443 A	12-05-1999
		CZ 9803291 A	14-04-1999
		EP 0900021 A	10-03-1999
		PL 329521 A	29-03-1999
		SK 144298 A	13-04-1999
		ZA 9703476 A	23-10-1998
W0 9740673 A	06-11-1997	AU 2388797 A	19-11-1997
		BR 9708874 A	03-08-1999
		CN 1216438 A	12-05-1999
		CZ 9803416 A	17-02-1999
		EP 0900009 A	10-03-1999
		PL 329506 A	29-03-1999
		SK 138498 A	13-04-1999
W0 9854969 A	10-12-1998	AU 7913998 A	21-12-1998
W0 9603047 A	08-02-1996	AT 172360 T	15-11-1998
		AU 688540 B	12-03-1998
		AU 2983495 A	22-02-1996
		BR 9508424 A	18-11-1997
		CA 2195577 A	08-02-1996
		DE 59504001 D	26-11-1998
		EP 0772398 A	14-05-1997
		ES 2124003 T	16-01-1999
		HU 77236 A, B	02-03-1998
		JP 10506101 T	16-06-1998
		NZ 289867 A	28-07-1998