



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-119360

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

TRIAZOLOPIRIMIDINAS FUNGICIDAS, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCION Y SU USO
PARA COMBATIR HONGOS NOCIVOS, ASI COMO PRODUCTOS QUE LAS

CONTIENEN

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

EASF AKTIENGESELSCHAFT

DOMICILIO

Ludwigshafen, República Federal de Alemania.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén.

22. BOGOTA, D.C.,

64


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 04119363 00000000

Folios: 155

Fecha (AGD): 2004-11-26 17:19:34

Tipo : 311 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA

Dependencia: 8528 DIVISION DE NUEVOS CREACIONES

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

 Nombre: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de Alemania.

 Dirección: 67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.

 Domicilio: Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.

IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☐ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
APODERADO**

 Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**
Teléfono: **347 36 11**
Fax: **217 92 11**
E-mail: **clientes@camyp.com.**
Domicilio: **Bogotá, Colombia.**
IDENTIFICACIÓN

 C.C. ☒ NIT ☐

 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

 Número **438.019** T.P **31.929**

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. Dr. Jordi TORMO I BLASCO
Carl-Benz-Str. 10-3,
68514 Laudenbach,
República Federal de Alemania.
3- Dr. Bernd MÜLLER
Stockingerstr. 7,
67227 Frankenthal,
República Federal de Alemania.
5- Dr. Vassilios GRAMMENOS
Alexander-Fleming-Strasse 13,
67071 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.
7. Dr. Andreas GYPSE
B 4, 4,
68159 Mannheim,
República Federal de Alemania
9. Peter SCHÄFER
Römerstr. 1,
67308 Ottersheim,
República Federal de Alemania.
11. Dr. Anja SCHWÖGLER
Heinrich-Lanz-Str. 3,
68165 Mannheim,
República Federal de Alemania.
13. Siegfried STRATHMANN
Donnersbergstr. 9,
67117 Limburgerhof,
República Federal de Alemania.
15. Dr. Reinhard STIERL
Ginsterstr. 17,
67112 Mutterstadt,
República Federal de Alemania.

 2. Dr. Carsten BLETNER
Richard-Wagner-Str. 48,
68165 Mannheim,
República Federal de Alemania.
4. Dr. Markus GEWEHR
Goethestrasse 21,
56288 Kastellaun,
República Federal de Alemania.
6. Dr. Thomas GROTE
Im Hoehenhausen 18,
67157 Wachenheim,
República Federal de Alemania.
8. Dr. Joachim RHEINHEIMER
Merzger Str. 24,
67063 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.
10. Dr. Frank SCHIEWECK
Lindenweg 4,
67258 Heßheim,
República Federal de Alemania.
12. Dr. Eberhard AMMERMAN
Von-Gagem-Str. 2,
64646 Heppenheim,
República Federal de Alemania.
14. Dr. Gisela LORENZ
Erlenweg 13,
67434 Neustadt,
República Federal de Alemania.

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. **PCT/EP03/04498**

 Fecha: **30 de abril de 2003**

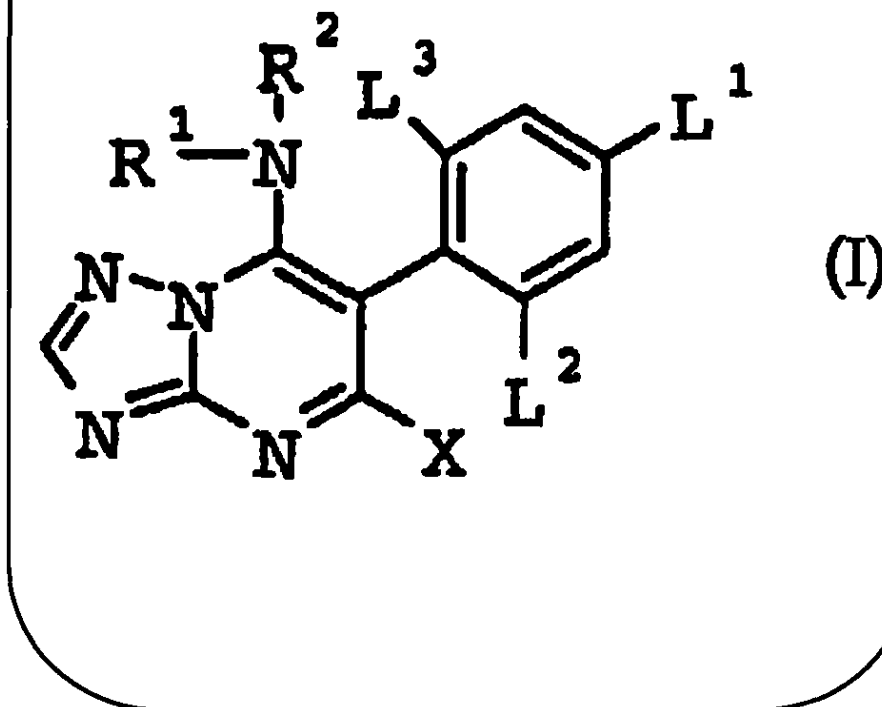
 Publicación Internacional No. **WO 03/093271 A1**

 Fecha: **13 de noviembre de 2003**

6	Títul (54) <u>TRIAZOLOPIRIMIDINAS FUNGICIDAS. PROCEDIMIENT PARA SU BTENCIÓN Y SU US PARA C MBATIR HONGOS N CIV S, ASI COMO PRODUCTOS QUE LAS CONTIENEN</u>		
7	Clasificación Internacional (51) <u>C07D 487/04</u>		
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>DE.</u>	(32) Fecha <u>3 de mayo de 2002</u>
			(31) Número de Solicitud <u>102 19 992.2</u>
9	Comprobante de pago No.: <u>04 – 87.146</u> Fecha: <u>8 de noviembre de 2004</u>		
10	Anexos: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 422.000.00. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica. ☒ Poderes, si fuere el caso. ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. ☐ Declaraciones. ☒ Copia de la sollicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos) ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos) ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA. ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA. ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso. ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas. ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico. ☒ Arte final 12x12 ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud. ☒ (Forma PCT/IB/306 respecto al cambio de dirección del inventor Wassilios GRAMMENOS).		

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MRE/mm-ld-33902

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en **Ludwigshafen, República Federal de Alemania**

por el presente nombramos a **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **ERNESTO CAVELIER**, tpa. 11519; y **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiales.

Dado y firmado hoy **17 de marzo de 1989**

en **D-6700 Ludwigshafen**

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicemarken; Handelsnamen und -zeichen).

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in **Ludwigshafen, República Federal de Alemania**

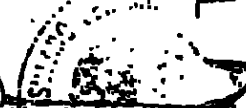
verleihen durch dieses Schreiben an **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **ERNESTO CAVELIER**, tpa. 11519; und **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzenn muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb zu dessen Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit diese vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und Justizcharakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Marken-, Dienstleistungs- und Servicemarken; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Name und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorrichtungsmaßnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am **17. März 1989**

in **D-6700 Ludwigshafen**

Unterschrift
ppa. Richters



mit der vorstehenden,
 Unterschriften der für
 t Ludwigshafen am Rhein

Mr
ein

- 1

Önlich
er

10

Chen

Eintrag 12007
als anwaltl. Vert. v. Vertreter
des Notars Dr. Dr. und Kaiser

LUZ ARBAGA DE ALPEREN
INDUSTRIA Y MUEL
-MIA-
A 2502
Resolución No. 555

100-445656-100

35-02 AD
Produced by
Luz Armas
Productora de
Cine

Präsident des Landgericht
F. v. S.

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía RASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

M-0077

23 NOV 2004

ESTADO GENERAL

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
No. 85061
29 ABR. 1999
NOMBRE: MONTEZ
Cuyo firma aparece al pie del presente documento, otorgado en este fecha
ha sido legalizado en este

EMBAJADA DE COLOMBIA ACURA
General
COMO NOTARIO DEL CIRCULO
DE NOTARIA, HAYO CONSTATO QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENIDO A LA VISTA
23 NOV 2004
PABLO MENDEZ VILLALBA
NOTARIO



6

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

M. C. C. M.

CONSULADO GENERAL

CONDOMINIO "LA VICTA" S.A. DE E.C.OT.A. ILICITAMENTE FOTOCOPIA LA FOTOCOPIA QUE HE TENIDO A LA VISTA

23 NOV 2004

PABLO

N

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.



COMO NOTARIO NO. 181 DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIERNE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

23 NOV 2004

[Handwritten signature]

2

TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.

8

(sello redondo:)

Fdo.: firma ilegible

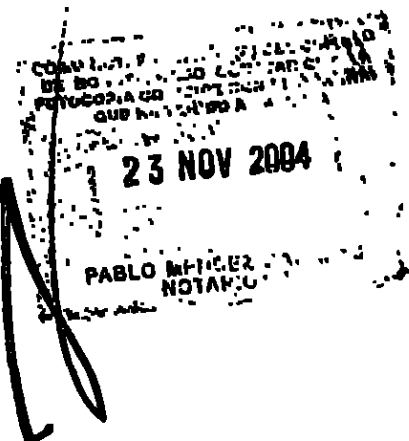
Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos
ochenta y nueve

2



El Presidente del Tribunal Regional

Fdp.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Regulación No. 599 Mininterior

COMO ES
BOGOTA, H-
MAIO PULSA

Luz Arriaga de Herber

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

05 AGO. 1999

BOGOTA

COMO NO...
DE ADOPTA...
FOTOCOPIA...
23 NOV 2004

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 MAR 1989 No. 8901

HACE CONSTAR

Que el señor
LUIS DE HEREDIA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en esa fecha
funciones allí indicadas

MA
Encargado

881051599954

BOGOTÁ
CORREO ELECTRÓNICO



**DECLARACION Y PAGO DEL
IMPUESTO D
TIMBR
NACIONAL**

16 013 01 000045 1

RECIBO DE PAGOS

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES
CONCEPTO

1 Administración de Impuestos de:		Código	2 Teléfono
BOGOTÁ		03	2120100
2 Documento de identificación (marque X)		3 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. & T.I. ☐ NIT. ☒ No. 850041367 D.V. 3		CAVELIER ABOGADOS	
4 Documento de identificación (marque X)		5 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. & T.I. ☒ NIT. ☐ No. 19301.629 D.V.		FORERO ROCHA JAIME	
6 Dirección (de la persona o entidad identificada en la celda 4)		Municipio	Departamento
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTÁ	CUNDINAMARCA
7 Relación (s) tipo(s) de documentación, indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción.		8 Número de documento	
TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989		1	
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER			
COLO 0361-52-218-8			

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
ASUNTO CONSULTA
DE RELACIONES EXTERIORES

CONF. NOT. DE BOGOTÁ
FOTOCOPIA QUE
23 NOV 2004

FIRMA	Responsable del pago
	Nombre
	C.C. No. 19301629

PAEL	
1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Sanción	0
3 Impuesto de timbre	0
4 TOTAL A PAGAR (sumas de 1, 2 y 3)	750
5 Efectivo ☒ Cheque ☐ No.	Código Banco

BOGOTÁ

1 037
750.00

CONF. PAGO

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-cumprorecio, el Doctor SMILIO FERRER

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 678991
expedida en U.P. 94 y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: R.D. HUARIN (N.º 92912)
y declaró que la firma que aparece en el es: uya

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-cumprorecio, el Doctor 678991

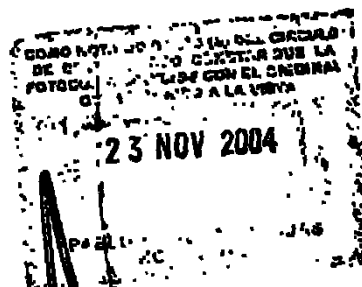
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 207224
expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 632 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: Diversos Nuevos Creaciones
y declaró que la firma que aparece en el es: uya

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N°. 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

0000053497

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned (*nosotros abajo firmante*)

Jordi Tormo i Blasco
Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach
Germany
Citizen of Spain
Carsten Blettner
An der Mittagsweide 59, 67065 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany
Bernd Müller
Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany
Markus Gewehr
Goethestraße 21, 56288 Kastellaun
Germany
Citizen of Germany
Wassilios Grammenos
Borsigstr. 5, 67053 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Greece
Thomas Grote
Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim
Germany
Citizen of Germany
Andreas Gypser
B 4 4, 68159 Mannheim
Germany
Citizen of Germany
Joachim Rheinheimer
Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany
Peter Schäfer
Römerstr.1, 67308 Ottersheim
Germany
Citizen of Germany
Frank Schieweck
Lindenweg 4, 67258 Heßheim
Germany
Citizen of Germany

domiciliado(s) en

Anja Schwöglar
Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany
Eberhard Ammermann
Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim
Germany
Citizen of Germany
Siegfried Strathmann
Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof
Germany
Citizen of Germany
Gisela Lorenz
Erlenweg 13, 67434 Neustadt
Germany
Citizen of Germany
Reinhard Stierl
Ginsterstr.17, 67112 Mutterstadt
Germany
Citizen of Germany

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

**TRIAZOLOPYRIMIDINAS FUNGICIDAS, PROCE-
DIMIENTO PARA SU OBTENCION Y SU USO PARA
COMBATIR HONGOS NOCIVOS, ASI COMO PRODUC-
TOS, QUE LAS CONTIENEN.**

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT

constituída y existente de conformidad con las leyes de
Alemania

domiciliada en **67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania.**

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

*Fungicidal triazolopyrimidines, their preparation and their
use in the control of harmful fungi, and compositions
comprising them*

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

Dado y firmado hoy	Given and signed this
Firma	Signature

Jordi Tormo i Blasco

Carsten Blettner

Bernd Müller

Markus Gewehr

Wassilios Grammenos

Thomas Grote

Andreas Gypser

Joachim Rheinheimer

Peter Schäfer

Frank Schieweck

Anja Schwöglar

Eberhard Annermann

Siegfried Strathmann

17. Feb. 2003

Gisela Lorenz

Reinhard Stierl

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A los días del mes de de 2000

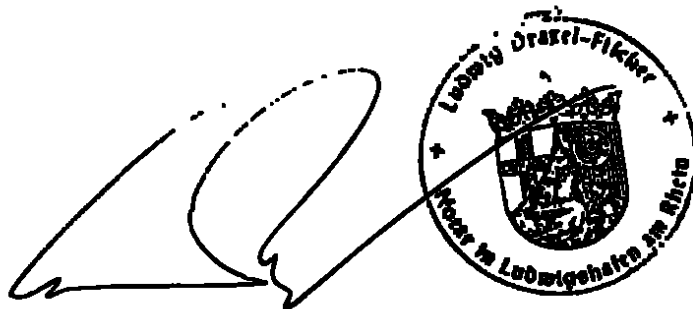
On this 17th day of February 2000

ante mí. Notario Público de

before me, a Notary Public at Ludwigshafen,
Federal Republic of Germany
personally appeared

compareció(eron) personalmente

Mrs. Gisela Lorenz

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has ~~(known)~~
legal capacity to execute it.

Notario Público

Notary Public

Notarization and legalized by means of Apostille

CAVELIER ABOGADOS

WTPODERE-343

CU Assignment Form 01 11/98

17

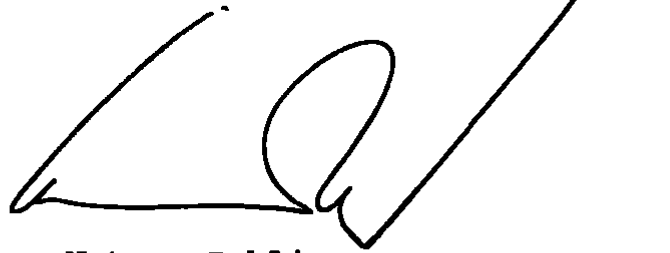
Urk.R.Nr. 403/2003

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signature of

Mrs. Gisela Lorenz, residing at Erlenweg 13,
67434 Neustadt/Germany, personally known to me,

is true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 17th day of February, 2003

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'L' followed by a circular flourish and a long, sweeping diagonal stroke extending upwards and to the right.

Notary Public

Wert: 5.112,92 Euro

18

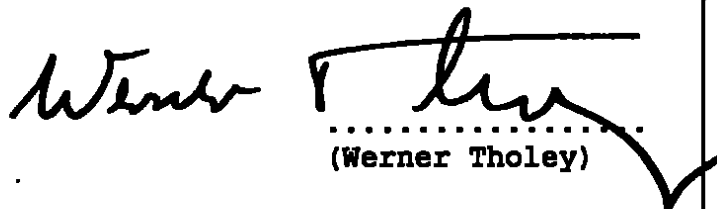
A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Ludwig Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 3. März 2003
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 257-262/03
9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift


.....
(Werner Tholey)

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11.24/04a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión por medio del cual: Jordi Tormo i Blasco; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514, Laudenbach, Alemania, ciudadano español; Carsten Blettner, Richard-Wagner-Str. 48, 68165 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Bernd Müller, Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal, Alemania, ciudadano alemán; Markus Gewehr, Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Alemania, ciudadano alemán; Wassilios Grammenos, Borsigstr.5, 67053 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano griego; Thomas Grote, Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano alemán; Andreas Gypser, B 4 4, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Joachim Rheinheimer, Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán; Peter Schäfer, Römerstr.1, 67308 Ottersheim, Alemania, ciudadano alemán; Frank Schieweck, Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania, ciudadano alemán; Anja Schwöglér, Heinrich-Lanz-Str.3, 68165 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Eberhard Ammermann, Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim, Alemania, ciudadano alemán; Siegfried Strathmann, Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof, Alemania, ciudadano alemán; Gisela Lorenz, Erlenweg 13, 67434 Neustadt, Alemania, ciudadana alemán y Reinhard Stierl, Ginsterstr.17, 67112 Mutterstadt, Alemania, ciudadano alemán, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención *"Triazolopirimidinas fungicidas, procedimiento para su obtención y su uso para combatir hongos nocivos, así como productos que las contienen"* y declaran así mismo que ceden y transfieren sin

limitación a favor de la sociedad **BASF Aktiengesellschaft** constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania domiciliada en el 67056 Ludwigshafen, Alemania todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

17 FEB. 2003

Firma Ilegible

Gisela Lorenz

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) del 17 de febrero de 2003 expedida por Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen, República Federal de Alemania, certificando la firma de la señora Gisela Lorenz en el anterior documento y la capacidad legal de la signataria para otorgarlo.

Firma Ilegible

Sello Notarial

Notario Público

Urk.R. Nr. 403/2003

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que la firma anterior de

La señora Gisela Lorenz, domiciliada en Erlenweg 13, 67434
Neustadt/Alemania, a quién conozco personalmente,

es auténtica y válida.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 17 de Febrero de 2003

Sello de
Oblea

Firma Ilegible
Notario Público

21
(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificada el 3 de Marzo de 2003 con el Nr. 91 Eb-257-262/03 firmado por Werner Tholey.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-6235/WPCL002G/COLO 00361-841-038-9


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

ES: ITA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

CON LA FIRMA REGISTRADA POR
LOS) EN ESTA NOTARIA

25 NOV 2004



NOV 25 A 2:58

JCS
JEFE DE LEGALIZACIONES
GUAYAMA D.C.

**MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

09360

Diego Vargas
CUYA FIRMA, APELECCIÓN
DOCUMENTO DE SEÑEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

TRADUCCION OFICIAL No. 10483

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Ariaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores

Jordi Torno I Blasco
domiciliado en Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach, Alemania
Ciudadano de España
Carsten Blettner
domiciliado en An der Mittagsweide 59, 67085 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Alemania
Bernd Müller
domiciliado en Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal, Alemania
Ciudadano de Alemania
Markus Gewehr
domiciliado en Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Alemania
Ciudadano de Alemania
Wassilios Grammenos
domiciliado en Borsigstr. 5, 67053 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Grecia
Thomas Grote
domiciliado en Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Andreas Gypser
B 4 4, 68159 Mannheim, Alemania,
domiciliado en Ciudadano de Alemania
Joachim Rheinheimer
domiciliado en Merziger Str. 24, 67063 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Alemania
Peter Schäfer
domiciliado en Römerstr. 1, 67308 Ottersheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Frank Schieweck
domiciliado en Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Anja Schwögl
domiciliada en Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim, Alemania
Ciudadana de Alemania
Eberhard Ammermann
domiciliado en Von -Gagem-Str. 2, 64646 Heppenheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Siegfried Strathmann
domiciliado en Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof, Alemania
Ciudadano de Alemania

LUZ ARIAGA DE HERBER
TRADUCTORA Y INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

23
f

Gisela Lorenz
domiciliada en Erlenweg 13, 67434 Neustadt, Alemania
Ciudadana de Alemania
Reinhard Stierl
domiciliado en Ginsterstr. 17, 67112 Mutterstadt, Alemania
Ciudadano de Alemania

declaran bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la invención **TRIAZOLOPIRIMIDINAS FUNGICIDAS, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCION Y SU USO PARA COMBATIR HONGOS NOCIVOS, ASI COMO PRODUCTOS QUE LAS CONTIENEN** y ceden sin limitación a la sociedad **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Dado y firmado el 17 de febrero de 2003. Hay una firma ilegible de la señora Lorenz.

Autenticación notarial en inglés (INDIVIDUO) de la firma antecedente por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 17 de febrero de 2003.

Autenticación notarial en inglés de las catorce firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 17 de febrero de 2003, bajo el No. 403/2003. Fdo.: firma ilegible, (Hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer

3. Actuando en calidad de notario público

4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer, notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)

6. el 3 de marzo de 2003

7. por el Presidente del Tribunal Regional

LUZ ARRIAGA, DE LA ROSA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga
Resolución No. 500 Minjusticia

8. bajo el No. 91 Eb - 257 262/03 ✓

9. Sello

(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma

Fdo.: firma ilegible

(Christian Koneke)

Juez del Tribunal Regional

Costas:

Derechos 12,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 24 de noviembre de 2004

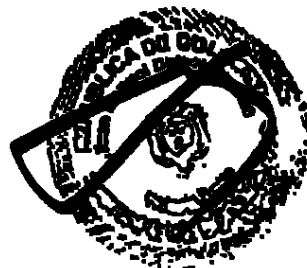
C. 3548

LUZ ARRIAGA DE HERSEX
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Hersex
Matrícula No. 809 Arriaga de Hersex

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
28 NOV 25 A 2:59
JCS
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
289361
Luz Amaga
CUYA FIRMA APOBECE EN EL
DOCUMENTO QUE SE EMPESA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTANDER
EL VIZ. HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
Luz Amaga
CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL VIZ. EN ESTA NOTARIA
25 NOV 2004



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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093271 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07D 487/04,
A01N 43/90, C07C 69/612, 69/65, 69/738 # (C07D
487/04, 249:00, 239:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04498

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2003 (30.04.2003)

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 19 992.2 3. Mai 2002 (03.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft (DE/DE);
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder, und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I ELASCO,
Jordi (ES/DE); Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Landenbach
(DE). BLETTNER, Carsten (DE/DE); Richard-Wag-
ner-Str. 48, 68165 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd
(DE/DE); Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal (DE).
GEWIEHR, Markus (DE/DE); Goethestr. 21, 56288
Karlslon (DE). GRAMMENOS, Wastilis (GR/DE);
Barristr. 5, 67063 Ludwigshafen (DE). GROTE,

Thomas (DE/DE); Im Hochhausen 18, 67157 Weichen-
helm (DE). GYPFER, Andreas (DE/DE); B 4, 4, 68159
Mannheim (DE). RHEINHEIMER, Joachim (DE/DE);
Merriger Str. 24, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER,
Peter (DE/DE); Römerstr. 1, 67308 Ottersheim (DE).
SCHIEWECK, Frank (DE/DE); Lindenweg 4, 67258
Hessheim (DE). SCHWÖGLER, Anja (DE/DE);
Heinrich-Lenz-Str. 3, 68165 Mannheim (DE). AMMER-
MANN, Eberhard (DE/DE); Von-Gagarin-Str. 2, 64646
Heppenheim (DE). STRATEMANN, Siegfried (DE/DE);
Domersbergstr. 9, 67117 Limburgerhof (DE). LORENZ,
Gisela (DE/DE); Brühlweg 13, 67434 Neustadt (DE).
STIERL, Reinhard (DE/DE); Jahnstr. 8, 67251 Fehn-
heim (DE).

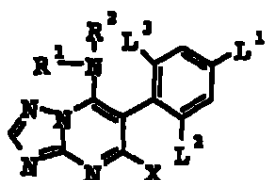
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: FUNGICIDAL TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, USE THEREOF FOR
CONTROLLING HARMFUL FUNGI, AND AGENTS CONTAINING SAID FUNGICIDAL TRIAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(I)

(57) Abstract: Disclosed are a method for producing fungicidal triazolopyrimidine com-
pounds, agents containing said compounds, and the use thereof for controlling harmful
fungi. Also disclosed are triazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents have
the following meaning: L¹ represents alkyl; L² represents halogen; L³ represents hydrogen
or halogen; X represents halogen, cyano, alkyl, alkoxy, or haloalkoxy; R¹, R² represent hy-
drogen, alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, alkaryl, haloalkaryl, alkaryl, or cycloalkaryl, phenyl,
naphthyl, or a five-unit to ten-unit saturated, partially unsaturated, or aromatic heterocycle

containing one to four heteroatoms from the group O, N, or S. R¹ and R² can also form a five-unit or six-unit ring along with the
nitrogen atom to which they are linked. Said ring can be interrupted and/or substituted by an atom from the group O, N, and S while
R¹ and/or R² can be substituted according to the description. The invention also relates to methods and intermediate products for
producing said compounds, agents containing said compounds, and the use thereof for controlling harmful fungi.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Be-
kämpfung von Schadpilzen. Triazolopyrimidine der Formel (I), in die Substituenten folgende Bedeutung haben: L¹ Alkyl; L² Halo-
gen; L³ Wasserstoff oder Halogen; X Halogen, Cyano, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl,
Cycloalkyl, Alkaryl, Alkadienyl, Alkaryl oder Cycloalkaryl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell
ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S. R¹ und R² können
auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom
aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder substituiert sein; wobei R¹ und/oder R² gemäss der Beschreibung substituiert
sein können; Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung
zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 03/093271 A1



(84) Bestimmungskontanten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

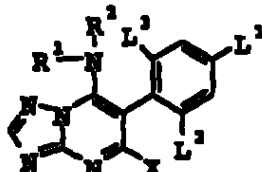
Pfungizide Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹ C₁-C₄-Alkyl;

20 L² Halogen;

L³ Wasserstoff oder Halogen;

25 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy;

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkinyl oder C₄-C₁₀-Alkyl, welches kein Chiralitätszentrum aufweist, oder C₃-C₈-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

45 wobei R¹ und/oder R² durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

2

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocycliloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryl, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen.

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind einzelne 6-(4-Alkylphenyl)-
 triazolopyrimidine bekannt. In WO-A 98/46608 werden 5-Chlortria-
 zolopyrimidine mit 7-Halogenalkylaminogruppen offenbart, dabei
 werden entsprechende 6-(4-Alkylphenyl)-triazolopyrimidine gene-
 5 risch umfasst. Die in den genannten Schriften beschriebenen Ver-
 bindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

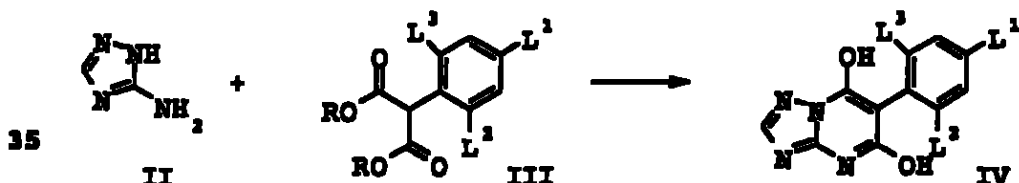
Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.
 Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu-
 10 grunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbrei-
 terten Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden.
 Desweiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Her-
 15 stellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung
 von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den
 oben genannten Schriften in der Substitution der 6-(4-Alkylphe-
 20 nyl)gruppe, die zusätzlich in 2-Stellung ein Halogenatom trägt.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten
 Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen
 erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von
 5-Aminotriazol der Formel II mit entsprechend substituierten Phe-
 nylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für
 C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, darge-
 30 stellt.



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C
 bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in ei-
 40 nem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base
 [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den
 aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingun-
 gen.

45 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe,
 aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol,

4

halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, 5 N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall- 10 limetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, 15 außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre amine wie 20 Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin.

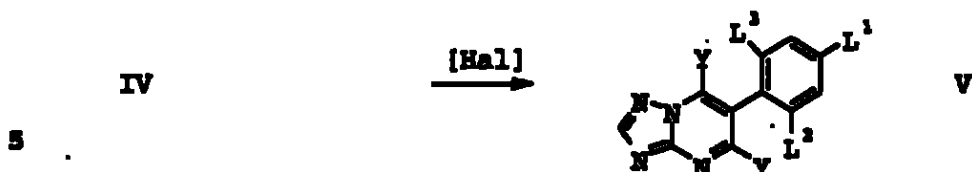
Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden. 25

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuß bezogen auf das Tri- 30 azol einzusetzen.

Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 35 1981; EP-A 10 02 788].

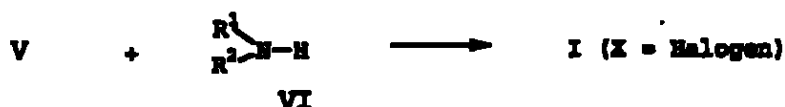
Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt. Als Halogenierungsmittel wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie 40 Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.

5



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

10 Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,



15

in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

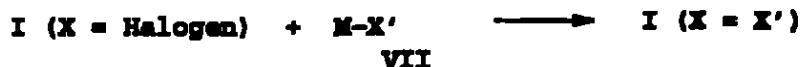
Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

25

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

30

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



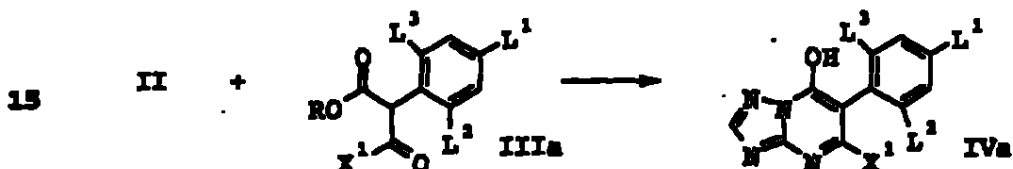
45

6

Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

5 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

10 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

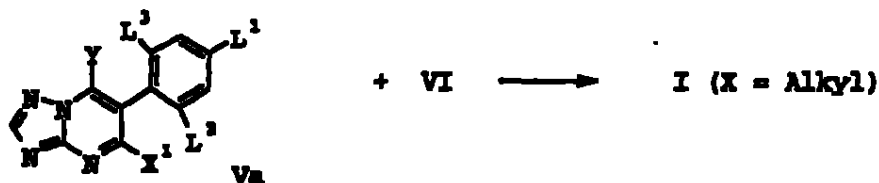


Ausgehend von den Diketonen IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IVa erhalten. Durch Verwendung
 20 der leicht zugänglichen 2-Phenylacetatessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

25

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphorylbromid, Phosphorylchlorid,
 30 Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

35



40

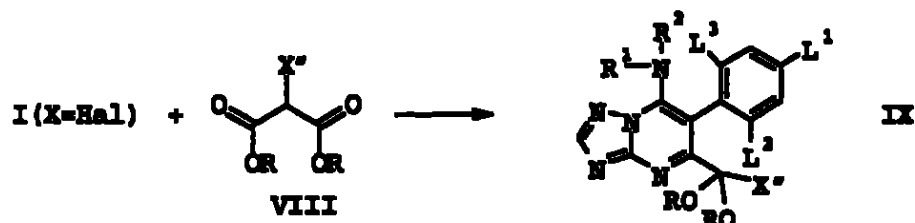
Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können
 45 alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt

7

werden. In Formel VIII bedeuten X' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].

5



10



15 Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

20 Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder
25 teilweise erfolgen.

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

30

Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petroether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und
35 wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und
40 tert.-Butylmethylether, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.
45 den.

8

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogen-1,2,4-triazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



10

In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

Sofern R¹ oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen beinhalten ist für optisch aktive Amine der Formel VI die (S)-Konfiguration bevorzugt.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf dem voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomergemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder in zu bekämpfenden Schadpflanz erfolgen.

45

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

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methyl-butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethyl-butyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethyl-propyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, 25 Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

30

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 35 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-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, 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, 45 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, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,

10

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, 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
10 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkadienyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen in beliebiger Position;

15

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 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, 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-3-butinyl, 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-1-methyl-2-propinyl;

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

45

11

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B.

C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

5

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3

CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

10 **fünf- bis nehmigliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:**

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei

Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder

15 ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranlyl, 3-Tetrahydrofuranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,

20 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl,

2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl,

2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl,

25 2-Tetrahydropyranlyl, 4-Tetrahydropyranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und

2-Piperazinyl;

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoff-

30 atome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei

Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ring-

glieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl,

35 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und

1,3,4-Triazol-2-yl;

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis

40 vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoff-

atome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Py-

ridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyri-

midinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

45

12

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O.

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Racemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

15

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L¹, L², L³, R¹, R² und X der Formel I.

20 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

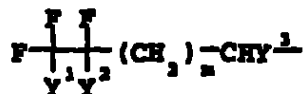
25 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus steht.

30

Darüber hinaus sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ C₂-C₁₀-Alkanyl bedeutet.

35 Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht



B

40 worin

- Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
 Y² Wasserstoff oder Fluor, oder
 Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
 45 n ist 0 oder 1; und
 Y³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

13

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

5 Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichmaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

10

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind die (S)-Isomere bevorzugt.

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylkette verbunden sein können.

Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinring bilden, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl bedeutet.

Gleichmaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ Halogen bedeutet.

35 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

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

45

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

16

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

17

Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A 5 entspricht

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für 10 eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von 15 R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, 20 L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl, 25 L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl, 30 L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 31

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl, 35 L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 32

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

No.	R ¹	R ²
A-1	H	H
5 A-2	CH ₂ CH ₃	H
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CF ₃	H
10 A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-8	CH ₂ CCl ₃	H
A-9	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
15 A-10	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
20 A-15	CH(CH ₃) ₂	H
A-16	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-17	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-18	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
25 A-19	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-22	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
30 A-23	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-24	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-25	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-26	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
35 A-28	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-29	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-31	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
40 A-32	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-34	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-35	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
45 A-36	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-37	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-38	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃

19

No.	R ¹	R ²
A-39	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-40	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
5 A-41	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-43	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-44	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
10 A-45	cyclopentyl	H
A-46	cyclopentyl	CH ₃
A-47	cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-48	Cyclohexyl	H
A-49	Cyclohexyl	CH ₃
15 A-50	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-51	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-52	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-53	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
20 A-54	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-55	-(CH ₂) ₂ CHFCH ₂ -	
A-56	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-57	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
25 A-58	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-59	-(CH ₂) ₅ -	
A-60	-(CH ₂) ₄ -	
A-61	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-62	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
30 A-63	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der 35 Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 40 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

45 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

20

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- 5 • *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- 10 • *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora helipotrichoides* an Weizen und Gerste,
- 15 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- 20 • *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pasclomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

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

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

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

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

21

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 5 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

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

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 15 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs-
20 lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, 25 Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren so-
35 wie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxy-
40 liertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-polyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sor-
45 bitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

22

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, 5 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. 10 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen 15 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, 20 wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, 25 Baumrinden-, Holz- und Muschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. 30 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 35 I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 40 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit 45 guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

23

- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isocetylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isocetylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

24

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

10

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

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

45

25

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

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylenbis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimido-phosphomothioat, 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-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonyl-amino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethyldithiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-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-Methylfuran-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, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-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-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, 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,

26

- 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-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
- 5 (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 10 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyl-oxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-{2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl]-phenyl}-3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-(2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminocoxymethyl]-phenyl)-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}phenyl)-N-methoxy-carbammat,
 - Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
 - Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
 - sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
- 30 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, 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)-alanin-methylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
- 40 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid,
- 45

27

3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

Synthesebeispiele

5

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit 10 physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von Diethyl-(2-fluor-4-methylphenyl)-malonat

15 0,49 mol Diethylmalonat wurden innerhalb 2 Std. bei 60°C einer Mischung von 0,51 mol NaH und 140 ml 1,4-Dioxan zugestzt. Die Mischung wurde etwa 10 min bei 60°C gerührt, dann wurden 0,05 mol Cu(I)Br zugesetzt. Nach 15 min wurde eine Mischung von 0,25 mol 4-Brom-3-fluortolol und 10 ml 1,4-Dioxan zugegeben. Die Reakti-
20 onsmischung wurde etwa 15 Std. auf 100°C erhitzt, dann auf 15°C abgekühlt. Nach Ansäuern mit 35 ml 12N HCl bei 15 bis 20°C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde extrahiert, die organischen Phasen nach Trennung getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 40 g der Titelverbindung.

25

Beispiel 2: Herstellung von 5,7-Dihydroxy-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 14 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 0,17 mol Malonat
30 aus Bsp. 1 und 50 ml Tributylamin wurde für 6 Std. auf 180°C erhitzt, dann auf 70°C abgekühlt. Nach Zusatz einer Lösung von 21 g NaOH in 200 ml Wasser wurden weiter 30 min gerührt, dann die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Aus der wässrigen Phase wurde durch Ansäuern mit
35 konz. HCl das Produkt ausgefällt. Nach Trocknung des abfiltrierten Niederschlages erhielt man 39 g der Titelverbindung.

Beispiel 3: Herstellung von 5,7-Dichlor-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

40

Eine Mischung von 30 g der Verbindung aus Bsp. 2 und 50 ml POCl₃ wurde 8 Std. refluxiert, dabei destillierte ein Teil des POCl₃ ab. Der Rückstand wurde in eine Mischung von CH₂Cl₂ und Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt, dann getrocknet und vom Lö-
45 sungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man 26 g der Titelverbindung vom Fp. 152°C.

28

Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-isopropylamino-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-2]

Eine Lösung von 1,5 mmol Isopropylamin und 1,5 mmol Triethylamin
5 in 10 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren zu einer Lösung von 1,5 mmol
der Verbindung aus Bsp. 3 in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die Reaktions-
mischung wurde 16 Std. bei 20 bis 25°C gerührt, dann mit verd. HCl
gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und
vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach
10 Chromatographie an Kieselgel 420 mg der Titelverbindung vom Fp.
121°C.

Beispiel 5: Herstellung von 5-Cyano-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

15 Eine Mischung von 0,1 mol der Verbindung I-3 und 0,25 mol
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ in 750 ml Dimethylformamid (DMF) wurde bei 20 - 25°C
etwa 16 Std. gerührt. Nach Versetzen mit Wasser und Methyl-
tert.-Butylether (MTBE) wurde die organische Phase abgetrennt,
20 mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit.
Nach Chromatographie an Kieselgel erhielt man aus dem Rückstand
6,23 g der Titelverbindung.

$^1\text{H-NMR}$: 8,5 (s); 7,3 (t); 7,2 (d); 7,05 (d); 3,95 (d); 3,65 (d);
25 2,8 (t); 2,8 (t); 2,5 (s); 1,6 (m); 1,5 (m); 1,3 (m); 1,0 (d).

Beispiel 6: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

30 Eine 30 Gew.-tige Lösung von 71,5 mmol NaOCH_3 wurde mit einer Lö-
sung von 65 mmol der Verbindung I-3 in 400 ml wasserfr. Methanol
versetzt. Nach etwa 16 Std. Rühren bei 20 - 25°C wurde Methanol
abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die organi-
sche Phase wurde mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Lö-
35 sungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden nach Chromatogra-
phie an Kieselgel 3,98 g der Titelverbindung vom Fp. 201°C erhal-
ten.

Beispiel 7: Herstellung von 5-Methyl-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 20 ml Diethylmalonat und 0,27 g (5,65 mmol) ei-
ner 50 Gew.-tigen Dispersion von NaH in Mineralöl in 50 ml Aceto-
nitril wurde bei 20 - 25°C etwa zwei Std. gerührt. 4,71 mmol der
45 Verbindung I-3 wurden zugesetzt, dann wurde die Mischung etwa
20 Std. bei 60°C gerührt. 50 ml wässr. NH_4Cl -Lösung wurden zuge-
setzt, dann wurde mit verd. HCl-Lösung angesäuert. Nach Extrak-

29

tion mit MTBE und Phasentrennung wurden die organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Eluat wurde in konz. HCl-Lösung aufgenommen und 24 Std. bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit wässr. NaOH-Lösung auf pH 5 eingestellt. Nach Extraktion mit MTBE und Phasentrennung wurden die organischen Phasen getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,72 g der Titelverbindung.

10

¹H-NMR: 8,3 (s); 7,05 (m); 3,75 (d); 3,45 (d); 2,7 (t); 2,7 (t); 2,5 (s); 2,35 (s); 1,6 (m); 1,5 (m); 1,3 (m); 0,9 (d).

15

20

25

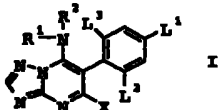
30

35

40

45

Tabelle I Verbindungen der Formel I



Nr	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	phys Daten (T _p [°C])
I-1	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	105
I-2	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	F	H	Cl	121
I-3	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	151
I-4	Cyclopentyl	H	CH ₃	F	H	Cl	145
I-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	127
I-6	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	97
I-7	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	188
I-8	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 147 B) 139
I-9	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155 B) 154
I-10	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155, B) 154
I-11	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	127
I-12	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	187
I-13	CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	124
I-14	H	H	CH ₃	F	H	Cl	247
I-15	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	F	H	CN	(s Bsp 5)
I-16	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	F	H	OCH ₃	(s Bsp 6)

Nr	R ¹	R ²	Z ¹	Z ²	Z ³	X	phys. Daten (mp [°C])
I-17	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CH ₃	(s. Bsp. 7)
I-18	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	F	Cl	123
I-19	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	F	Cl	140
I-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	154
I-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-22	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-23	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	168

Im Fall von chiralen R¹-Gruppen können aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe existieren zwei Diastereomeren A) und B) die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I
5 ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden 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
10 auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate, verursacht durch *Alternaria solani*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässrigen Suspension, die aus einer
20 Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Bicinalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden
25 die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

30

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1 bis I-4, I-8A, I-8B, I-11 und I-17 der Tabelle I behandelten Pflanzen nicht über 3 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

35

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte
40 "Igri" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora* [syn. *Drechslera*] *teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit

33

aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-2 bis I-4, I-8B und I-11 der Tabelle I behandelten Pflanzen keinen bis maximal 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 3 - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand
10 verursacht durch *Pyricularia oryzae*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 15 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inoculiert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das 20 Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1, I-3, I-4, I-8A, I-8B, I-11 und I-17 der Tabelle I behandelten Pflanzen nicht über 15 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen 25 zu 80 % befallen waren.

30

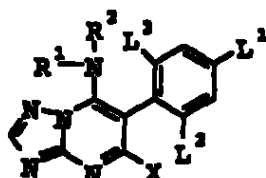
35

40

45

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel I



I

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹ C₁-C₄-Alkyl;

L² Halogen;

L³ Wasserstoff oder Halogen;

X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkinyl oder C₄-C₁₀-Alkyl, welches kein Chiralitätszentrum aufweist, oder C₃-C₈-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkyl-

35

amino, Di-C₁-C₈-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₃-C₈-Alkinyloxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocycliloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₈-alkoxy, Aryl-C₁-C₈-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

40

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkinyl oder C₃-C₈-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter

45

36

oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C_1 - C_4 -Alkylenkette verbunden sein können;

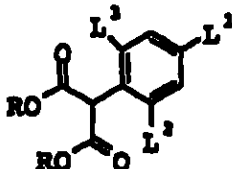
wobei R^1 und/oder R^2 durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R^3 substituiert sein kann.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in der X für Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy steht durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II



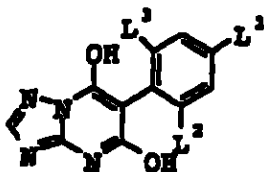
II

mit Phenylmalonaten der Formel III,



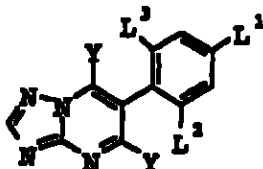
III

in der R für C_1 - C_6 -Alkyl steht, zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV



IV

und Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,



V

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI,

37



VI

- 5 in der R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, zu 5-Halogen-7-aminotriazolopyrimidinen der Formel I, in der X für Halogen steht, und, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_2 -Halogenalkoxy bedeutet, Umsetzung mit Verbindungen der Formel VII,

10

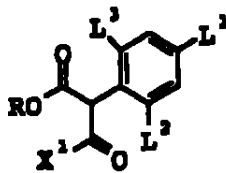
M-X'

VII

- 15 die, je nach Bedeutung der einzuführenden Gruppe X', ein anorganisches Cyanid, Alkoxylat oder Halogenalkoxylat darstellt und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkali- metall- oder Erdalkalimetallkation steht.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C_1-C_4 -Alkyl steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II gemäß Anspruch 3 mit Dicarboxylverbindungen der Formel IIIa,

20

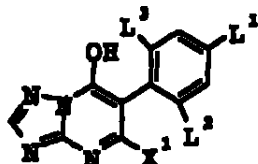


IIIa

25

in der R und X^1 für C_1-C_4 -Alkyl stehen zu Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IVa

30

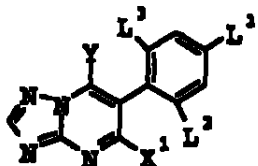


IVa

35

und Halogenierung zu Verbindungen der Formel V,

40



Va

- 45 in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 3 zu Triazolopyrimidinen der Formel I, in der X für C_1-C_4 -Alkyl steht.

38

5. Verbindungen der Formeln III, IIIa, IV und IVa gemäß Ansprüchen 3 und 4.
6. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend
5 einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.
10
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit
15 einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/EP 03/04498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C69/612 C07C69/65 C07C69/738
//(C07D487/04,249:00,239:00)

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 C07D A01N C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14 November 1996 (1996-11-14) Beispiel XXXV-2, Seite 163	5
X	WO 01 17972 A (SYNGENTA) 15 March 2001 (2001-03-15) page 69, line 13	5
A	FR 2 765 875 A (AMERICAN CYANAMID CO) 15 January 1999 (1999-01-15) claims 1,10	1,6
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) claim 1	1,6
	-/-	

☒ 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 claim or other special reason (as specified)
- *O* document relating 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

22/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 6016 Patenthaus 2,
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 03/04498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 355 261 A (AMERICAN CYANAMID CO) 18 April 2001 (2001-04-18) claims 1,8	1,6

26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. of Application No

PCT/EP 03/04498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9635664	A	14-11-1996	DE 19545467 A1 14-11-1996
			AU 5762696 A 29-11-1996
			BR 9608229 A 29-12-1998
			CA 2220440 A1 14-11-1996
			DE 59609921 D1 09-01-2003
			WO 9635664 A1 14-11-1996
			EP 0825982 A1 04-03-1998
			ES 2184858 T3 16-04-2003
			JP 11505220 T 18-05-1999
			US 6380246 B1 30-04-2002
			US 6316486 B1 13-11-2001
			ZA 9603633 A 25-11-1996
WO 0117972	A	15-03-2001	AU 7650300 A 10-04-2001
			CA 2382435 A1 15-03-2001
			WO 0117972 A2 15-03-2001
			EP 1210333 A2 05-06-2002
			HU 0202573 A2 28-11-2002
FR 2765875	A	15-01-1999	FR 2765875 A1 15-01-1999
			JP 11035581 A 09-02-1999
US 5593996	A	14-01-1997	AT 159256 T 15-11-1997
			AT 192154 T 15-05-2000
			AU 667204 B2 14-03-1996
			AU 3043592 A 01-07-1993
			BR 9205172 A 06-07-1993
			CA 2086404 A1 01-07-1993
			CN 1075144 A ,B 11-08-1993
			CN 1141119 A ,B 29-01-1997
			DE 69222746 D1 20-11-1997
			DE 69222746 T2 12-02-1998
			DE 69230977 D1 31-05-2000
			DE 69230977 T2 09-11-2000
			DK 550113 T3 09-02-1998
			DK 782997 T3 07-08-2000
			EP 0550113 A2 07-07-1993
			EP 0782997 A2 09-07-1997
			ES 2108727 T3 01-01-1998
			ES 2147411 T3 01-09-2000
			GR 3025920 T3 30-04-1998
			GR 3033916 T3 30-11-2000
			HK 1010105 A1 23-06-2000
			HU 63305 A2 30-08-1993
			IL 104244 A 13-07-1997
			JP 3347170 B2 20-11-2002
			JP 5271234 A 19-10-1993
			NZ 245581 A 26-07-1995
			PL 297160 A1 06-09-1993
			PL 171579 B1 30-05-1997
			PT 782997 T 29-09-2000
			RU 2089552 C1 10-09-1997
			SG 47563 A1 17-04-1998
			ZA 9210043 A 28-07-1993
GB 2355261	A	18-04-2001	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ink. oder Alternativen
PCT/EP 03/04498

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS IPK 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C69/612 C07C69/65 C07C69/738 /(C07D487/04,249:00,239:00)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mischsprütmittel (Rezeptionsystem und Klassifikationsynthese) IPK 7 C07D A01N C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mischsprütmittel gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, MPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14. November 1996 (1996-11-14) Beispiel XXXV-2, Seite 163	5
X	WO 01 17972 A (SYNGENTA) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 69, Zeile 13	5
A	FR 2 765 875 A (AMERICAN CYANAMID CO) 15. Januar 1999 (1999-01-15) Ansprüche 1,10	1,6
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Anspruch 1	1,6
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentanträge		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist "E" dieses Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zurechnen 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 angegeben) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausübung 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 für zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer 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 13. August 2003		Abschlusssdatum des internationalen Recherchenberichts 22/08/2003
Name und Postenbezeichnung der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 1600, 1115 ZD Amsterdam Tel. (+31-70) 340-8000, Tx. 31 691 epo nl, Fax (+31-70) 340-8018		Bevollmächtigter Beauftragter Alfaro Faus, I

47

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In des Aktenzeichens
PCT/EP 03/04498

C.(Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGEZEICHNETE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich mit Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	GB 2 355 261 A (AMERICAN CYANAMID CO) 18. April 2001 (2001-04-18) Ansprüche 1,8	1,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ist das Abkürzungszeichen

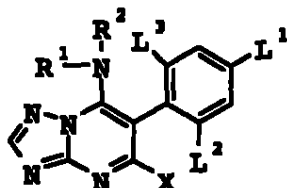
PCT/EP 03/04498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A1	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		BR 9608229 A	29-12-1998
		CA 2220440 A1	14-11-1996
		DE 59609921 D1	09-01-2003
		WO 9635664 A1	14-11-1996
		EP 0825982 A1	04-03-1998
		ES 2184858 T3	16-04-2003
		JP 11505220 T	18-05-1999
		US 6380246 B1	30-04-2002
		US 6316486 B1	13-11-2001
		ZA 9603633 A	25-11-1996
WO 0117972 A	15-03-2001	AU 7650300 A	10-04-2001
		CA 2382435 A1	15-03-2001
		WO 0117972 A2	15-03-2001
		EP 1210333 A2	05-06-2002
		HU 0202573 A2	28-11-2002
FR 2765875 A	15-01-1999	FR 2765875 A1	15-01-1999
		JP 11035581 A	09-02-1999
US 5593996 A	14-01-1997	AT 159256 T	15-11-1997
		AT 192154 T	15-05-2000
		AU 667204 B2	14-03-1996
		AU 3043592 A	01-07-1993
		BR 9205172 A	06-07-1993
		CA 2086404 A1	01-07-1993
		CN 1075144 A ,B	11-08-1993
		CN 1141119 A ,B	29-01-1997
		DE 69222746 D1	20-11-1997
		DE 69222746 T2	12-02-1998
		DE 69230977 D1	31-05-2000
		DE 69230977 T2	09-11-2000
		DK 550113 T3	09-02-1998
		DK 782997 T3	07-08-2000
		EP 0550113 A2	07-07-1993
		EP 0782997 A2	09-07-1997
		ES 2108727 T3	01-01-1998
		ES 2147411 T3	01-09-2000
		GR 3025920 T3	30-04-1998
		GR 3033916 T3	30-11-2000
		HK 1010105 A1	23-06-2000
		HU 63305 A2	30-08-1993
		IL 104244 A	13-07-1997
		JP 3347170 B2	20-11-2002
		JP 5271234 A	19-10-1993
		NZ 245581 A	26-07-1995
		PL 297160 A1	06-09-1993
		PL 171579 B1	30-05-1997
		PT 782997 T	29-09-2000
		RU 2089552 C1	10-09-1997
		SG 47563 A1	17-04-1998
		ZA 9210043 A	28-07-1993
GB 2355261 A	18-04-2001	KEINE	

Fungicidal triazolopyrimidines, their preparation and their use in the control of harmful fungi, and compositions comprising them

5 The present invention relates to triazolopyrimidines of the formula I,

10



I

in which the substituents have the following meanings:

15 L¹ is C₁-C₄-alkyl;

L² is halogen;

L³ is hydrogen or halogen;

20

X is halogen, cyano, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-haloalkoxy;

25 R¹, R² are, independently of one another, hydrogen, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₁₀-haloalkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₂-C₁₀-alkenyl, C₄-C₁₀-alkadienyl, C₂-C₁₀-alkynyl or C₄-C₁₀-alkyl, which has no center of chirality, or C₃-C₆-cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five- to
30 ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

35 R¹ and R² can also, together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five- or six-membered ring which can be interrupted by an atom from the group consisting of O, N and S and/or can carry one or more substituents from the group consisting of halogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl and oxy-C₁-C₃-alkylenoxy or in
40 which an N and a neighboring C atom can be connected via a C₁-C₄-alkylene chain;

wherein R¹ and/or R² can be substituted by one to three identical or different groups R^a:

45 R^a is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkylcarbonyl, C₃-C₆-cycloalkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-haloalkoxy, C₁-C₆-alkoxycarbonyl,

~~2/8~~
49

2

5 C₁-C₆-alkylthio, C₁-C₆-alkylamino, di(C₁-C₆-alkyl)amino, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkenyloxy, C₃-C₆-alkynyloxy, C₃-C₆-cycloalkyl, phenyl, naphthyl or a five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

10 wherein these aliphatic, alicyclic or aromatic groups, for their part, can be partially or completely halogenated or can carry one to three groups R^b:

15 R^b is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, alkyl, haloalkyl, alkenyl, alkenyloxy, alkynyloxy, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino, formyl, alkylcarbonyl, alkylsulfonyl, alkylsulfoxyl, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkylaminocarbonyl, dialkylaminocarbonyl, alkylaminothiocarbonyl or
20 dialkylaminothiocarbonyl, wherein the alkyl groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms and the alkenyl or alkynyl groups mentioned in these radicals contain 2 to 8 carbon atoms;

25 and/or one to three of the following radicals:

30 cycloalkyl, cycloalkoxy, heterocyclyl or heterocyclyloxy, wherein the cyclic systems contain 3 to 10 ring members; aryl, aryloxy, arylthio, aryl-C₁-C₆-alkoxy, aryl-C₁-C₆-alkyl, hetaryl, hetaryloxy or hetarylthio, wherein the aryl radicals preferably contain 6 to 10 ring members and the hetaryl radicals contain 5 or 6 ring members, wherein the cyclic systems can be
35 partially or completely halogenated or can be substituted by alkyl or haloalkyl groups.

The invention relates in addition to processes for and intermediates in the preparation of these compounds, compositions
40 comprising them and their use in the control of harmful fungi.

Individual 6-(4-alkylphenyl)triazolopyrimidines are known from EP-A 71 792 and EP-A 550 113. WO-A 98/46608 discloses 5-chlorotriazolopyrimidines with 7-haloalkylamino groups, in the
45 course of which generically including corresponding 6-(4-alkylphenyl)triazolopyrimidines. The compounds described in

3

the documents mentioned are known for the control of harmful fungi.

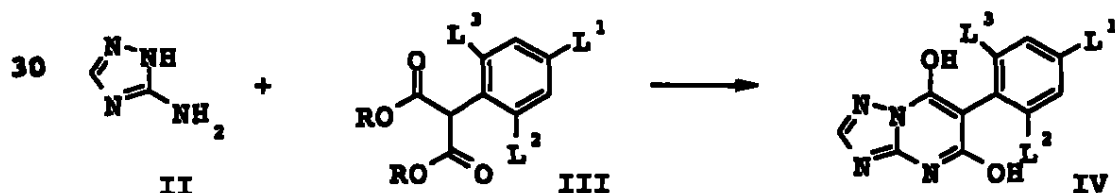
However, in many cases, their action is unsatisfactory. It is an object of the present invention, taking this as its starting point, to provide compounds with an improved action and/or a broadened spectrum of activity.

We have found that this object is achieved with the compounds defined at the start. Processes for and intermediates in their preparation, compositions comprising them and processes for the control of harmful fungi through the use of the compounds I have also been found.

The compounds of the formula I are distinguished from those from the abovementioned documents in the substitution of the 6-(4-alkylphenyl) group, which additionally carries a halogen atom in the 2-position.

The compounds of the formula I have, in comparison with the known compounds, an increased activity against harmful fungi.

The compounds according to the invention can be obtained in various ways. They are advantageously prepared by reaction of 5-amino-1,2,4-triazole of the formula II with appropriately substituted phenylmalonates of the formula III in which R is alkyl, preferably C₁-C₆-alkyl, in particular methyl or ethyl.



This reaction is usually carried out at temperatures of 80°C to 250°C, preferably 120°C to 180°C, without solvent or in an inert organic solvent, in the presence of a base [cf. EP-A 770 615] or in the presence of acetic acid under the conditions known from Adv. Het. Chem., Vol. 57, pp. 81 ff. (1993).

40

Suitable solvents are aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, such as toluene or o-, m- and p-xylene, halogenated hydrocarbons, ethers, nitriles, ketones, alcohols, N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide and dimethylacetamide. In a particularly preferred way, the reaction is carried out without solvent or in chlorobenzene, xylene,

dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone. Mixtures of the solvents mentioned can also be used.

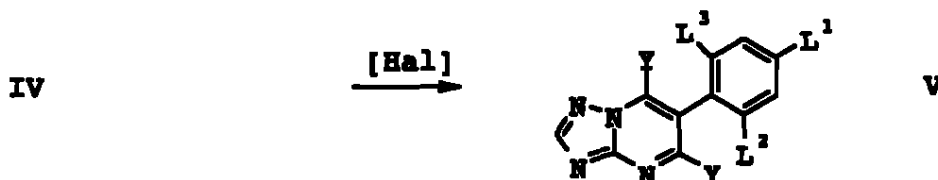
Suitable bases are generally inorganic compounds, such as alkali metal and alkaline earth metal hydroxides, alkali metal and alkaline earth metal oxides, alkali metal and alkaline earth metal hydrides, alkali metal amides, alkali metal and alkaline earth metal carbonates, alkali metal hydrogencarbonates, or organometallic compounds, in particular alkali metal alkyls, alkyl magnesium halides, and alkali metal and alkaline earth metal alkoxides and magnesium dimethoxide, as well as organic bases, e.g. tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine, triisopropylethylamine, tributylamine, N-methylpiperidine and N-methylmorpholine, pyridine, substituted pyridines, such as collidine, lutidine and 4-dimethylaminopyridine, and bicyclic amines. Tertiary amines, such as triisopropylethylamine, tributylamine, N-methylmorpholine or N-methylpiperidine, are especially preferred.

The bases are generally used in catalytic amounts. However, they can also be used in equimolar amounts, in excess or possibly as solvent.

The starting materials are generally reacted with one another in equimolar amounts. It can be advantageous to the yield to use the base and the malonate III in an excess with respect to the triazole.

Phenylmalonates of the formula III are advantageously obtained from the reaction of suitably substituted bromobenzenes with dialkyl malonates under Cu(I) catalysis [cf. Chemistry Letters, pp. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

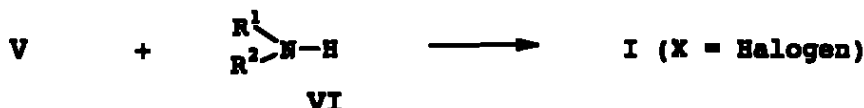
The dihydroxytriazolopyrimidines of the formula IV are converted to the dihalopyrimidines of the formula V under the conditions known from WO-A 94/20501. A chlorinating agent or a brominating agent; such as phosphorus oxybromide or phosphorus oxychloride, optionally in the presence of a solvent, is advantageously used as halogenating agent.



5

This reaction is usually carried out at 0°C to 150°C, preferably at 80°C to 125°C [cf. EP-A 770 615].

Dihalopyrimidines of the formula V are further reacted with 5 amines of the formula VI,



10

in which R¹ and R² are defined as in formula I, to give compounds of the formula I in which X is halogen.

This reaction is advantageously carried out at 0°C to 70°C, preferably 10°C to 35°C, preferably in the presence of an inert solvent, such as ethers, e.g. dioxane, diethyl ether or, particularly, tetrahydrofuran, halogenated hydrocarbons, such as dichloromethane, and aromatic hydrocarbons, such as, for example, toluene [cf. WO-A 98/46608].

20

The use of a base, such as tertiary amines, for example triethylamine, or inorganic amines, such as calcium carbonate, is preferred; in addition, excess amine of the formula VI can be used as a base.

25

Compounds of the formula I in which X represents cyano, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₂-haloalkoxy can advantageously be obtained from the reaction of compounds I, in which X represents halogen, preferably chlorine, with compounds M-X' (formula VII). Compounds VII represent, depending on the meaning of the group X' to be introduced, an inorganic cyanide, an alkoxide or a haloalkoxide. The reaction is advantageously carried out in the presence of an inert solvent. The cation M in formula VII is of little importance; for practical reasons, ammonium, tetraalkylammonium, alkali metal or alkaline earth metal salts are usually preferred.



40

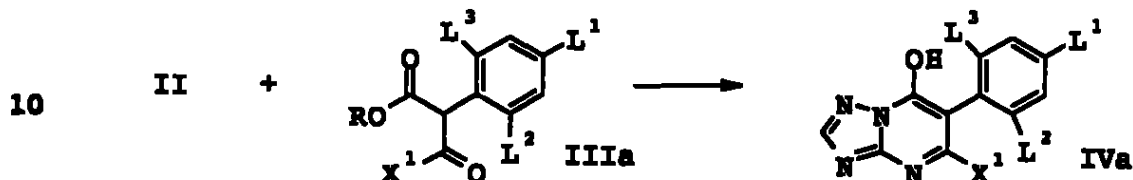
The reaction temperature usually lies between 0 and 120°C, preferably between 10 and 40°C [cf. J. Heterocycl. Chem., Vol. 12, pp. 861-863. (1975)].

45

6

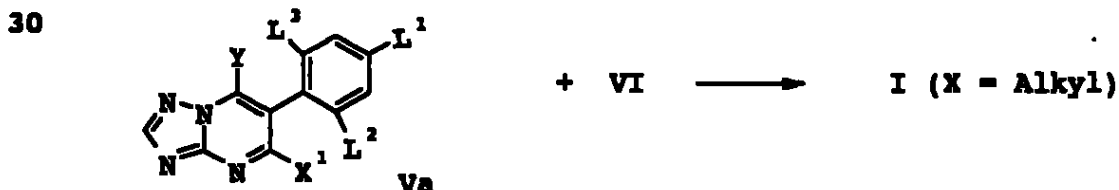
Suitable solvents include ethers, such as dioxane, diethyl ether and, preferably, tetrahydrofuran, halogenated hydrocarbons, such as dichloromethane, and aromatic hydrocarbons, such as toluene.

- 5 Compounds of the formula I in which X is C₁-C₄-alkyl can advantageously be obtained through the following synthetic route:



- The 5-alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidines IVa are obtained from the diketones IIIa. The 5-methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidines are obtained through the use of the readily accessible 2-phenylacetoacetic esters (IIIa with X¹=CH₃) [cf. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. The preparation of the starting compounds IIIa is advantageously carried out under the conditions described in EP-A 10 02 788.

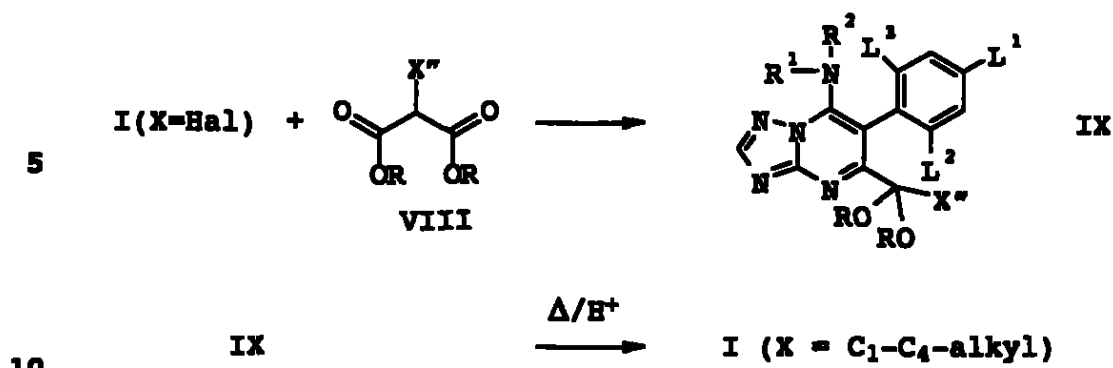
- 20 The 5-alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidines obtained in this way are reacted with halogenating agents to give the 7-halotriazolopyrimidines of the formula Va. Chlorinating or brominating agents, such as phosphorus oxybromide, phosphorus oxychloride, thionyl chloride, thionyl bromide or sulfuryl chloride, are preferably used. The reaction can be carried out in bulk or in the presence of a solvent. Usual reaction temperatures are from 0 to 150°C or, preferably, from 80 to 125°C.



- 35 The reaction of Va with amines VI is carried out under the conditions described further above.

- Compounds of the formula I in which X represents C₁-C₄-alkyl can alternatively also be prepared from compounds I in which X represents halogen, in particular chlorine, and malonates of the formula VIII. In formula VIII, X' represents hydrogen or C₁-C₃-alkyl and R represents C₁-C₄-alkyl. They are reacted to give compounds of the formula IX and are decarboxylated to give 45 compounds I [cf. US 5,994,360].

54



The malonates VIII are known in the literature [J. Am. Chem. Soc., Vol. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Vol. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Vol. 61, 1565 (1978)] or can be prepared according to the literature cited.

The subsequent saponification of the ester IX is carried out under generally standard conditions. Depending on the various structural components, the alkaline or the acidic saponification of the compounds IX may be advantageous. Under the conditions of the saponification of esters, the decarboxylation to give I may already take place, completely or partially.

The decarboxylation usually takes place at temperatures of 20°C to 25 180°C, preferably 50°C to 120°C, in an inert solvent, optionally in the presence of an acid.

Suitable acids are hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, formic acid, acetic acid and p-toluenesulfonic acid.

30 Suitable solvents are water, aliphatic hydrocarbons, such as pentane, hexane, cyclohexane and petroleum ether, aromatic hydrocarbons, such as toluene and o-, m- and p-xylene, halogenated hydrocarbons, such as methylene chloride, chloroform and chlorobenzene, ethers, such as diethyl ether, diisopropyl

35 ether, tert-butyl methyl ether, dioxane, anisole and tetrahydrofuran, nitriles, such as acetonitrile and propionitrile, ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone and tert-butyl methyl ketone, alcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol and

40 tert-butanol, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide and dimethylacetamide. In a particularly preferred way, the reaction is carried out in hydrochloric acid or acetic acid. Mixtures of the solvents mentioned can also be used.

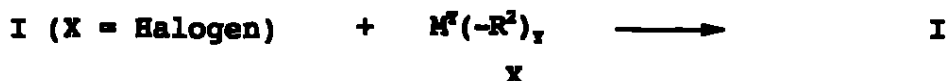
45 Compounds of the formula I in which X is C₁-C₄-alkyl can also be obtained by coupling of 5-halotriazolopyrimidines of the formula I in which X represents halogen with organometallic reagents of

65

8

the formula X. In an embodiment of this process, the reaction is carried out under transition metal catalysis, such as Ni or Pd catalysis.

5



In formula X, M is a metal ion with a valency of Y, such as, for example, B, Zn or Sn. This reaction can be carried out, for example, analogously to the following methods: J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1187 (1994), *ibid.*, 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Vol. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Vol. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun., 866 (1979); Tetrahedron Lett., Vol. 34, 8267 (1993); *ibid.*, Vol. 33, 413 (1992).

If R¹ or R² comprises haloalkyl or haloalkenyl groups, the (S)-configuration is preferred for optically active amines of the formula VI.

The reaction mixtures are worked up conventionally, e.g. by mixing with water, separating the phases and possibly chromatographic purification of the crude products. Some of the intermediates and final products are obtained in the form of colorless or slightly brownish viscous oils which, under reduced pressure and at moderately elevated temperature, are freed or purified from volatile constituents. If the intermediates and final products are obtained as solids, the purification can also take place by recrystallization or trituration.

If individual compounds I are not accessible by the methods described above, they can be prepared by derivatization of other compounds I.

35

If isomeric mixtures are obtained in the synthesis, a separation is, however, generally not absolutely necessary, since the individual isomers can sometimes be converted into one another during preparation for application or upon application (e.g., under the effect of light, acid or bases). Corresponding conversions can also take place after application, for example, in the treatment of plants, in the treated plant or in the harmful fungus to be controlled.

45

Collective terms were used in the definitions of the symbols given in the above formulae, which collective terms are generally representative of the following substituents:

5 halogen: fluorine, chlorine, bromine and iodine;

alkyl: saturated, straight-chain or branched hydrocarbon radicals with 1 to 4, 6, 8 or 10 carbon atoms, e.g. C₁-C₆-alkyl, such as methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 10 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 15 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl and 1-ethyl-2-methylpropyl;

20 haloalkyl: straight-chain or branched alkyl groups with 1 to 10 carbon atoms (as mentioned above), in which the hydrogen atoms in these groups can be partially or completely replaced by halogen atoms as mentioned above, e.g. C₁-C₂-haloalkyl, such as chloromethyl, bromomethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, 25 fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorofluoromethyl, dichlorofluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 1-chloroethyl, 1-bromoethyl, 1-fluoroethyl, 2-fluoroethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-chloro-2-fluoroethyl, 2-chloro-2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloro-2-fluoroethyl, 30 2,2,2-trichloroethyl, pentafluoroethyl or 1,1,1-trifluoroprop-2-yl;

alkenyl: unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radicals with 2 to 4, 6, 8 or 10 carbon atoms and a double bond 35 in any position, e.g. C₂-C₆-alkenyl, such as 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, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-methyl-1-butenyl, 2-methyl-1-butenyl, 40 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, 45 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,

10

- 4-methyl-2-pentenyl, 1-methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl, 3-methyl-3-pentenyl, 4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl, 2-methyl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl, 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl,
 5 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, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl,
 10 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 and 1-ethyl-2-methyl-2-propenyl;

15

alkadienyl: unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radicals with 4, 6, 8 or 10 carbon atoms and two double bonds in any position;

- 20 **haloalkenyl:** unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radicals with 2 to 10 carbon atoms and a double bond in any position (as mentioned above), in which the hydrogen atoms in these groups can be partially or completely replaced by halogen atoms as mentioned above, in particular fluorine, chlorine and
 25 bromine;

- alkynyl:** straight-chain or branched hydrocarbon groups with 2 to 4, 6, 8 or 10 carbon atoms and a triple bond in any position, e.g. C₂-C₆-alkynyl, such as ethynyl, 1-propynyl, 2-propynyl,
 30 1-butyne, 2-butyne, 3-butyne, 1-methyl-2-propynyl, 1-pentyne, 2-pentyne, 3-pentyne, 4-pentyne, 1-methyl-2-butyne, 1-methyl-3-butyne, 2-methyl-3-butyne, 3-methyl-1-butyne, 1,1-dimethyl-2-propynyl, 1-ethyl-2-propynyl, 1-hexynyl, 2-hexynyl, 3-hexynyl, 4-hexynyl, 5-hexynyl, 1-methyl-2-pentyne,
 35 1-methyl-3-pentyne, 1-methyl-4-pentyne, 2-methyl-3-pentyne, 2-methyl-4-pentyne, 3-methyl-1-pentyne, 3-methyl-4-pentyne, 4-methyl-1-pentyne, 4-methyl-2-pentyne, 1,1-dimethyl-2-butyne, 1,1-dimethyl-3-butyne, 1,2-dimethyl-3-butyne, 2,2-dimethyl-3-butyne, 3,3-dimethyl-1-butyne,
 40 1-ethyl-2-butyne, 1-ethyl-3-butyne, 2-ethyl-3-butyne and 1-ethyl-1-methyl-2-propynyl;

- haloalkynyl:** unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radicals with 2 to 8 carbon atoms and a triple bond in any
 45 position (as mentioned above), in which the hydrogen atoms in these groups can be partially or completely replaced by halogen

11

atoms as mentioned above, in particular fluorine, chlorine and bromine;

cycloalkyl: saturated mono- or bicyclic hydrocarbon groups with 3 to 6 or 8 carbon ring members, e.g. C₃-C₈-cycloalkyl, such as cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl;

oxyalkylenoxy: unbranched divalent chains formed from 1 to 3 CH₂ groups in which both valencies are bonded to the backbone via an oxygen atom, e.g. OCH₂O, OCH₂CH₂O and OCH₂CH₂CH₂O;

five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S:

- 5- or 6-membered heterocyclyl containing one to three nitrogen atoms and/or one oxygen or sulfur atom or one or two oxygen and/or sulfur atoms, e.g. 2-tetrahydrofuranyl, 3-tetrahydrofuranyl, 2-tetrahydrothienyl, 3-tetrahydrothienyl, 2-pyrrolidinyl, 3-pyrrolidinyl, 3-isoxazolidinyl, 4-isoxazolidinyl, 5-isoxazolidinyl, 3-isothiazolidinyl, 4-isothiazolidinyl, 5-isothiazolidinyl, 3-pyrazolidinyl, 4-pyrazolidinyl, 5-pyrazolidinyl, 2-oxazolidinyl, 4-oxazolidinyl, 5-oxazolidinyl, 2-thiazolidinyl, 4-thiazolidinyl, 5-thiazolidinyl, 2-imidazolidinyl, 4-imidazolidinyl, 2-pyrrolin-2-yl, 2-pyrrolin-3-yl, 3-pyrrolin-2-yl, 3-pyrrolin-3-yl, 2-piperidinyl, 3-piperidinyl, 4-piperidinyl, 1,3-dioxan-5-yl, 2-tetrahydropyranyl, 4-tetrahydropyranyl, 2-tetrahydrothienyl,
- 30 3-hexahydropyridazinyl, 4-hexahydropyridazinyl, 2-hexahydropyrimidinyl, 4-hexahydropyrimidinyl, 5-hexahydropyrimidinyl and 2-piperazinyl;
- 5-membered heteroaryl containing one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom:
- 35 5-ring heteroaryl groups which, in addition to carbon atoms, can contain one to four nitrogen atoms or one to three nitrogen atoms and one sulfur or oxygen atom as ring members, e.g. 2-furyl, 3-furyl, 2-thienyl, 3-thienyl, 2-pyrrolyl, 3-pyrrolyl, 3-pyrazolyl, 4-pyrazolyl, 5-pyrazolyl, 2-oxazolyl, 4-oxazolyl, 5-oxazolyl, 2-thiazolyl, 4-thiazolyl, 5-thiazolyl, 2-imidazolyl, 4-imidazolyl and 1,3,4-triazol-2-yl;
- 40 - 6-membered heteroaryl containing one to three or one to four nitrogen atoms: 6-ring heteroaryl groups which, in addition to carbon atoms, can contain one to three or one to four nitrogen atoms as ring members, e.g. 2-pyridinyl, 3-pyridinyl,
- 45

12

4-pyridinyl, 3-pyridazinyl, 4-pyridazinyl, 2-pyrimidinyl, 4-pyrimidinyl, 5-pyrimidinyl and 2-pyrazinyl;

alkylene: unbranched divalent chains formed from 3 to 5 CH₂ groups, e.g. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ and CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

oxyalkylene: unbranched divalent chains formed from 2 to 4 CH₂ groups in which one valency is bonded to the backbone via an oxygen atom, e.g. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ and OCH₂CH₂CH₂CH₂;

oxyalkylenoxy: unbranched divalent chains formed from 1 to 3 CH₂ groups in which both valencies are bonded to the backbone via an oxygen atom, e.g. OCH₂O, OCH₂CH₂O and OCH₂CH₂CH₂O.

15

The (R)- and (S)-isomers and the racemates of compounds of the formula I which have chiral centers are included in the present invention.

20 The embodiments of the intermediates which are especially preferred with regard to the variables correspond to those of the radicals L¹, L², L³, R¹, R² and X of the formula I.

25 In view of the intended use of the triazolopyrimidines of the formula I, the following meanings of the substituents, in each case alone or in combination, are especially preferred:

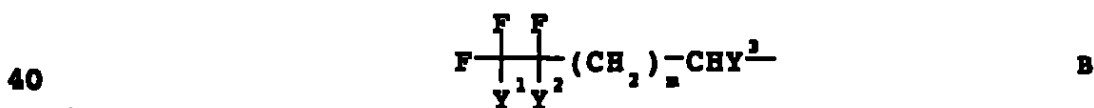
Preference is given to compounds I in which R¹ is C₁-C₃-alkyl or C₁-C₈-haloalkyl.

30

Preference is similarly given to compounds I in which R¹ is a saturated or aromatic 5- or 6-membered heterocycle.

35 Preference is furthermore given to compounds I in which R¹ is C₂-C₁₀-alkenyl.

Compounds I are particularly preferred in which R¹ is a group B



in which

Y¹ represents hydrogen, fluorine or C₁-C₆-fluoroalkyl,

Y² represents hydrogen or fluorine, or

45 Y¹ and Y² together form a double bond;

m represents 0 or 1; and

13

R^3 represents hydrogen or methyl.

Preference is furthermore given to compounds I in which R^1 is C_3 - C_6 -cycloalkyl which can be substituted by C_1 - C_4 -alkyl.

5

Preference is particularly given to compounds I in which R^2 represents hydrogen.

Similarly preferred are compounds I in which R^2 is methyl or
10 ethyl.

If R^1 and/or R^2 comprise haloalkyl or haloalkenyl groups with a center of chirality, the (S)-isomers are preferred.

- 15 Furthermore, particular preference is given to compounds I in which R^1 and R^2 , together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five- or six-membered ring which can be interrupted by an atom from the group consisting of O, N and S and/or can carry one or more substituents from the group
20 consisting of halogen, C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -haloalkyl and oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy or in which an N and a neighboring C atom can be connected via a C_1 - C_4 -alkylene chain.

- Particular preference is especially given to compounds I in which
25 R^1 and R^2 , together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a piperidinyl ring which is optionally substituted by one to three halogen, C_1 - C_4 -alkyl or C_1 - C_4 -haloalkyl groups, in particular by a 4-methyl group.

- 30 Particular preference is furthermore given to compounds I in which L^1 represents methyl or ethyl, in particular methyl.

Similarly particularly preferred are compounds I in which L^3 represents halogen.

35

Particular preference is given to compounds I in which X represents halogen or C_1 - C_4 -alkyl, such as chlorine or methyl, in particular chlorine.

- 40 Particular preference is given, in view of their use, to the compounds I compiled in the following tables. The groups mentioned in the tables for a substituent additionally represent, considered per se, independently of the combination in which they are mentioned, a particularly preferred embodiment of the
45 substituent in question.

Table 1

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is methyl, L² is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

5

Table 2

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is methyl and L² and L³ are fluorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

10

Table 3

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is methyl, L² is chlorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

15

Table 4

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is methyl and L² and L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

20

Table 5

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is ethyl, L² is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

25

Table 6

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is ethyl and L² and L³ are fluorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

30

Table 7

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is ethyl, L² is chlorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

35

Table 8

Compounds of the formula I in which X is chlorine, L¹ is ethyl and L² and L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

40

Table 9

Compounds of the formula I in which X is cyano, L¹ is methyl, L² is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

45

Table 10

Compounds of the formula I in which X is cyano, L¹ is methyl and

15

L^2 and L^3 are fluorine and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 11

5 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is methyl, L^2 is chlorine and L^3 is hydrogen and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 12

10 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is methyl and L^2 and L^3 are chlorine and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 13

15 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is ethyl, L^2 is fluorine and L^3 is hydrogen and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 14

20 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is ethyl and L^2 and L^3 are fluorine and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 15

25 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is ethyl, L^2 is chlorine and L^3 is hydrogen and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 16

30 Compounds of the formula I in which X is cyano, L^1 is ethyl and L^2 and L^3 are chlorine and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 17

35 Compounds of the formula I in which X and L^1 are methyl, L^2 is fluorine and L^3 is hydrogen and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 18

40 Compounds of the formula I in which X and L^1 are methyl and L^2 and L^3 are fluorine and the combination of R^1 and R^2 for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 19

45 Compounds of the formula I in which X and L^1 are methyl, L^2 is chlorine and L^3 is hydrogen and the combination of R^1 and R^2 for a

16

compound each time corresponds to a row of table A

Table 20

Compounds of the formula I in which X and L¹ are methyl and L² and
5 L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a compound
each time corresponds to a row of table A

Table 21

Compounds of the formula I in which X is methyl, L¹ is ethyl, L²
10 is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R²
for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 22

Compounds of the formula I in which X is methyl, L¹ is ethyl and
15 L² and L³ are fluorine and the combination of R¹ and R² for a
compound each time corresponds to a row of table A

Table 23

Compounds of the formula I in which X is methyl, L¹ is ethyl, L²
20 is chlorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R²
for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 24

Compounds of the formula I in which X is methyl, L¹ is ethyl and
25 L² and L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a
compound each time corresponds to a row of table A

Table 25

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is methyl, L²
30 is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R²
for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 26

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is methyl and
35 L² and L³ are fluorine and the combination of R¹ and R² for a
compound each time corresponds to a row of table A

Table 27

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is methyl, L²
40 is chlorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R²
for a compound each time corresponds to a row of table A

Table 28

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is methyl and
45 L² and L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a
compound each time corresponds to a row of table A

Table 29

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is ethyl, L² is fluorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

5

Table 30

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is ethyl and L² and L³ are fluorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

10

Table 31

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is ethyl, L² is chlorine and L³ is hydrogen and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

15

Table 32

Compounds of the formula I in which X is methoxy, L¹ is ethyl and L² and L³ are chlorine and the combination of R¹ and R² for a compound each time corresponds to a row of table A

20

Table A

No.	R ¹	R ²
25	A-1	H
	A-2	CH ₂ CH ₃
	A-3	CH ₂ CH ₃
	A-4	CH ₂ CH ₃
30	A-5	CH ₂ CF ₃
	A-6	CH ₂ CF ₃
	A-7	CH ₂ CF ₃
	A-8	CH ₂ CCl ₃
35	A-9	CH ₂ CCl ₃
	A-10	CH ₂ CCl ₃
	A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃
40	A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-15	CH(CH ₃) ₂
	A-16	CH(CH ₃) ₂
45	A-17	CH(CH ₃) ₂
	A-18	(±) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-19	(±) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃

No.	R ¹	R ²
5	A-21 (S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
	A-22 (S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
	A-23 (S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
	A-24 (R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
	A-25 (R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
10	A-26 (R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
	A-27 (±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
	A-28 (±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
	A-29 (±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
	A-30 (S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
15	A-31 (S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
	A-32 (S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
	A-33 (R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
	A-34 (R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
	A-35 (R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
20	A-36 CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
	A-37 CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
	A-38 CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
	A-39 CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
	A-40 CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
25	A-41 CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
	A-42 CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
	A-43 CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
	A-44 CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
	A-45 cyclopentyl	H
30	A-46 cyclopentyl	CH ₃
	A-47 cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
	A-48 cyclohexyl	H
	A-49 cyclohexyl	CH ₃
	A-50 cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
35	A-51	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -
	A-52	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -
	A-53	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -
	A-54	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -
	A-55	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -
40	A-56	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -
	A-57	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
	A-58	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -
	A-59	-(CH ₂) ₅ -
	A-59	-(CH ₂) ₅ -

66

19

No.	R ¹	R ²
A-60	-(CH ₂) ₄ -	
A-61	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-62	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-63	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

The compounds I are suitable as fungicides. They are distinguished by an outstanding effectiveness against a broad spectrum of phytopathogenic fungi, especially from the classes of the *Ascomycetes*, *Deuteromycetes*, *Phycomycetes* and *Basidiomycetes*. Some are systemically effective and they can be used in plant protection as foliar and soil fungicides.

They are particularly important in the control of a multitude of fungi on various cultivated plants, such as wheat, rye, barley, oats, rice, maize, grass, bananas, cotton, soy, coffee, sugar cane, vines, fruits and ornamental plants, and vegetables, such as cucumbers, beans, tomatoes, potatoes and cucurbits, and on the seeds of these plants.

They are especially suitable for controlling the following plant diseases:

- *Alternaria* species on fruit and vegetables,
- *Botrytis cinerea* (gray mold) on strawberries, vegetables, ornamental plants and grapevines,
- *Cercospora arachidicola* on peanuts,
- *Erysiphe cichoracearum* and *Sphaerotheca fuliginea* on cucurbits,
- *Blumeria graminis* (powdery mildew) on cereals,
- *Fusarium* and *Verticillium* species on various plants,
- *Helminthosporium* species on cereals,
- *Mycosphaerella* species on bananas and peanuts,
- *Phytophthora infestans* on potatoes and tomatoes,
- *Plasmopara viticola* on grapevines,
- *Podosphaera leucotricha* on apples,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* on wheat and barley,
- *Pseudoperonospora* species on hops and cucumbers,
- *Puccinia* species on cereals,
- *Pyricularia oryzae* on rice,
- *Rhizoctonia* species on cotton, rice and lawns,
- *Septoria nodorum* on wheat,
- *Uncinula necator* on grapevines,
- *Ustilago* species on cereals and sugar cane, and
- *Venturia* species (scab) on apples and pears.

20

The compounds I are also suitable for controlling harmful fungi, such as *Paecilomyces variotii*, in the protection of materials (e.g. wood, paper, paint dispersions, fibers or fabrics) and in the protection of stored products.

5

The compounds I are employed by treating the fungi or the plants, seeds, materials or soil to be protected from fungal attack with a fungicidally effective amount of the active compounds. The application can be carried out both before and after the

10 infection of the materials, plants or seeds by the fungi.

The fungicidal compositions generally comprise between 0.1 and 95%, preferably between 0.5 and 90%, by weight of active compound.

15

When employed in plant protection, the amounts applied are, depending on the kind of effect desired, between 0.01 and 2.0 kg of active compound per ha.

20 In seed treatment, amounts of active compound of 0.001 to 0.1 g, preferably 0.01 to 0.05 g, per kilogram of seed are generally necessary.

When used in the protection of materials or stored products, the
25 amount of active compound applied depends on the kind of application area and on the effect desired. Amounts customarily applied in the protection of materials are, for example, 0.001 g to 2 kg, preferably 0.005 g to 1 kg, of active compound per cubic meter of treated material.

30

The compounds I can be converted to the usual formulations, e.g. solutions, emulsions, suspensions, dusts, powders, pastes and granules. The application form depends on the respective use intended; it should in any case guarantee a fine and uniform

35 distribution of the compound according to the invention.

The formulations are prepared in a known way, e.g. by extending the active compound with solvents and/or carriers, if desired using emulsifiers and dispersants, it being possible, when water

40 is the diluent, also to use other organic solvents as auxiliary solvents. Suitable auxiliaries for this purpose are essentially: solvents, such as aromatics (e.g. xylene), chlorinated aromatics (e.g. chlorobenzenes), paraffins (e.g. petroleum fractions), alcohols (e.g. methanol, butanol), ketones (e.g. cyclohexanone),
45 amines (e.g. ethanolamine, dimethylformamide) and water; carriers, such as ground natural minerals (e.g. kaolins, clays, talc, chalk) and ground synthetic ores (e.g. highly dispersed

21

silicic acid, silicates); emulsifiers, such as nonionic and anionic emulsifiers (e.g. polyoxyethylene fatty alcohol ethers, alkylsulfonates and arylsulfonates) and dispersants, such as lignosulfite waste liquors and methylcellulose.

5

- Suitable surfactants are alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of lignosulfonic acid, naphthalenesulfonic acid, phenolsulfonic acid and dibutyl naphthalenesulfonic acid, alkylarylsulfonates, alkyl sulfates, alkylsulfonates, fatty alcohol sulfates and fatty acids, and alkali metal and alkaline earth metal salts thereof, salts of sulfated fatty alcohol glycol ethers, condensation products of sulfonated naphthalene and naphthalene derivatives with formaldehyde, condensation products of naphthalene or of naphthalenesulfonic acid with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenol ethers, ethoxylated isooctylphenol, octylphenol and nonylphenol, alkylphenol polyglycol ethers, tributylphenyl polyglycol ethers, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers, ethoxylated polyoxypropylene, lauryl alcohol polyglycol ether acetal, sorbitol esters, lignosulfite waste liquors and methylcellulose.

- Petroleum fractions having medium to high boiling points, such as kerosene or diesel fuel, furthermore coal tar oils, and oils of vegetable or animal origin, aliphatic, cyclic and aromatic hydrocarbons, e.g. benzene, toluene, xylene, paraffin, tetrahydronaphthalene, alkylated naphthalenes or derivatives thereof, methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, carbon tetrachloride, cyclohexanol, cyclohexanone, chlorobenzene or isophorone, or highly polar solvents, e.g. dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone or water, are suitable for the preparation of directly sprayable solutions, emulsions, pastes or oil dispersions.

35

Powders, combinations for broadcasting and dusts can be prepared by mixing or mutually grinding the active substances with a solid carrier.

- Granules, e.g. coated granules, impregnated granules and homogeneous granules, can be prepared by binding the active compounds to solid carriers. Solid carriers are, e.g., mineral earths, such as silica gels, silicates, talc, kaolin, attaclay, limestone, lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth, calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilizers, such as, e.g., ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate or ureas, and plant

22

products, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders and other solid carriers.

The formulations generally comprise between 0.01 and 95% by weight, preferably between 0.1 and 90% by weight, of the active compound. The active compounds are employed therein in a purity of 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to the NMR spectrum).

10 Examples for formulations are:

- I. 5 parts by weight of a compound according to the invention are intimately mixed with 95 parts by weight of finely divided kaolin. In this way, a dust comprising 5% by weight of the active compound is obtained.
- II. 30 parts by weight of a compound according to the invention are intimately mixed with a mixture of 92 parts by weight of pulverulent silica gel and 8 parts by weight of liquid paraffin, which had been sprayed onto the surface of this silica gel. In this way, an active compound preparation with good adhesive properties (active compound content 23% by weight) is obtained.
- III. 10 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture consisting of 90 parts by weight of xylene, 6 parts by weight of the addition product of 8 to 10 mol of ethylene oxide with 1 mol of the N-monoethanolamide of oleic acid, 2 parts by weight of the calcium salt of dodecylbenzenesulfonic acid and 2 parts by weight of the addition product of 40 mol of ethylene oxide with 1 mol of castor oil (active compound content 9% by weight).
- IV. 20 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture consisting of 60 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 5 parts by weight of the addition product of 7 mol of ethylene oxide with 1 mol of isooctylphenol and 5 parts by weight of the addition product of 40 mol of ethylene oxide with 1 mol of castor oil (active compound content 16% by weight).
- V. 80 parts by weight of a compound according to the invention are intimately mixed with 3 parts by weight of the sodium salt of diisobutyl-naphthalene- α -sulfonic acid, 10 parts by weight of the sodium salt of a lignosulfonic acid from a sulfite waste liquor and 7 parts by weight of pulverulent

silica gel and are ground in a hammer mill (active compound content 80% by weight).

- 5 VI. 90 parts by weight of a compound according to the invention are mixed with 10 parts by weight of N-methyl- α -pyrrolidone and a solution is obtained which is suitable for use in the form of very small drops (active compound content 90% by weight).
- 10 VII. 20 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture consisting of 40 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 20 parts by weight of the addition product of 7 mol of ethylene oxide with 1 mol of isooctylphenol and 10 parts by weight of the
- 15 addition product of 40 mol of ethylene oxide with 1 mol of castor oil. By running the solution into 100 000 parts by weight of water and finely dispersing it therein, an aqueous dispersion is obtained comprising 0.02% by weight of the active compound.
- 20 VIII. 20 parts by weight of a compound according to the invention are intimately mixed with 3 parts by weight of the sodium salt of diisobutyl-naphthalene- α -sulfonic acid, 17 parts by weight of the sodium salt of a lignosulfonic acid from a
- 25 sulfite waste liquor and 60 parts by weight of pulverulent silica gel and are ground in a hammer mill. A spray emulsion comprising 0.1% by weight of the active compound is obtained by fine dispersion of the mixture in 20 000 parts by weight of water.
- 30 The active compounds can be used as such, in the form of their formulations or of the application forms prepared therefrom, e.g. in the form of directly sprayable solutions, powders, suspensions or dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts,
- 35 compositions for broadcasting or granules, by spraying, atomizing, dusting, broadcasting or watering. The application forms depend entirely on the intended uses; they should in any case guarantee the finest possible dispersion of the active compounds according to the invention.
- 40 Aqueous application forms can be prepared from emulsion concentrates, pastes or wettable powders (spray powders, oil dispersions) by addition of water. To prepare emulsions, pastes or oil dispersions, the substances can be homogenized in water,
- 45 as such or dissolved in an oil or solvent, by means of wetting agents, tackifiers, dispersants or emulsifiers. However, concentrates comprising active substance, wetting agent,

tackifier, dispersant or emulsifier and possibly solvent or oil can also be prepared, which concentrates are suitable for dilution with water.

- 5 The concentrations of active compound in the ready-for-use preparations can be varied within relatively wide ranges. In general, they are between 0.0001 and 10%, preferably between 0.01 and 1%.
- 10 The active compounds can also be used with great success in the ultra low volume (ULV) process, it being possible to apply formulations with more than 95% by weight of active compound or even the active compound without additives.
- 15 Oils of various types, herbicides, fungicides, other pesticides and bactericides can be added to the active compounds, if need be also not until immediately before use (tank mix). These agents can be added to the compositions according to the invention in a weight ratio of 1:10 to 10:1.
- 20 The compositions according to the invention can, in the application form as fungicides, also be present together with other active compounds, e.g. with herbicides, insecticides, growth regulators, fungicides or also with fertilizers. On mixing
- 25 the compounds I or the compositions comprising them in the application form as fungicides with other fungicides, in many cases an expansion of the fungicidal spectrum of activity is obtained.
- 30 The following list of fungicides, with which the compounds according to the invention can be used in conjunction, is intended to illustrate the possible combinations but does not limit them:
- sulfur, dithiocarbamates and their derivatives, such as
- 35 iron(III) dimethyldithiocarbamate, zinc dimethyldithiocarbamate, zinc ethylenebisdithiocarbamate, manganese ethylenebisdithiocarbamate, manganese zinc ethylenediaminebisdithiocarbamate, tetramethylthiuram disulfide, ammonia complex of zinc
- 40 (N,N'-ethylenebisdithiocarbamate), ammonia complex of zinc (N,N'-propylenebisdithiocarbamate), zinc (N,N'-propylenebisdithiocarbamate) or N,N'-polypropylenebis(thiocarbamoyl)disulfide;
- nitro derivatives, such as dinitro(1-methylheptyl)phenyl
- 45 crotonate, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3,3-dimethylacrylate, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl isopropyl carbonate or diisopropyl 5-nitroisophthalate;

25

- heterocyclic substances, such as 2-heptadecyl-2-imidazoline acetate, 2-chloro-N-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide, 2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)-s-triazine, O,O-diethyl phthalimidophosphonothioate, 5-amino-1-
- 5 [bis(dimethylamino)phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazole, 2,3-dicyano-1,4-dithioanthraquinone, 2-thio-1,3-dithiolo[4,5-b]quinoxaline, methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate, 2-(methoxycarbonylamino)benzimidazole,
- 10 2-(2-furyl)benzimidazole, 2-(4-thiazolyl)benzimidazole, N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)tetrahydrophthalimide, N-(trichloromethylthio)tetrahydrophthalimide or N-(trichloromethylthio)phthalimide,
- N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamide,
- 15 5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,3-thiadiazole, 2-thiocyanatomethylthiobenzothiazole, 1,4-dichloro-2,5-dimethoxybenzene, 4-(2-chlorophenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone, 2-thiopyridine 1-oxide, 8-hydroxyquinoline or its copper salt,
- 20 2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin 4,4-dioxide, 2-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carboxanilide, 2-methylfuran-3-carboxanilide, 2,5-dimethylfuran-3-carboxanilide,
- 25 2,4,5-trimethylfuran-3-carboxanilide, N-cyclohexyl-2,5-dimethylfuran-3-carboxamide, N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carboxamide, 2-methylbenzanilide, 2-iodobenzanilide, N-formyl-N-morpholine 2,2,2-trichloroethyl acetal,
- 30 piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichloroethyl)formamide, 1-(3,4-dichloroanilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloroethane, 2,6-dimethyl-N-tridecylmorpholine or its salts, 2,6-dimethyl-N-cyclododecylmorpholine or its salts, N-[3-(p-(tert-butyl)phenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-
- 35 dimethylmorpholine, N-[3-(p-(tert-butyl)phenyl)-2-methyl propyl]piperidine, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylethyl]-1H-1,2,4-triazole, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-(n-propyl)-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazole,
- 40 N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorophenoxyethyl)-N'-imidazolylurea, 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone, 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
- 45 (2RS,3RS)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole, α -(2-chlorophenyl)- α -(4-chlorophenyl)-5-pyrimidinemethanol,

- 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine,
bis(p-chlorophenyl)-3-pyridinemethanol,
1,2-bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzene or
1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzene,
- 5 • strobilurins, such as methyl
E-methoxyimino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, methyl
E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yl]oxy}phenyl}-3-
methoxyacrylate, methyl E-methoxyimino[α -(2-phenoxyphenyl)]
acetamide, methyl E-methoxyimino[α -(2,5-dimethylphenoxy)-
10 o-tolyl]acetamide, methyl
E-2-{2-[[2-trifluoromethylpyrid-6-yl]oxymethyl]phenyl}-3-
methoxyacrylate, methyl (E,E)-methoxy-
imino{2-[1-(3-trifluoromethylphenyl)ethylideneaminooxymethyl]-
phenyl}acetate or methyl N-(2-{[1-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-
15 3-yl]oxymethyl}phenyl)-N-methoxycarbamate,
- anilinopyrimidines, such as
N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aniline,
N-[4-methyl-6-(1-propynyl)pyrimidin-2-yl]aniline or
N-[4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin-2-yl]aniline,
- 20 • phenylpyrroles, such as
4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrole-3-carbonitrile,
• cinnamamides, such as
3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloylmorpholine or
3-(4-fluorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloylmorpholine,
- 25 • and various fungicides, such as dodecylguanidine acetate,
1-(3-bromo-6-methoxy-2-methylphenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-
methylphenyl)methanone,
3-[3-(3,5-dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimide,
hexachlorobenzene, methyl
- 30 N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-DL-alaninate,
N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-DL-alanine methyl
ester, N-(2,6-dimethylphenyl)-N-chloroacetyl-D,L-2-
aminobutyrolactone, N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-DL-
alanine methyl ester, 5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorophenyl)-
35 2,4-dioxo-1,3-oxazolidine, 3-(3,5-dichlorophenyl)-5-methyl-5-
methoxymethyl-1,3-oxazolidine-2,4-dione,
3-(3,5-dichlorophenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,
N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-
dicarboximide, 2-cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-
40 methoxyimino]acetamide,
1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole,
2,4-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)benzhydryl alcohol,
N-(3-chloro-2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-5-
trifluoromethyl-3-chloro-2-aminopyridine,
- 45 1-((bis(4-fluorophenyl)methylsilyl)methyl)-1H-1,2,4-triazole,
5-chloro-2-cyano-4-(p-tolyl)imidazole-1-sulfonic acid

dimethylamide or 3,5-dichloro-N-(3-chloro-1-ethyl-1-methyl-2-oxopropyl)-4-methylbenzamide.

Synthesis examples

5

The procedures described in the following synthesis examples were used to prepare further compounds I by appropriate modification of the starting compounds. The compounds thus obtained are listed in the following table, together with physical data.

10

Example 1 Preparation of diethyl (2-fluoro-4-methylphenyl)malonate

0.49 mol of diethyl malonate was added at 60°C inside 2 hours to a mixture of 0.51 mol of NaH and 140 ml of 1,4-dioxane. The mixture was stirred for approximately 10 min at 60°C and then 0.05 mol of Cu(I)Br was added. After 15 min, a mixture of 0.25 mol of 4-bromo-3-fluorotoluene and 10 ml of 1,4-dioxane was added. The reaction mixture was heated at 100°C for approximately 15 hours and was then cooled to 15°C. After acidifying with 35 ml of 12N HCl at 15 to 20°C, the precipitate produced was filtered off. The filtrate was extracted and the organic phases, after separation, were dried and then freed from the solvent. 40 g of the title compound were obtained.

25

Example 2 Preparation of 5,7-dihydroxy-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

A mixture of 14 g of 3-amino-1,2,4-triazole, 0.17 mol of malonate from Ex. 1 and 50 ml of tributylamine were heated at 180°C for 6 hours and then cooled to 70°C. After addition of a solution of 21 g of NaOH in 200 ml of water, the mixture was stirred for a further 30 min, then the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The product was precipitated from the aqueous phase by acidification with conc. HCl. The precipitate was filtered off and dried. 39 g of the title compound were obtained.

40

Example 3 Preparation of 5,7-dichloro-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

A mixture of 30 g of the compound from Ex. 2 and 50 ml of POCl₃ was refluxed for 8 hours, a portion of the POCl₃ being distilled off. The residue was added to a mixture of CH₂Cl₂ and water and the organic phase was separated, dried and freed from the

28

solvent. 26 g of the title compound with a melting point of 152°C were obtained from the residue.

Example 4 Preparation of 5-chloro-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-
7-isopropylamino-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine [I-2]

A solution of 1.5 mmol of isopropylamine and 1.5 mmol of triethylamine in 10 ml of CH₂Cl₂ was added with stirring to a solution of 1.5 mmol of the compound from Ex. 3 in 20 ml of CH₂Cl₂. The reaction mixture was stirred at 20 to 25°C for 16 hours and was then washed with dilute HCl. The organic phase was separated, dried and freed from the solvent. After chromatography on silica gel, 420 mg of the title compound with a melting point of 121°C were obtained from the residue.

Example 5: Preparation of
5-cyano-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

A mixture of 0.1 mol of compound I-3 and 0.25 mol of N(C₂H₅)₄CN in 750 ml of dimethylformamide (DMF) was stirred at 20 - 25°C for approximately 16 hours. After mixing with water and methyl tert-butyl ether (MTBE), the organic phase was separated, washed with water and, after drying, freed from the solvent. After chromatography on silica gel, 6.23 g of the title compound were obtained from the residue.

¹H-NMR: 8.5 (s); 7.3 (t); 7.2 (d); 7.05 (d); 3.95 (d); 3.65 (d); 2.8 (t); 2.8 (t); 2.5 (s); 1.6 (m); 1.5 (m); 1.3 (m); 1.0 (d).

Example 6: Preparation of 5-methoxy-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-
7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

A 30% by weight solution of 71.5 mmol of NaOCH₃ was mixed with a solution of 65 mmol of compound I-3 in 400 ml of anhydrous methanol. After stirring at 20 - 25°C for approximately 16 hours, methanol was distilled off and the residue was taken up in CH₂Cl₂. The organic phase was washed with water and, after drying, freed from the solvent. After chromatography on silica gel, 3.98 g of the title compound with a melting point of 201°C were obtained from the residue.

Example 7: Preparation of 5-methyl-6-(2-fluoro-4-methylphenyl)-
7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

29

A mixture of 20 ml of diethyl malonate and 0.27 g (5.65 mmol) of a 50% by weight dispersion of NaH in mineral oil in 50 ml of acetonitrile was stirred at 20 - 25°C for approximately two hours. 4.71 mmol of compound I-3 were added and then the mixture was stirred at 60°C for approximately 20 hours. 50 ml of an aqueous NH₄Cl solution were added and then acidification was carried out with dilute HCl solution. After extraction with MTBE and phase separation, the organic phases were dried and evaporated. The residue was purified by chromatography on silica gel. The eluate was taken up in concentrated HCl solution and held at 80°C for 24 hours. After cooling, the solution was adjusted to pH 5 with aqueous NaOH solution. After extraction with MTBE and phase separation, the organic phases were dried and freed from the solvent. After chromatography on silica gel, 0.72 g of the title compound was obtained from the residue.

¹H-NMR: 8.3 (s); 7.05 (m); 3.75 (d); 3.45 (d); 2.7 (t); 2.7 (t); 2.5 (s); 2.35 (s); 1.6 (m); 1.5 (m); 1.3 (m); 0.9 (d).

20

25

30

35

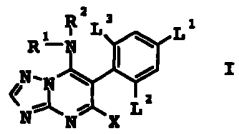
40

45

77

PP 53497

Table I Compounds of the formula I



No	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	Phys data (M p [°C])
I-1	CH ₂ C(CH ₃)-CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	105
I-2	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	F	H	Cl	121
I-3	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	Cl	151
I-4	Cyclopentyl	H	CH ₃	F	H	Cl	145
I-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	127
I-6	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	97
I-7	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	188
I-8	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 147, B) 139
I-9	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155, B) 154
I-10	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155, B) 154
I-11	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	127
I-12	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	187
I-13	CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	124
I-14	H	H	CH ₃	F	H	Cl	247
I-15	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CN	(see Ex 5)
I-16	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	OCH ₃	(see Ex 6)

30

4

No	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	Phys data (M p [°C])
I-17	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CH ₃	(see Ex 7)
I-18	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	F	Cl	123
I-19	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	F	Cl	140
I-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	154
I-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-22	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-23	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	168

In the case of chiral R¹ groups, two diastereoisomers A) and B) may exist because of the hindered rotation of the phenyl group, which diastereoisomers may differ in their physical properties

84

Examples for the action against harmful fungi

The fungicidal action of the compounds of the general formula I
5 can be demonstrated from the following tests:

The active compounds were prepared, separately or together, as a
10 10% emulsion in a mixture of 70% by weight of cyclohexanone, 20%
by weight of Nekanil® LN (Lutensol® AP6, wetting agent with an
emulsifying and dispersing action based on ethoxylated
alkylphenols) and 10% by weight of Wettol® EM (nonionic
emulsifier based on ethoxylated castor oil) and were
appropriately diluted with water to the desired concentration.

15 Use example 1 - Activity against early blight of tomato caused by
Alternaria solani

Leaves of pot plants of the variety "Große Fleischtomate St.
Pierre" were sprayed to runoff point with an aqueous suspension
20 prepared from a stock solution consisting of 10% of active
compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier. On the
following day, the leaves were infected with an aqueous
suspension of zoospores of *Alternaria solani* in 2% Biomalz
solution with a concentration of 0.17×10^6 spores/ml. The plants
25 were subsequently placed in a chamber saturated with water vapor
at temperatures between 20 and 22°C. After 5 days, early blight in
the untreated but infected control plants had so extensively
developed that the infection could be visually determined in %.

30 In this test, the plants treated with 250 ppm of the active
compounds Nos. I-1 to I-4, I-8A, I-8B, I-11 and I-17 of table I
showed not more than 3% infection, while the untreated plants
were 90% infected.

35 Use example 2: Activity against net blotch of barley caused by
Pyrenophora teres

Leaves of pot-grown barley seedlings of the variety "Igri" were
sprayed to runoff point with an aqueous preparation of active
40 compound prepared from a stock solution consisting of 10% of
active compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier. 24
hours after the spray coating had dried on, the leaves were
inoculated with an aqueous suspension of spores of *Pyrenophora*
[syn. *Drechslera*] *teres*, the causative agent of net blotch. The
45 test plants were subsequently placed in a greenhouse at
temperatures of between 20 and 24°C and a relative atmospheric
humidity of 95 to 100%. After 6 days, the extent of development

33

of the disease was determined visually in % of infection of the total leaf area.

In this test, the plants treated with 250 ppm of the active compounds Nos. I-2 to I-4, I-8B and I-11 of table I showed no to a maximum of 7% infection, while the untreated plants were 100% infected.

Use example 3 - Protective activity against rice blast disease caused by *Pyricularia oryzae*

Leaves of pot-grown rice seedlings of the variety "Tai-Nong 67" were sprayed to run off point with an aqueous preparation of active compound prepared from a stock solution consisting of 10% of active compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier. On the following day, the plants were inoculated with an aqueous suspension of spores of *Pyricularia oryzae*. The experimental plants were subsequently placed in a climatic chamber at 22-24°C and 95-99% relative humidity for 6 days. The extent of the development of infection on the leaves was then determined visually.

In this test, the plants treated with 250 ppm of the active compounds Nos. I-1, I-3, I-4, I-8A, I-8B, I-11 and I-17 of table I showed no more than 15% infection, while the untreated plants were 80% infected.

30

35

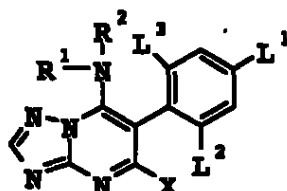
40

45

We claim:

1. A triazolopyrimidine of the formula I

5



I

10

in which the substituents have the following meanings:

L¹ is C₁-C₄-alkyl;

15

L² is halogen;

L³ is hydrogen or halogen;

20

X is halogen, cyano, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-haloalkoxy;

25

R¹, R² are, independently of one another, hydrogen, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₁₀-haloalkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₂-C₁₀-alkenyl, C₄-C₁₀-alkadienyl, C₂-C₁₀-alkynyl or C₄-C₁₀-alkyl, which has no center of chirality, or C₃-C₆-cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

30

R¹ and R² can also, together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five- or six-membered ring which can be interrupted by an atom from the group consisting of O, N and S and/or can carry one or more substituents from the group consisting of halogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl and oxy-C₁-C₃-alkylenoxy or in which an N and a neighboring C atom can be connected via a C₁-C₄-alkylene chain;

35

40

wherein R¹ and/or R² can be substituted by one to three identical or different groups R^a:

45

R^a is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkylcarbonyl, C₃-C₆-cycloalkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-haloalkoxy, C₁-C₆-alkoxycarbonyl, C₁-C₆-alkylthio, C₁-C₆-alkylamino, di(C₁-C₆-alkyl)amino,

35

5 C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkenyloxy, C₃-C₆-alkynyloxy, C₃-C₆-cycloalkyl, phenyl, naphthyl or a five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

10 wherein these aliphatic, alicyclic or aromatic groups, for their part, can be partially or completely halogenated or can carry one to three groups R^b:

15 R^b is halogen, cyano, nitro, hydroxyl, mercapto, amino, carboxyl, aminocarbonyl, aminothiocarbonyl, alkyl, haloalkyl, alkenyl, alkenyloxy, alkynyloxy, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino, formyl, alkylcarbonyl, alkylsulfonyl, alkylsulfoxyl, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyloxy, 20 alkylaminocarbonyl, dialkylaminocarbonyl, alkylaminothiocarbonyl or dialkylaminothiocarbonyl, wherein the alkyl groups in these radicals contain 1 to 6 carbon atoms and the alkenyl or alkynyl groups 25 mentioned in these radicals contain 2 to 8 carbon atoms;

and/or one to three of the following radicals:

30 cycloalkyl, cycloalkoxy, heterocyclyl or heterocycliloxy, wherein the cyclic systems contain 3 to 10 ring members; aryl, aryloxy, arylthio, aryl-C₁-C₆-alkoxy, aryl-C₁-C₆-alkyl, hetaryl, hetaryloxy or hetarylthio, wherein 35 the aryl radicals preferably contain 6 to 10 ring members and the hetaryl radicals contain 5 or 6 ring members, wherein the cyclic systems can be partially or completely halogenated or can be substituted by alkyl or 40 haloalkyl groups.

2. A compound of the formula I as claimed in claim 1, in which R¹ and R² have the following meanings:

45 R¹, R² are, independently of one another, hydrogen, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₁₀-haloalkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₂-C₁₀-alkenyl, C₄-C₁₀-alkadienyl, C₂-C₁₀-alkynyl or

36

C₃-C₆-cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

5

R¹ and R² can also, together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five- or six-membered ring which can be interrupted by an atom from the group consisting of O, N and S and/or can carry one or more substituents from the group consisting of halogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl and oxy-C₁-C₃-alkylenoxy or in which an N and a neighboring C atom can be connected via a C₁-C₄-alkylene chain;

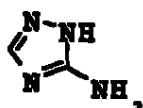
10

15

wherein R¹ and/or R² can be substituted by one to three identical or different groups R^a.

3. A process for the preparation of the compound of the formula I as claimed in claim 1 in which X is halogen, cyano, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-haloalkoxy, by reaction of 5-aminotriazole of the formula II

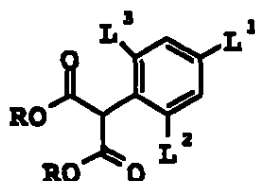
20



II

25

with phenylmalonates of the formula III,

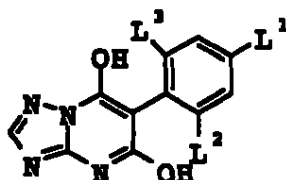


III

30

in which R is C₁-C₆-alkyl, to give dihydroxytriazolopyrimidines of the formula IV

35



IV

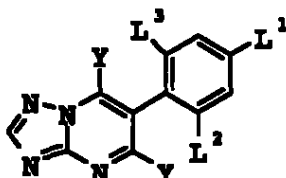
40

and halogenation to give the dihalogen compounds of the formula V,

45

37

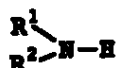
5



V

in which Y is halogen, in particular chlorine or bromine, reaction with amines of the formula VI,

10



VI

in which R¹ and R² have the meanings given in claim 1, to give 5-halo-7-aminotriazolopyrimidines of the formula I in which X is halogen, and, for the preparation of compounds of the formula I in which X represents cyano, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-haloalkoxy, reaction with compounds of the formula VII,

15

M-X'

VII

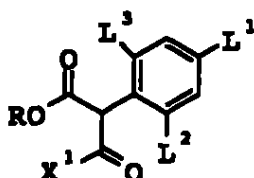
20

which, according to the meaning of the group X' to be introduced, represents an inorganic cyanide, alkoxide or haloalkoxide and in which M is an ammonium, tetraalkylammonium, alkali metal or alkaline earth metal cation.

25

4. A process for the preparation of the compound of the formula I as claimed in claim 1 in which X is C₁-C₄-alkyl, by reaction of 5-aminotriazole of the formula II as claimed in claim 3 with dicarbonyl compounds of the formula IIIa,

30

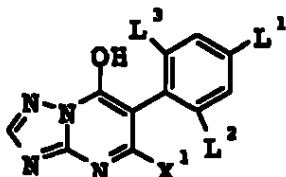


IIIa

35

in which R and X¹ are C₁-C₄-alkyl, to give hydroxytriazolopyrimidines of the formula IVa

40



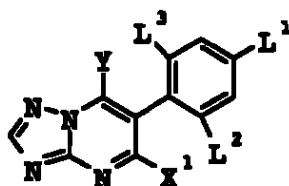
IVa

45

halogenation to give compounds of the formula V,

85-

38



Va

5

in which Y is halogen, in particular chlorine or bromine, and reaction with amines of the formula VI as claimed in claim 3 to give triazolopyrimidines of the formula I in which X is C₁-C₄-alkyl.

10

5. A compound of the formulae III, IIIa, IV and IVa as claimed in claim 3 or 4.

15 6. A composition suitable for the control of harmful fungi, comprising a solid or liquid carrier and a compound of the general formula I as claimed in claim 1.

20 7. The use of the compound I as claimed in claim 1 for the preparation of a composition suitable for the control of harmful fungi.

25 8. A method for the control of harmful fungi, which comprises treating the fungi or the materials, plants, ground or seeds to be protected from fungal attack with an effective amount of a compound of the general formula I as claimed in claim 1.

30

35

40

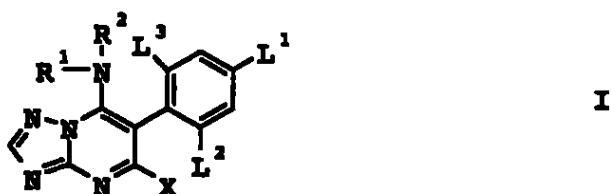
45

Fungicidal triazolopyrimidines, their preparation and their use in the control of harmful fungi, and compositions comprising them

5 Abstract

Process for the preparation of these compounds, compositions comprising them and their use in the control of harmful fungi.

10 Triazolopyrimidines of the formula I,



in which the substituents have the following meanings:

L¹ is alkyl; L² is halogen; L³ is hydrogen or halogen; X is halogen, cyano, alkyl, alkoxy or haloalkoxy;

R¹, R² are hydrogen, alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, alkynyl or cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five- to ten-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing one to four heteroatoms from the group consisting of O, N and S,

R¹ and R² can also, together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five- or six-membered ring which can be interrupted by an atom from the group consisting of O, N and S and/or can be substituted;

wherein R¹ and/or R² can be substituted according to the description.

Processes for and intermediates in the preparation of these compounds, compositions comprising them and their use in the control of harmful fungi.

Copy for the Elected Office (EO/EP)
PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP03/04498

30

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67058 Ludwigshafen
Germany

Date of mailing (day/month/year)
19 December 2003 (19.12.03)

Applicant's or agent's file reference
0000053497

International application No.
PCT/EP03/04498

International filing date (day/month/year)
30 April 2003 (30.04.03)

IMPORTANT NOTIFICATION

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address
GRAMMENOS, Wassilos
Borsigstr. 5
67063 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality
GR

State of Residence
DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

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

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

Name and Address
GRAMMENOS, Wassilos
Alexander-Fleming-Strasse 13
67071 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality
GR

State of Residence
DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

EPO - DG 1

02.01.2004

104

3. Further observations, if necessary:

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

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the international Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the international Preliminary Examining Authority ☐ other:

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

Authorized officer

Chantal AUMAITRE

Facsimile No. (41-22) 338-7080

Telephone No. (41-22) 338 8888

88
X

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053497	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/04498	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03.05.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D487/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser Internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I ☒ Grundlage des Bescheids

II ☐ Priorität

III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 68.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen

VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 31.10.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.01.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde Europäisches Patentamt D-80288 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523856 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Friebel, F Tel. +49 89 2399-8562

INTERNATIONALER VRLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/04498

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*

Beschreibung, Seiten

1-33 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-8 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die Internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 03/04498**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-8
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-8
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche 1-8
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Punkt V:

Beansprucht sind fungizide Triazolopyrimidine, deren wesentliches Struktur-Merkmal ein spezifisch substituierter Phenylring an C-6 des bicyclischen Grundkörpers ist; siehe die Substituenten L¹, L² und L³. Verbindungen mit dieser speziellen Teilstruktur werden durch den zur Verfügung stehenden Stand der Technik weder vorbeschrieben noch nahegelegt.

Hinsichtlich der Zwischenprodukte der Formel III (Anspruch 5) sei auf die Dokumente WO 96 35664 und WO 01 17972 verwiesen. Diese offenbaren u.a. Phenylmalonsäureester, wobei jedoch auch hier das Substitutionsmuster am Phenylring nicht mit dem übereinstimmt, was in vorliegendem Fall beansprucht wird.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 8 scheint den Erfordernissen von Art.33(2) (3) PCT zu genügen.

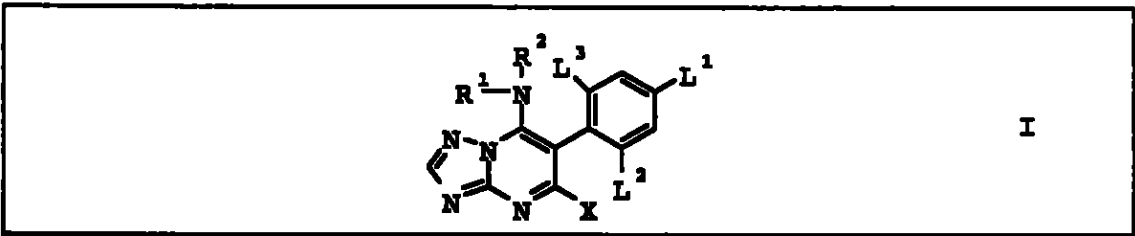
PF 53497

Triazolopirimidinas fungicidas, procedimiento para su obtención y su uso para combatir hongos nocivos, así como productos, que las contienen

Descripción

5

La presente invención se refiere a triazolopirimidinas de la fórmula I,



donde los sustituyentes tienen los significados siguientes :

- 10

15

20

L¹

L²

L³

X

R¹, R²

significa alquilo C₁-C₄;

significa halógeno;

significa hidrógeno o halógeno;

significa halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alcoxil C₁-C₄ o C₁-C₂-halógenoalcoxil;

significan, Independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₃, halógenoalquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₂-C₁₀, alcadienilo C₄-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀ o alquilo C₄-C₁₀, que no presenta ningún centro de quiralidad, o cicloalquinilo C₃-C₈, fenilo, naftilo, o un heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que contiene uno a cuatro

heteroátomos del grupo: O, N o S,

R^1 y R^2 también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un anillo de cinco o seis miembros, que puede estar interrumpido por un átomo del grupo: O, N y S y/o llevar uno o varios sustituyentes del grupo: halógeno, alquilo C_1-C_6 , halógenoalquilo C_1-C_6 y oxo- C_1-C_3 -alquilenoxi o un átomo de N y un átomo de C vecinos pueden estar ligados con una cadena de alquileo con 1 a 4 átomos de carbono;

10 pudiendo R^1 y/o R^2 estar sustituidos por uno a tres grupos R^a iguales o diferentes:

R^a significa halógeno, clavo, nitro, hidroxilo, alquilo C_1-C_6 , halógenoalquilo C_1-C_6 , alquilcarbonilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógenoalcoxi C_1-C_6 , alcoxycarbonilo C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquilamino C_1-C_6 , di-alquilamino- C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , fenilo, naftilo, heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S,

20

pudiendo estos grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos estar parcial o completamente halogenados o llevar uno a tres grupos R^b :

R^b significa halógeno, clavo, nitro, hidroxilo, mercapto, amino, carboxilo, aminocarbonilo, aminotiocarbonilo, alquilo, haloalquilo,

25

alquenilo, alqueniloxi, alquniloxi, alcoxi, halógenoalcoxi, alquilíto,
alquilamino, dialquilamino, formilo, alquilcarbonilo, alquilsulfonilo,
alquilsulfoxilo, alcoxycarbonilo, alquilcarboniloxi,
alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo,
5 alquilaminotiocarbonilo, dialquilaminotiocarbonilo, pudiendo los
grupos alquilo en estos radicales contener 1 a 6 átomos de
carbono y conteniendo los grupos alquenilo o alquinilo
mencionados en estos radicales 2 a 8 átomos de carbono;
10 y/o uno a tres de los radicales siguientes:
cicloalquilo, cicloalcoxi, heterociclilo, heterocicliloxi, cuyos
sistemas cíclicos pueden contener 3 a 10 miembros anulares;
arilo, ariloxi, arilíto, aril-alcoxi-C₁-C₆, aril-alquilo-C₁-C₆, hetarilo,
15 hetariloxi, hetarilíto, conteniendo los radicales arilo,
preferentemente, 6 a 10 miembros anulares, los radicales hetarilo
5 ó 6 miembros anulares, cuyos sistemas cíclicos pueden estar
parcial o completamente halogenados o sustituidos por grupos
alquilo o haloalquilo.

20

Además, la invención se refiere a un procedimiento y productos intermedios para la
obtención de estos compuestos, a productos que los contienen y a su uso para
combatir hongos nocivos.

PF 53497

De la EP-A 71 792 y EP-A 550 113 se conocen algunas 6-(4-alkilfenil)-triazolopirimidinas. En la WO-A 98/46608 se divulgan 5-clorotriazolopirimidinas con grupos 7-halógenoalkilamino, estando comprendidas genéricamente las correspondientes 6-(4-alkilfenil)-triazolopirimidinas. Los compuestos descritos en las mencionadas patentes son conocidos para combatir hongos nocivos.

Sin embargo, su efecto es insatisfactorio en muchos casos. Partiendo de ello, el objeto de la presente invención son compuestos con efecto mejorado y/o espectro de acción más amplio.

10

Por tanto, se encontraron los compuestos definidos al comienzo. Además, se encontraron un procedimiento y productos intermedios para su obtención, productos y procedimientos para combatir hongos nocivos y el uso de los compuestos I.

15 Los compuestos de la fórmula I se diferencian de los compuestos conocidos de las publicaciones arriba mencionadas en la sustitución del grupo 6-(4-alkilfenilo), que lleva adicionalmente en la posición 2 un átomo de halógeno.

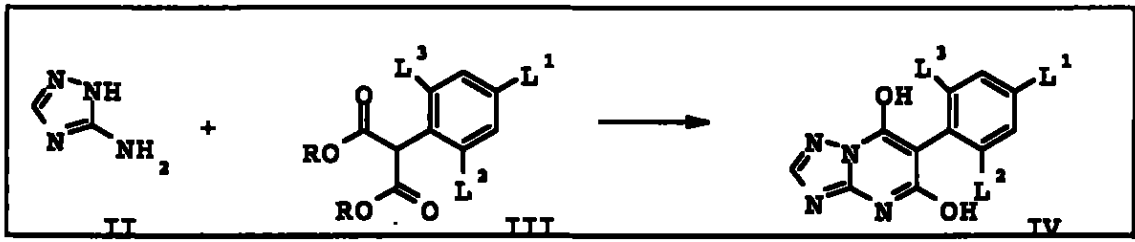
Los compuestos de la fórmula I presentan una mejor eficiencia contra hongos nocivos en comparación con los compuestos conocidos.

20

Los compuestos según la invención pueden obtenerse mediante diferentes métodos. Ventajosamente, se preparan por reacción de 5-aminotriazol de la fórmula II con malonatos de fenilo de la fórmula III sustituidos en la forma correspondiente, donde R

PF 53497

significa alquilo, preferentemente, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente, metilo o etilo.



- 5 Esta reacción suele ser realizada a temperaturas de 80°C a 250°C, preferentemente, 120°C a 180°C, sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte [ver EP-A 770 615] o en presencia de ácido acético bajo las condiciones descritas en Adv. het. Chem. Vol. 57, págs. 81 y sig. (1993).
- 10 Disolventes apropiados son los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, o-, m- y p-xileno, hidrocarburos halogenados, éteres, nitrilos, cetonas, alcoholes, así como N-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y dimetilacetamida. Muy preferentemente, se realiza la reacción sin disolvente o en clorobenceno, xileno, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona. También se pueden usar mezclas de los disolventes mencionados.
- 15

- Como bases son apropiados, generalmente, los compuestos inorgánicos tales como hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, óxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, hidruros de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, amidas de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, así como hidrogenocarbonatos de metal alcalino, compuestos de metal orgánicos, especialmente, los alquilos de metal alcalino, haluros de alquilmagnesio, así como alcoholatos de
- 20

PF 53497

metal alcalino y de metal alcalinotérreo y dimetoximagnesio, además, las bases orgánicas, p.ej. aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropiletilamina, tributilamina y N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, piridina, piridinas sustituidas, tales como colidina, lutidina y 4-dimetilaminopiridina, así como aminas

5 bicíclicas. Son especialmente preferidas las aminas terciarias, tales como triisopropiletilamina, tributilamina, N-metilmorfolina o N-metilpiperidina.

Las bases se suelen usar en cantidades catalíticas, pero también se puede usarlas en cantidad equimolar, en exceso o, en caso dado, como disolvente.

10

Los eductos se usan, generalmente, en cantidades equimolares. Para el rendimiento puede ser ventajoso usar la base o la dicetona III en exceso con respecto a II.

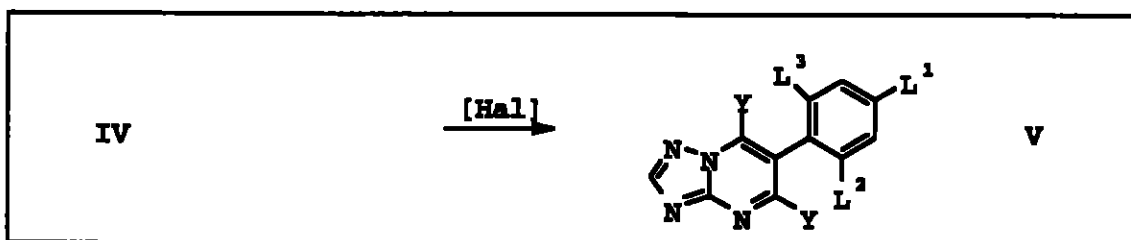
Los malonatos de fenilo de la fórmula III se preparan, ventajosamente, por reacción de

15 bromobencenos correspondientemente sustituidos con malonatos de dialquilo bajo catálisis de Cu(I) [ver Chemistry Letters, pp. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

Las dihidroxtiazolopirimidinas de la fórmula IV son transformadas bajo las condiciones conocidas de la WO-A 94/20501 en las dihalógenopirimidinas de la

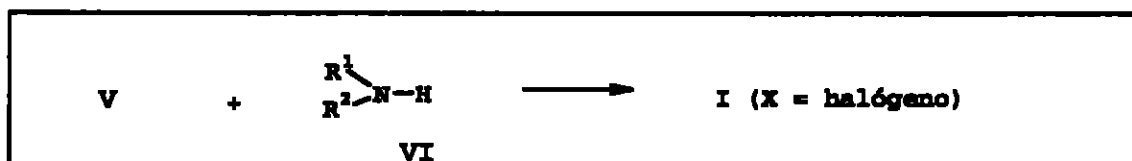
20 fórmula V. Como agente de halogenación se usa, ventajosamente un agente de cloración o de bromación, como p.ej. oxibromuro fosfórico o oxidloruro fosfórico, en caso dado, en presencia de un disolvente.

PF 53497



Esta reacción suele ser realizada a 0°C hasta 150°C, preferentemente, a 80°C hasta 125°C [ver EP-A 770 615].

Las dihalógenopirimidinas de la fórmula V son transformadas ulteriormente con aminas de la fórmula VI,



donde R¹ y R² tienen las definiciones de la fórmula I, en compuestos de la fórmula I, donde X significa halógeno.

Esta reacción se efectúa, ventajosamente a 0°C a 70°C, preferentemente, 10°C a 35°C, preferentemente, en presencia de un disolvente inerte, tal como un éter, p.ej. dioxano, éter dietílico o especialmente, tetrahidrofurano, hidrocarburos halogenados, tal como diclorometano y hidrocarburos aromáticos, como, por ejemplo, tolueno [ver WO-A 98/46608].

15

Es preferible usar una base, por ejemplo, una amina terciaria, tal como trietilamina o aminas inorgánicas, tales como carbonato de potasio; pero también se puede usar amina excesiva de la fórmula VI como base.

PF 53497

Compuestos de la fórmula I, donde X significa clano, alcoxi C₁-C₈ o halógenoalcoxi C₁-C₂, se pueden preparar, ventajosamente, por transformación de compuestos I, en los que X significa halógeno, preferentemente, cloro, con compuestos M-X' (fórmula VII).

Los compuestos VII representan, dependiendo del significado del grupo X' a

- 5 incorporar, un clanuro inorgánico, un alcoxilato o un alcoxilato halogenado. La reacción se efectúa, ventajosamente, en presencia de un disolvente inerte. El catión M en la fórmula VII tiene poca importancia; por razones prácticas se suelen preferir las sales de amonio, tetraquilamonio o las sales alcalinas o alcalinotérreas.



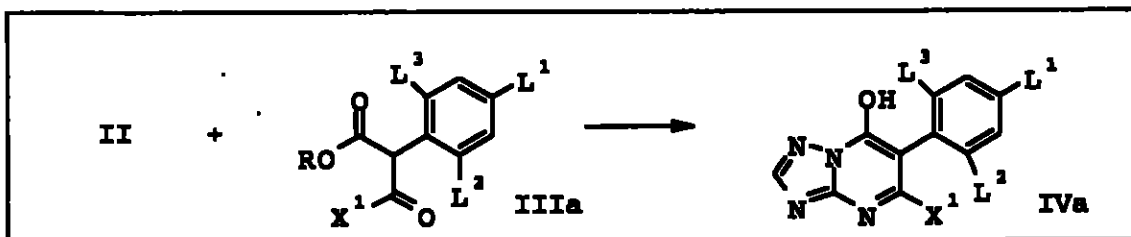
10

Generalmente, la temperatura de reacción varía de 0 a 120°C, preferentemente, de 10 a 40°C [ver J. Heterocycl. Chem., Vol.12, pp. 861-863 (1975)].

- 15 Disolventes apropiados comprenden: éteres, tales como dioxano, éter dietílico y, preferentemente, tetrahidrofurano, hidrocarburos halogenados, tal como diclorometano y hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno.

Los compuestos de la fórmula I, en los que X significa alquilo C₁-C₄, se pueden

- 20 obtener, ventajosamente, mediante el siguiente método de síntesis:



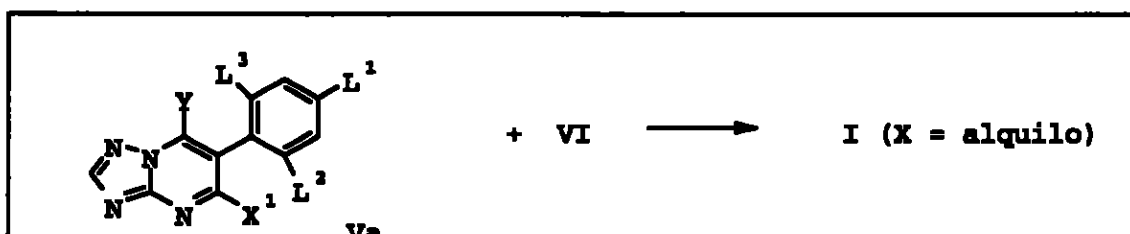
Partiendo de dicetonas IIIa se obtienen las 5-alkil-7-hidroxi-6-feniltriazolopirimidinas IVa. Usando los ésteres de ácido 2-fenilacético fáciles de preparar (IIIa con $X^1=CH_3$) se obtienen las 5-metil-7-hidroxi-6-feniltriazolopirimidinas [ver Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Los compuestos de partida IIIa se preparan, ventajosamente, bajo las

5 condiciones descritas en la EP-A 10 02 788.

Las 5-alkil-7-hidroxi-6-feniltriazolopirimidinas así obtenidas se transforman con agentes de halogenación en las 7-halógenotriazolopirimidinas de la fórmula Va.

Preferentemente, se usan agentes de cloración o de bromación, tales como

10 oxibromuro fosfórico, oxiclورو fosfórico, clورو de tionilo, bromuro de tionilo o clورو de sulfurilo. La reacción se puede efectuar en sustancia o en presencia de un disolvente. Las temperaturas de reacción usuales varían de 0 a 150°C o preferentemente, de 80 a 125°C.



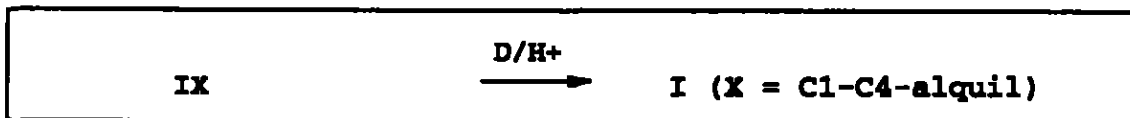
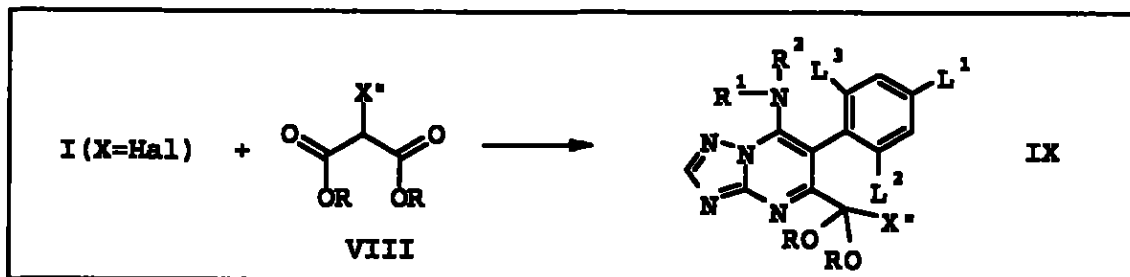
15

La reacción de Va con las aminas VI se realiza bajo las condiciones descritas más arriba.

Los compuestos de la fórmula I, en los que X significa alkilo C_1-C_4 , se pueden

20 preparar, alternativamente a partir de compuestos I, en los que X significa halógeno, especialmente, cloro, y malonatos de la fórmula VIII. en la fórmula VIII significan: X^+ hidrógeno o alkilo C_1-C_3 y R es alkilo C_1-C_4 . Son transformados en compuestos de la fórmula IX y descarboxilados en compuesto I [ver US 5,994,360].

101



Los malonatos VIII son conocidos de la literatura [J. Am. Chem. Soc., Vol. 64, 2714
 5 (1942); J. Org. Chem., Vol. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Vol. 61, 1565 (1978)] o
 pueden ser preparados según la literatura allí citada.

La saponificación subsiguiente del éster IX se efectúa bajo las condiciones habituales,
 dependiendo de los diferentes elementos estructurales puede ser ventajosa una
 10 saponificación alcalina o una saponificación ácida de los compuestos IX. Bajo las
 condiciones de la saponificación de éster ya se puede efectuar la descarboxilación de I
 parcial o completamente.

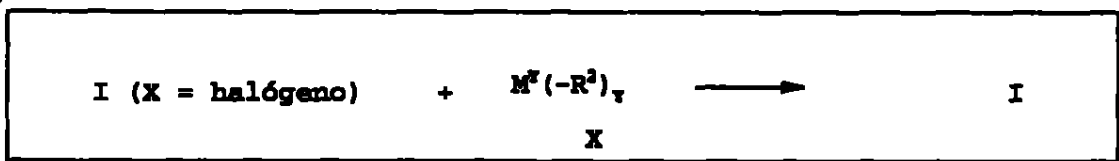
La descarboxilación se realiza, generalmente, a temperaturas de 20°C a 180°C,
 15 preferentemente, 50°C a 120°C, en un disolvente inerte, en caso dado, en presencia
 de un ácido.

Ácidos apropiados son: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido
 fórmico, ácido acético, ácido p-toluenosulfónico. Disolventes apropiados son agua,
 20 hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, ciclohexano y petroléter,
 hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, o-, m- y p-xileno, hidrocarburos

PF 53497

- halogenados, tales como cloruro metilénico, cloroformo y clorobenceno, éteres, tales como éter dietílico, éter diisopropílico, éter terc.-butilílico, dioxano, anisol y tetrahidrofurano, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona y terc.-butilmetilcetona, alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y terc.-butanol, así como sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y dimetilacetamida, muy preferentemente, se realiza la reacción en ácido clorhídrico o ácido acético. También se pueden usar mezclas de los disolventes mencionados.
- 5
- 10 Los compuestos de la fórmula I, en la que X significa alquilo C₁-C₄, se pueden preparar también por acoplamiento de 5-halógenotriazolopirimidinas de la fórmula I, en la que X significa halógeno, con reactivos de metal orgánicos de la fórmula X. En una modalidad de este procedimiento se realiza la reacción bajo catálisis de un metal transítolro, por ejemplo Ni o Pd.

15



- M en la fórmula X represente un ión de metal de la valencia Y, como, por ejemplo, B, Zn o Sn. Esta reacción se pueda efectuar, por ejemplo, en analogía a los siguientes métodos: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), loc. cit. 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Vol. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Vol. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Vol. 34, 8267 (1993); loc cit, Vol. 33, 413 (1992).
- 20

PF 53497

Siempre que R^1 o R^2 signifiquen grupos halógenoalquilo o halógenoalquenilo, para aminas ópticamente activas de la fórmula VI es preferida la configuración (S).

Las mezclas de reacción se elaboran ulteriormente de manera habitual p.ej. por
5 mezcla con agua, separación de las fases y, en caso dado, purificación cromatográfica de los productos crudos. Los productos Intermedios y finales se obtienen, en parte, en forma de aceites viscosos incoloros o ligeramente parduzcos, que son librados de los componentes volátiles o purificados bajo presión reducida y a temperatura moderadamente alta. Siempre que los productos intermedios y finales se obtengan en
10 forma de sólidos, se puede realizar la purificación también por recristalización o digestión.

Si los compuestos no pueden obtenerse mediante los métodos arriba descritos, se pueden prepararlos por derivatización de otros compuestos I.

15

Si en la síntesis se obtienen mezclas isómeras, generalmente, no es absolutamente necesaria una separación, ya que los isómeros individuales se pueden transformar el uno en el otro en la elaboración ulterior para la aplicación o el uso (p.ej. bajo acción de luz, ácidos o bases). Transformaciones correspondientes también pueden tener lugar,
20 por ejemplo, en el tratamiento de las plantas o en la planta tratada o en el hongo o el parásito animal a tratar.

En las definiciones de los símbolos indicadas en las fórmulas arriba representadas se usaron términos colectivos, representativos para los sustituyentes siguientes:

25

PF 53497

halógeno: fluoro, cloro, bromo e yodo;

alquilo: radicales hidrocarburo saturados, lineales o ramificados con 1 a 4, 6, 8 o 10 átomos de carbono, p.ej. alquilo- C_1-C_4 , tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metil-propilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, Pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-di-metilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo;

halógenoalquilo: radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono (como los arriba mencionados), en cuyos grupos los átomos de hidrógeno pueden estar parcial o completamente sustituidos por átomos de halógeno, como los arriba mencionados, p.ej. halógenoalquilo- C_1-C_2 , tales como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo ó 1,1-trifluoroprop-2-ilo;

alquenilo: radicales hidrocarburo no saturados, lineales o ramificados con 2 a 4, 6, 8 ó 10 átomos de carbono y un doble enlace en una posición arbitraria, p.ej. alquenilo- C_2-C_4 , tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-

- propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentanilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentanilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentanilo, 4-metil-3-pentanilo, 1-metil-4-pentanilo, 2-metil-4-pentanilo, 3-metil-4-pentanilo, 4-metil-4-pentanilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo;

alcadlenilo: radicales hidrocarburo no saturados, lineales o ramificados con 4, 6, 8 ó 10 átomos de carbono y dos dobles enlaces en posición arbitraria;

- halógenoalquenilo:** radicales hidrocarburo no saturados, lineales o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono y un doble enlace en una posición arbitraria (como los arriba mencionados), en cuyos grupos los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos parcial o completamente por átomos de halógeno, tales como los arriba mencionados, especialmente, fluoro, cloro y bromo;

PF 53497

alquinilo: grupos hidrocarburo lineales o ramificados con 2 a 4, 6, 8 ó 10 átomos de carbono y un triple enlace en una posición arbitraria, p.ej. alquinilo- C_2-C_6 , tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 3-metil-1-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-1-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo y 1-etil-1-metil-2-propinilo;

halógenoalquinilo: radicales hidrocarburo no saturados, lineales o ramificados con 2 a 8 átomos de carbono y un triple enlace en una posición arbitraria (como los arriba mencionados), en cuyos grupos los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos parcial o completamente por átomos de halógeno, tales como los arriba mencionados, especialmente, fluoro, cloro y bromo;;

cicloalquilo: grupos hidrocarburo mono o bicíclicos con 3 a 6 ó 8 miembros anulares de carbono, p.ej. cicloalquilo C_3-C_8 , p.ej. ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo;

oxalquillenoxi: cadenas divalentes no ramificadas de 1 a 3 grupos CH_2 , donde ambas valencias están ligados por medio de un átomo de oxígeno con el esqueleto, p.ej. OCH_2O , OCH_2CH_2O y $OCH_2CH_2CH_2O$;

PF 53497

heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S:

- **heterociclillo de cinco o seis miembros, que contiene uno a tres átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o de azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o de azufre, p.ej. 2-tetrahidrofuranillo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahydrothienilo, 3-tetrahydrothienilo, 2-pirrolidinillo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinillo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinillo, 3-isotiazolidinillo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinillo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-piperidinillo, 3-piperidinillo, 4-piperidinillo, 1,3-dioxano-5-ilo, 2-tetrahidropirranillo, 4-tetrahidropirranilo, 2-tetrahydrothienillo, 3-hexahidropiridacnillo, 4-hexahidropiridacinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinillo, 5-hexahidropirimidinillo y 2-piperacinillo;**
- 15 - **heteroarillo de cinco miembros, que contiene uno a cuatro átomos de nitrógeno o uno a tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno: grupos heteroarillo pentacíclicos, que además de átomos de carbono pueden contener uno a cuatro átomos de nitrógeno o uno a tres átomos de nitrógeno y un átomo de azufre o de oxígeno como miembros anulares, p.ej. 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, y 1,3,4-triazol-2-ilo;**
- 20 - **heteroarillo hexacíclico, que contiene uno a tres o bien uno a cuatro átomos de nitrógeno: grupos heteroarillo hexacíclicos que además de átomos de carbono pueden contener uno a tres o bien uno a cuatro átomos de nitrógeno como**
- 25

PF 53497

miembros anulares, p.ej. 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridacnilo, 4-piridacnilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo y 2-piracnilo;

alquileno: cadenas divalentes no ramificadas de 3 a 5 grupos CH_2 , p.ej. CH_2 , CH_2CH_2 ,

5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$;

oxalquilleno: cadenas divalentes no ramificadas de 2 a 4 grupos CH_2 , estando una valencia ligada por medio de un átomo de oxígeno con el esqueleto, p.ej. OCH_2CH_2 , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$;

10

oxalquillenoxi: cadenas divalentes no ramificadas de 1 a 3 grupos CH_2 , estando ambas valencias ligadas por medio de un átomo de oxígeno con el esqueleto, p.ej. OCH_2O , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ y $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

15 En el ámbito de la presente invención están incluidas los isómeros (R) y (S) y los racematos de los compuestos de la fórmula I, que presentan centros de quiralidad.

Las variables especialmente preferidas de los productos intermedios con respecto a las variables corresponden a aquellas de los radicales L^1 , L^2 , L^3 , R^1 , R^2 y X de la

20 fórmula I.

Con respecto al uso a que están destinadas las triazolopirimidinas de la fórmula I los siguientes significados de los sustituyentes son preferidos, tanto por si solos como también en combinaciones:

25

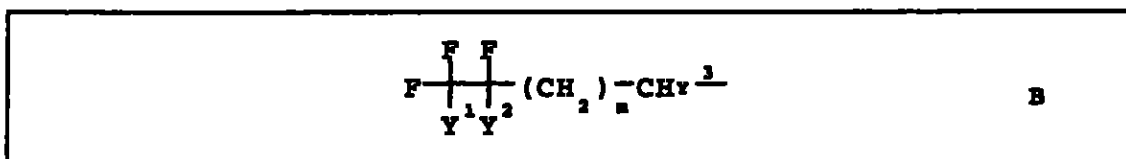
PF 53497

Son preferidos los compuestos I, en los que R¹ significa alquilo C₁-C₃ o halógenoalquilo C₁-C₆.

Además, son preferidos los compuestos I, en los que R¹ representa un heterociclo saturado o aromático de cinco o seis miembros.

Adicionalmente, son preferidos los compuestos I, en los que R¹ significa alquenilo C₂-C₁₀.

10 Son especialmente preferidos los compuestos I, en los que R¹ representa un grupo B



donde

Y¹ significa hidrógeno, fluoro o fluoroalquilo C₁-C₆,

15 Y² hidrógeno o fluoro, o

Y¹ y Y² forman juntos un doble enlace;

m es 0 ó 1; y

Y³ es hidrógeno o metilo.

20 Además, son preferidos los compuestos I, en los que R¹ significa cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar sustituido por alquilo C₁-C₄.

PF 53497

Son especialmente preferidos los compuestos I, en los que R^2 significa hidrógeno.

Son igualmente preferidos los compuestos I, en los que R^2 significa metilo o etilo.

- 5 Siempre que R^1 y/o R^2 signifiquen grupos halógenoalquilo o halógenoalqueno con centros de quiralidad, son preferidos los isómeros (S).

- 10 Adicionalmente, son especialmente preferidos los compuestos I, en los que R^1 y R^2 forman junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo de cinco o seis miembros, que puede estar interrumpido por un átomo del grupo: O, N y S y/o llevar uno o varios sustituyentes del grupo: halógeno, alquilo C_1-C_6 , halógenoalquilo C_1-C_6 y oxl-alquilenoxl- C_1-C_3 o donde un átomo de N y un átomo de C vecinos pueden estar ligados por medio de una cadena de alquieno con 1 a 4 átomos de carbono.

- 15 Son especialmente preferidos los compuestos, en los que R^1 y R^2 forman junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un anillo de piperidinilo, que, opcionalmente, puede estar sustituido por uno a tres grupos halógeno, alquilo C_1-C_4 o halógenoalquilo C_1-C_4 , especialmente, por 4-metilo.

- 20 Además, son especialmente preferidos los compuestos I, en los que L^1 es metilo o etilo, especialmente, metilo.

También son especialmente preferidos los compuestos I, en los que L^3 significa halógeno.



Son especialmente preferidos los compuestos I, en los que X significa halógeno o alquilo C₁-C₄, p.ej. cloro o metilo, especialmente, cloro.

5 Especialmente, con respecto a su uso son preferidos los compuestos I resumidos en las siguientes Tablas. Los grupos mencionados en las Tablas para un sustituyente representan, además, considerados por si solos, independientemente de la combinación en que son mencionados, variantes especialmente preferidos del correspondiente sustituyente.

10 **Tabla 1**

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa metilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15 **Tabla 2**

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa metilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20 **Tabla 3**

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa metilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

PF 53497

Tabla 4

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa metilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 5

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa etilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 6

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa etilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 7

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa etilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

Tabla 8

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa cloro, L¹ significa etilo, L² y L³ significa cloro stehen y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

25

PF 53497

Tabla 9

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa metilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 10

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa metilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 11

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa metilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 12

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa metilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

114

Tabla 13

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa etilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 14

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa etilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 15

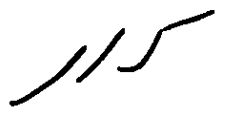
Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa etilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 16

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa ciano, L¹ significa etilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

**Tabla 17**

Compuestos de la fórmula I, en los que X y L¹ significa metilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 18

Compuestos de la fórmula I, en los que X y L¹ significa metilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 19

Compuestos de la fórmula I, en los que X y L¹ significa metilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 20

Compuestos de la fórmula I, en los que X y L¹ significa metilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

**Tabla 21**

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metilo, L¹ significa etilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 22

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metilo, L¹ significa etilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 23

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metilo, L¹ significa etilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 24

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metilo, L¹ significa etilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

Tabla 25

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa metilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 26

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa metilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 27

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa metilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 28

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa metilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

9/8

PF 53497

Tabla 29

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa etilo, L² significa fluoro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

5

Tabla 30

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa etilo, L² y L³ significan fluoro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

10

Tabla 31

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa etilo, L² significa cloro y L³ significa hidrógeno y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

15

Tabla 32

Compuestos de la fórmula I, en los que X significa metoxi, L¹ significa etilo, L² y L³ significan cloro y la combinación de R¹ y R² significan un compuesto de una línea respectivamente de la Tabla A

20

Tabla A

No.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₂ CH ₃	H
A-3	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CF ₃	H
A-6	CH ₂ CF ₃	CH ₃

PF 53497

A-7	CH_2CF_3	CH_2CH_3
A-8	CH_2CCl_3	H
A-9	CH_2CCl_3	CH_3
A-10	CH_2CCl_3	CH_2CH_3
A-11	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	H
A-12	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_3
A-13	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_2CH_3
A-14	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
A-15	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
A-16	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3
A-17	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_2CH_3
A-18	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	H
A-19	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_3
A-20	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_2CH_3
A-21	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	H
A-22	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_3
A-23	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_2CH_3
A-24	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	H
A-25	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_3
A-26	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CF}_3$	CH_2CH_3
A-27	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	H
A-28	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_3
A-29	$(\pm) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_2CH_3
A-30	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	H
A-31	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_3
A-32	$(S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_2CH_3
A-33	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	H
A-34	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_3
A-35	$(R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CCl}_3$	CH_2CH_3
A-36	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	H
A-37	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	CH_3
A-38	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	CH_2CH_3
A-39	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	H
A-40	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	CH_3
A-41	$\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	CH_2CH_3
A-42	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	H
A-43	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	CH_3
A-44	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	CH_2CH_3
A-45	ciclopentilo	H

PF 53497

A-46	ciclopentilo	CH ₃
A-47	ciclopentilo	CH ₂ CH ₃
A-48	ciclohexilo	H
A-49	ciclohexilo	CH ₃
A-50	ciclohexilo	CH ₂ CH ₃
A-51	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-52	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-53	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-54	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-55	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-56	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-57	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-58	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-59	-(CH ₂) ₅ -	
A-60	-(CH ₂) ₄ -	
A-61	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-62	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-63	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Los compuestos I son apropiados como fungicidas. Se destacan por presentar una acción excelente contra un amplio espectro de hongos fitopatógenos, especialmente, de las clases: *ascomicetos*, *deuteromicetos*, *ficomicetos* y *basidiomicetos*. En parte son sistémicamente activos y se pueden usar como productos fitosanitarios y como fungicidas de las hojas y del suelo.

Son especialmente importantes para controlar un sinnúmero de hongos en diferentes cultivos, tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, plátanos, algodón, soya, café, caña de azúcar, vino, plantas frutales y plantas de adorno y legumbres, tales como pepinos, frijoles, tomates, papas y cucurbitáceas, así como en las semillas de estas plantas.

Son especialmente apropiadas para controlar las siguientes enfermedades de plantas:

PF 53497

- especies de *Alternaria* en legumbres y frutas,
- *Botrytis cinerea* (podredumbre) en fresas, legumbres, plantas de adorno y vid,
- *Cercospora arachidicola* en maní,
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fulginea* en cucurbitáceas,
- 5 • *Blumeria graminis* (oidio) en cereales,
- especies de *Fusarium* y *Verticillium* en diferentes plantas,
- especies de *Helminthosporium* en cereales,
- especies de *Mycosphaerella* en plátanos y maní,
- *Phytophthora infestans* en papas y tomates,
- 10 • *Plasmopara viticola* en la vid,
- *Podosphaera leucotricha* en manzanas,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada,
- especies de *Pseudoperonospora* en lúpulo y pepinos,
- especies de *Puccinia* en cereales,
- 15 • *Pypiricularia oryzae* en arroz,
- especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped,
- *Septoria nodorum* en trigo,
- *Uncinula necator* en vid,
- especies de *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, así como
- 20 • especies de *Venturia* (roña) en manzanas y peras.

Los compuestos I se prestan, además, para controlar hongos nocivos, tales como *Paecilomyces variotii* en la protección de materiales (p.ej. madera, papel, dispersiones para pinturas, fibras o bien tejidos) y en la protección de existencias.

PF 53497

Los compuestos I se aplican, tratando los hongos o las plantas, las semillas, los materiales o suelos a proteger de la infección por los hongos, con una cantidad activa fungicida de las sustancias activas. La aplicación se puede efectuar tanto antes como después de la infección de los materiales, plantas o semillas por los hongos.

5

Los productos fungicidas contienen, generalmente, entre 0,1 y 95, preferentemente, entre 0,5 y 90% en peso de el principio activo.

Las cantidades de aplicación varía en la protección fitosanitaria, dependiendo del tipo de efecto deseado, de entre 0,01 y 2,0 kg de principio activo por ha.

En el tratamiento de las semillas se necesitan, generalmente, cantidades de principio activo de 0,001 a 0,1 g, preferentemente, de 0,01 a 0,05 g por kilogramo de semillas.

En la aplicación en la protección de materiales o bien existencias la cantidad depende de aplicación del principio activo del tipo del campo de aplicación y del efecto deseado. Cantidades de aplicación usuales en la protección de materiales varían, por ejemplo de 0,001 g a 2 kg, preferentemente, 0,005 g a 1 kg de principio activo por metro cúbico de material tratado.

20

Los compuestos I pueden ser transformados en las formulaciones usuales, p.ej. soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Los fines de aplicación dependen de fin correspondiente, pero en todo caso deben garantizar una distribución fina y uniforme de los compuestos de la invención.

25

PF 53497

- Las formulaciones se preparan, p.ej. mezclando el principio activo con disolventes y/o sustancias soporte, en caso de desearlo, usando emulsionantes o dispersantes. En caso de usar agua como disolvente, se pueden usar adicionalmente otros disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como sustancias auxiliares son apropiados,
- 5 substancialmente: disolventes, tales como aromáticos (p.ej. xileno), aromáticos clorados (p.ej. clorobencenos), parafinas (p.ej. fracciones de petróleo), alcoholes (p.ej. metanol, butanol), cetonas (p.ej. ciclohexanona), aminas (p.ej. etanolamina, dimetilformamida) y agua; sustancias soporte, tales como polvos de piedras naturales (p.ej. caolines, arcillas, talco, tiza) y polvos de piedra sintéticos (p.ej. ácido silícico
- 10 altamente disperso, silicatos); emulsionantes, tales como emulsionantes no iónicos y aniónicos (p.ej. éteres de polioxietileno-alcohol graso, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y dispersantes, tales como lejías residuales sulfúricas y metilcelulosa.
- 15 Como sustancias tensoactivas entran en consideración: sales alcalinas, alcalinotérreas, amónicas de ácido ligninosulfónico, ácido naftalinsulfónico y dibutilnaftalinsulfónico, los sulfonatos de alquilo y de alquilarlo, los sulfatos de alcohol graso y ácidos grasos, así como sus sales alcalinas y alcalinotérreas, las sales de glicol éter de alcohol graso sulfatadas, los condensados de naftalina sulfonada y
- 20 derivados de naftalina con formaldehído, los condensados de la naftalina o bien de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenol éteres, el isoocilfenol, octilfenol, nonilfenol etoxilados, los alquilfenolpoliglicol éteres, los tributilfenilpoliglicol éteres, alquilarilpoliéter alcoholes, el alcohol isotridecílico, los condensados de alcohol graso-óxido de etileno, el aceite de ricino etoxilado, los éteres
- 25 alquílicos de polioxietileno, el polioxipropileno, el poliglicoléter acetal de alcohol

laurílico, los ésteres de sorbitol, las lejas residuales sulfúricas y metilcelulosa.

Para la obtención de soluciones, emulsiones, pastas o dispersiones de aceite directamente pulverizables son apropiadas las fracciones de aceite mineral de punto de ebullición mediano a elevado, tales como queroseno o aceite diesel, además, los aceites de alquitrán de carbón, así como los aceites de origen vegetal o animal, los hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, p.ej. benceno, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexanona, clorobenceno, isoforona, disolventes fuertemente polares, p.ej. dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona, agua.

Los agentes de pulverización, de rodado y de atomización se pueden obtener, mezclando conjuntamente las sustancias activas con un soporte sólido.

15

Los granulados, p.ej. granulados recubiertos, impregnados y granulados homogéneos pueden prepararse uniendo las sustancias activas con soportes sólidos. Soportes sólidos apropiados son tierras minerales, tales como silicagel, ácidos silícicos, geles silícicos, talco, caolín, caliza, cal, tiza, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomea, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, abonos, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales, tales como polvos de piedras, polvos de corteza de árboles, de madera y de cáscara de nueces, polvos de celulosa u otros soportes sólidos.

20

Las formulaciones contienen, generalmente, entre 0,01 y 95% en peso del principio activo. Las sustancias activas se usan en una pureza de 90% a 100%, preferentemente, 95% a 100% (según espectro de NMR) .

5 Ejemplos de formulaciones son:

- I. 5 partes en peso de un compuesto según la invención son mezcladas con 95 partes en peso de caolín finamente particulado. De esta forma se obtiene un agente de rociado que contiene 5% en peso del principio activo.
10
- II. 30 partes en peso de un compuesto según la invención se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes en peso de silicagel pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina pulverizado sobre la superficie de este silicagel. De esta forma se obtiene una preparación del principio activo con buena adherencia (contenido de principio activo: 23 % en peso).
15
- III. 10 partes en peso de un compuesto según la invención se disuelven en una mezcla que consta de 90 partes en peso de xileno, 6 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de óxido de etileno an 1 mol de N-monoetanolamida de ácido acético, 2 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecibencenosulfónico y 2 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino (contenido de principio activo: 9 % en peso).
20

176

PF 53497

- IV. 20 partes en peso de un compuesto según la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 60 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 5 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno a 1 mol isooctilfenol y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno an 1 mol de aceite de ricino (contenido de principio activo: 16% en peso).
- V. 80 partes en peso de un compuesto según la invención se mezclan bien con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido disobutyl-naftalin-alfa-sulfónico, 10 partes en peso de la sal sódica de un ácido ligninosulfónico de una lejía residual sulfúrica y 7 partes en peso de silicagel pulverulento y se muelen en un molino de martillos (contenido de principio activo 80% en peso).
- VI. Se mezclan 90 partes en peso de un compuesto según la invención con 10 partes en peso de N-metil-a-pirrolidona y se obtiene una solución apropiada para ser aplicada en forma de gotitas minúsculas (contenido de principio activo: 90% en peso).
- VII. 20 partes en peso de un compuesto según la invención se disuelven en una mezcla que consta de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno an 1 mol de isooctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno an 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo la solución finamente en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa, que contiene 0,02 % en peso del principio

PF 53497

activo.

- VIII. 20 partes en peso de un compuesto según la invención se mezclan bien con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido disobutlnaftalin-a-sulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido liginosulfónico de una lejía residual sulfúrica y 60 partes en peso de silicagel pulverulento y se muelen en un molino de martillos. Distribuyendo la mezcla finamente en 20000 partes en peso de agua, se obtiene un caldo de pulverización que contiene 0,1% en peso del principio activo.

10

Los principios activos se pueden usar como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, p.ej. en forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones directamente pulverizables, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes de rociado, de nebulización, granulados, por pulverización, nebulización, rociado o dispersado o regado. Las formas de aplicación vienen determinadas por los fines de aplicación respectivos; en todo caso deberían garantizar una distribución lo más fina posible de los principios activos de la invención.

15

- 20 Las formas de aplicación acuosas se pueden preparar a partir de concentrados de emulsión, suspensiones, pastas, polvos humectables (polverizables, dispersiones de aceite) por adición de agua. Para la obtención de emulsiones, pastas o dispersiones de aceite se pueden homogeneizar las sustancias como tales o disueltas en un aceite o un disolvente, mediante humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsionantes, en agua. Pero también se pueden preparar concentrados a partir de
- 25

PF 53497

principio activo, humectante, adhesivo, dispersante o emulsionantes y eventualmente disolvente o aceite, que son apropiados para ser diluidos con agua.

Las concentraciones de principio activo en las preparaciones listas para el uso pueden
5 variar ampliamente. Generalmente, oscilarán de entre 0,0001 y 10%, preferentemente, entre 0,01 y 1%.

Los principios activos se pueden usar también con buen éxito en el procedimiento de volumen ultra bajo (ULV), siendo posible aplicar formulaciones con más del 95% en
10 peso de principio activo o también el principio activo sin aditivos.

A los principios activos se pueden adicionar aceites de diferente tipo, herbicidas, fungicidas, otros antiparasitarios, bactericidas, eventualmente, recién antes de la aplicación (mezcla de tanque). Estos productos pueden ser mezclados con las
15 mezclas según la invención en una relación ponderal de 1:10 a 10:1.

Los productos según la invención en su forma de aplicación como fungicidas pueden estar presentes también con otras sustancias activas, p.ej. con herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, fungicidas o también fertilizantes. Cuando se
20 mezclan los compuestos o bien de los productos que los contienen en la forma de aplicación como fungicidas con otros fungicidas, se alcanza en numerosos casos una ampliación del espectro de acción.

PF 53497

La lista siguiente de fungicidas que pueden ser usados conjuntamente con los compuestos de la invención ilustra las algunas combinaciones posibles y no debe entenderse como limitativa:

- 5 • azufre, ditiocarbarnatos y sus derivados, tales como dimetilditiocarbarnato de hierro, dimetilditiocarbarnato de cinc, etilenbisditiocarbarnato de cinc, etilenbisditiocarbarnato de mangenese, etilendiamin-bis-ditiocarbarnato de mangenese-cinc, disulfuro de tetrametiltiuram, complejo amoniacal de N,N-etilen-bis-ditiocarbarnato de cinc, complejo amoniacal de N,N'-propilen-bis-ditiocarbarnato de cinc, N,N'-propilenbis-ditiocarbarnato de cinc, disulfuro de N,N'-polipropilen-bis-

10 (tiocarbarnollo);
- derivados nitro, tales como crotonato de dinitro-(1-metilheptil)-fenilo, acrilato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilo, carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-Isopropilo, 5-nitro-Isotalalato de di-Isopropilo;
- 15 • sustancias heterocíclicas, tales como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2-cloro-N-(4'-cloro-bifenil-2-il)-nicotinamida, 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triacina, O,O-dietil-ftalimidofosfonotioato, 5-amino-1-[bis-(dimetilamino)-fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditiolo[4,5-b]quinoxalina, 1-(butilcarbarnoll)-2-benzimidazol-carbarnato de metilo, 2-metoxycarbonilamino-benzimidazol, 2-(futil-(2))-benzimidazol, 2-(tiazolil-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-

20 tetracloroetiltio)-tetrahidroftalimida, N-triclorometiltio-tetrahidroftalimida, N-triclorometiltio-ftalimida,
- diamida de ácido N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenil-sulfúrico, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazol, 2-rodanmetiltiobenzotiazol, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, 2-tio-1-óxido de

25 piridina, 8-hidroxiquinolina o bien su sal cúprica, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-

- 1,4-oxatiina, 4,4-dióxido de 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina, anilida de ácido 2-metil-5,6-dihidro-4H-piran-3-carboxílico, anilida de ácido 2-metil-furan-3-carboxílico, anilida de ácido 2,5-dimetil-furan-3-carboxílico, anilida de ácido 2,4,5-trimetil-furan-3-carboxílico, ciclohexilamida de ácido 2,5-dimetil-furan-3-carboxílico,
- 5 N-ciclohexil-N-metoxi-2,5-dimetil-furan-3-carboxamida, anilida de ácido 2-metil-benzoico, anilida de ácido 2-yodo-benzoico, N-formil-N-morfolin-2,2,2-tricloroetilacetal, piperacín-1,4-dilbis-1-(2,2,2-tricloroetil)-formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1-formiloamino-2,2,2-tricloroetano, 2,6-dimetil-N-tridecil-morfolina o bien sus sales, 2,6-dimetil-N-ciclododecil-morfolina o bien sus sales, N-[3-(p-terc.-
- 10 butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetil-morfolina, N-[3-(p-terc.-butilfenil)-2-metilpropil]-piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-n-propil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N-(2,4,6-triclorofenoxetil)-N'-imidazol-il-urea, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorofenil)-oxiran-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol, a-(2-clorofenil)-a-(4-clorofenil)-5-pirimidin-metanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metil-pirimidina, a-(p-clorofenil)-3-piridinmetanol, 1,2-bis-(3-etoxycarbonil-2-tioureido)-benceno, 1,2-bis-(3-metoxycarbonil-2-tioureido)-benceno,
- estrobilurinas, tales como metil-E-metoxilmino-[a-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato, metil-E-2-[2-[6-(2-cianofenoxi)-pirimidin-4-iloxi]-fenil]-3-metoxiacrilato, metil-E-metoxilmino-[a-(2-fenoxifenil)]-acetamida, metil-E-metoxilmino-[a-(2,5-dimetilfenoxi)-o-tolil]-acetamida, metil-E-2-[2-[2-trifluorometilpiridil-6]-oximetil]-fenil]-3-metoxiacrilato, (E,E)-metoxilmino-[2-[1-(3-trifluorometilfenil)-etilidenaminoximetil]-fenil]-acetato de metilo, metil-N-(2-[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil]fenil)-N-metoxi-carbamato,
- 20

PF 53497

- anilino pirimidinas, tales como N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-anilina, N-[4-metil-6-(1-propenil)-pirimidin-2-il]-anilina, N-[4-metil-6-ciclopropil-pirimidin-2-il]-anilina,
- fenilpirroles, tales como 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-pirrol-3-carbonitrilo,
- amidas de ácido cinámico, tales como morfólida de ácido 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-acrílico, morfólida de ácido 3-(4-fluorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-acrílico,
- y diferentes fungicidas, tales como acetato de dodecilguanidina, 1-(3-bromo-6-metoxi-2-metil-fenil)-1-(2,3,4-trimetoxi-6-metil-fenil)-metanona, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxi-etil]-glutarimida, hexaclorobenceno, DL-metil-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-furoil(2)-alaninato, éster DL-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(2'-metoxiacetil)-alanin-metilico, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-aminobutírolactona, éster DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)-alaninmetílico, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-metoximetil-1,3-oxazolidin-2,4-diona, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamohidantoina, N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonyl)-2-metoximino]-acetamida, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-pentil]-1H-1,2,4-triazol, alcohol 2,4-difluoro-a-(1H-1,2,4-triazol-1-metil)-benzohidrílico, N-(3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis-(4-fluorofenil)-metilsilil)-metil)-1H-1,2,4-triazol, dimetilamida de ácido 5-cloro-2-ciano-4-p-tolil-imidazol-1-sulfónico, 3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxo-propil)-4-metil-benzamida.

Ejemplos de síntesis

Las prescripciones indicadas en los siguientes ejemplos de síntesis se usaron, variando en forma correspondiente, los compuestos de partida, para la generación de otros compuestos I. Los compuestos así obtenidos figuran en la siguiente Tabla con sus datos físicos.

5

Ejemplo 1: Preparación de dietil-(2-fluoro-4-metilfenil)-malonat

0,49 mol de malonato de dietilo se agregó dentro de 2 horas a 60°C a una mezcla de
10 0,51 mol de NaH y 140 ml de 1,4-dioxano. La mezcla se agitó unos 10 min a 60°C; luego se agregó 0,05 mol de Cu(I)Br. Después de 15 min se agregó una mezcla de 0,25 mol de 4-bromo-3-fluorotolueno y 10 ml de 1,4-dioxano. La mezcla de reacción se calentó unas 15 horas a 100°C, luego se enfrió a 15°C. Después de haber acidificado con 35 ml de HCl 1 2N a 15 a 20°C, se filtró el precipitado formado. El filtrado se
15 extrajo, las fases orgánicas se secaron después de la separación y luego se libraron del disolvente. Se obtuvieron 40 g del compuesto indicado en el título.

Ejemplo 2: Preparación de 5,7-dihidroxi-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina

20

Una mezcla de 14 g 3-amino-1,2,4-triazol, 0,17 mol del malonato del Ejemplo 1 y 50 ml de tributilamina se calentaron durante 6 horas a 180°C y luego se enfrió a 70°C. Después de haber adicionado una solución de 21 g de NaOH en 200 ml de agua se continuó agitando durante 30 min, luego se separó la fase orgánica y se extrajo la fase
25 acuosa con éter dietílico. A partir de la fase acuosa se precipitó el producto por

PF 53497

acidificación con HCl concentrado. Después de haber secado el precipitado filtrado, se obtuvieron 39 g del compuesto indicado en el título.

5 Ejemplo 3: Preparación de 5,7-dicloro-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina

Una mezcla de 30 g del compuesto del Ejemplo 2 y 50 ml de POCl₃ se calentaron durante 8 horas a reflujo, destilándose una parte del POCl₃. El residuo se vertió en una mezcla de CH₂Cl₂ y agua, se separó la fase orgánica, luego se secó y se libró del disolvente. A partir del residuo se obtuvieron 26 g del compuesto indicado en el título del p.f. 152°C.

15 Ejemplo 4: Preparación de 5-cloro-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-7-isopropilamino-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina [1-2]

Una solución de 1,5 mmol de Isopropilamina y 1,5 mmol de trietilamina en 10 ml de CH₂Cl₂ se agregó bajo agitación a una solución de 1,5 mmol del compuesto del Ejemplo 3 en 20 ml de CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a 20 a 25°C, luego se lavó con HCl diluido. La fase orgánica se separó, se secó y se libró del disolvente. A partir del residuo se obtuvieron tras cromatografía en silicagel 420 mg del compuesto indicado en el título de p.f. 121°C.

25 Ejemplo 5: Preparación de 5-ciano-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina

PF 53497

Una mezcla de 0,1 mol del compuesto I-3 y 0,25 mol de $N(C_2H_5)_4CN$ en 750 ml de dimetilformamida (DMF) se agitó a 20 - 25°C durante aprox. 16 horas. Después de haber adicionado agua y éter metil-terc.-butílico (MTBE) se separó la fase orgánica, se lavó con agua y después de haberla secado se libró del disolvente. Tras cromatografía en silicagel se obtuvieron a partir del residuo 6,23 g del compuesto indicado en el título.

^1H -NMR: 8,5 (s); 7,3 (t); 7,2 (d); 7,05 (d); 3,95 (d); 3,65 (d); 2,8 (t); 2,8 (t); 2,5 (s); 1,6 (m); 1,5 (m); 1,3 (m); 1,0 (d).

10

Ejemplo 6: Preparación de 5-metoxi-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina

Una solución al 30% en peso de 71,5 mmoles de $NaOCH_3$ se mezcló con una solución de 65 mmoles del compuesto del Ejemplo I-3 en 400 ml de metanol anhidro. Después de haber agitado durante aprox. 16 horas a 20 - 25°C se destiló el metanol y se absorbió el residuo en CH_2Cl_2 . La fase orgánica se lavó con agua y después del secado se libró del disolvente. A partir del residuo se obtuvieron tras cromatografía en silicagel 3,98 g del compuesto indicado en el título del p.f. 201°C.

20

Ejemplo 7: Preparación de 5-metil-6-(2-fluoro-4-metilfenil)-7-(4-metilpiperidin-1-il)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina

Una mezcla de 20 ml malonato de dietilo y 0,27 g (5,65 mmoles) de una dispersión al 50% en peso de NaH en aceite mineral en 50 ml de acetonitrilo se agitó durante unas

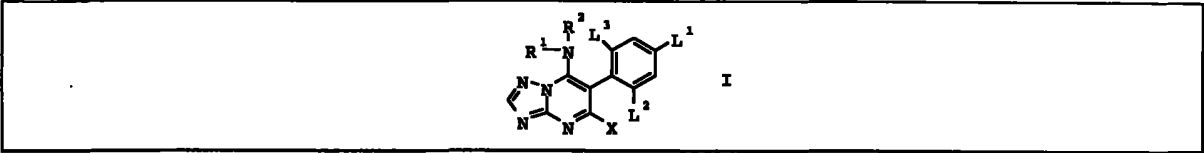
25

PF 53497

dos horas a 20 - 25°C. Se agregaron 4,71 mmoles del compuesto I-3, luego se agitó la mezcla durante unas 20 horas a 60°C. Se agregaron 50 ml de solución acuosa de NH₄Cl, luego se acidificó con solución diluida de HCl. Después de la extracción con MTBE y la separación de las fases, se secaron las fases orgánicas y se evaporaron. El
5 residuo se purificó por cromatografía en silicagel. El eluato fue absorbido con solución concentrada de HCl y mantenido durante 24 horas a 80°C. Después del enfriamiento se reguló la solución con solución diluida de NaOH a pH 5. Después de la extracción con MTBE y la separación de las fases, se secaron las fases orgánicas y se libraron del disolvente. A partir del residuo se obtuvieron tras cromatografía en silicagel 0,72 g
10 del compuesto indicado en el título.

¹H-NMR: 8,3 (s); 7,05 (m); 3,75 (d); 3,45 (d); 2,7 (t); 2,7 (t); 2,5 (s); 2,35 (s); 1,6 (m);
1,5 (m); 1,3 (m); 0,9 (d).

Tabla I: Compuestos de la fórmula I:



No.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	Datos físicos (p.f. [°C])
I-1	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	105
I-2	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	F	H	Cl	121
I-3	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	Cl	151
I-4	Cyclopentyl	H	CH ₃	F	H	Cl	145
I-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	127
I-6	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	97
I-7	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	188
I-8	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 147; B) 139
I-9	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155; B) 154
I-10	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155; B) 154
I-11	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	127
I-12	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	187
I-13	CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	124
I-14	H	H	CH ₃	F	H	Cl	247
I-15	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CN	(ver Ej. 5)

45

[Handwritten signature]

I-16	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	OCH ₃	(ver Ej. 6)
I-17	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CH ₃	(ver Ej. 7)
I-18	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	F	Cl	123
I-19	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	F	Cl	140
I-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	154
I-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-22	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-23	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	168

En caso de grupos R¹ quirales pueden existir, debido a la rotación inhibida del grupo fenilo, dos diastereómeros A) y B), que pueden distinguirse en sus propiedades físicas.

PF 53497**Ejemplos de la acción contra hongos nocivos**

La acción fungicida de los compuestos de la fórmula general I se pudo demostrar mediante los ensayos siguientes:

5

Las sustancias activas se prepararon separadamente o conjuntamente como emulsión al 10% en una mezcla de 70% en peso de ciclohexanona, 20% en peso de NekanilR LN (LutensolR AP6, humectante con efecto emulsionante y dispersante a base de alquilfenoles etoxilados) y 10% en peso de WettolR EM (emulsionante no iónico a base de aceite de recino etoxilado) y se diluyeron con agua según la concentración deseada.

10

Ejemplo de aplicación 1 - Eficiencia contra la marchitez temprana del tomate causada por *Alternaria solani*

15

Las hojas de plantas de tomate crecidas en macetas de la especie "Große Fleischtomate St. Pierre" se pulverizaron hasta chorrear con una suspensión acuosa, preparada a partir de 10% de principio activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante. El día siguiente, se infectaron las hojas con una suspensión acuosa de zoosporas de *Alternaria solani* en 2% de solución de biomalta con una densidad de $0,17 \times 10^8$ esporas/ml. A continuación, se colocaron las plantas en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas de entre 20 y 22°C. Después de cinco días, la marchitez se había desarrollado en las plantas no tratadas, pero infectadas tan fuertemente, que la infección pudo ser determinada visualmente en %.

20

25

PF 53497

En este ensayo, las plantas tratadas con 250 ppm de los principios activos Nos. I-1 a I-4, I-8A, I-8B, I-11 y I-17 de la Tabla I presentaron una infección de, como máximo, un 3%, mientras que las plantas no tratadas estaban infectadas en hasta el 90%.

5 **Eemplo de aplicación 2 - Efecto contra la helminotsporiosis de la cebada causada por *Pyrenophora teres***

Las hojas de plántulas de cebada cultivadas en macetas de la especie "Igr" se pulverizaron hasta chomear con una preparación acuosa de sustancia activa
10 compuesta de una solución madre de 10% de principio activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsionante, y 24 horas después de que había secado la capa pulverizada se inocularon con una suspensión acuosa de zoosporas de *Pyrenophora teres* [syn. *Drechsleria*], el agente patógeno de la helminosporiosis. A continuación, se colocaron las plantas en el invernadero a temperaturas de entre 20 y 24°C y 95 hasta 100% de
15 humedad relativa del aire. Después de seis días se determinó visualmente la extensión del desarrollo de la infección en la superficie total de las hojas.

En este ensayo, las plantas tratadas con 250 ppm de los principios activos Nos. I-2 a I-4, I-8B y I-11 de la Tabla I presentaron una infección de, como máximo, un 7%,
20 mientras que las plantas no tratadas estaban infectadas en hasta un 100%.

**Ejemplo de aplicación 3 - Efecto protector contra la quema del arroz causada por
*Pyricularia oryzae***

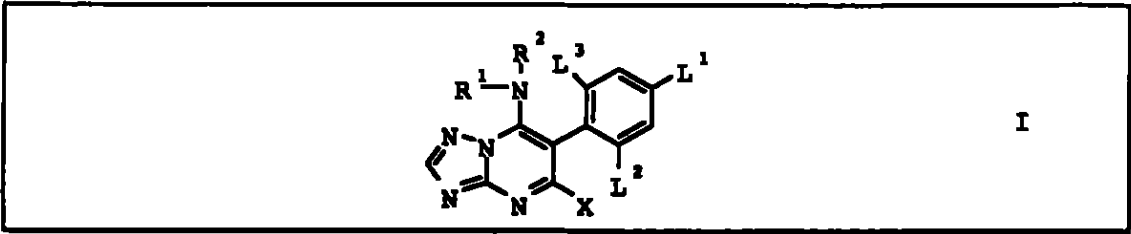
Las hojas de plántulas de arroz crecidas en macetas de la variedad "Tai-Nong 67" se
5 pulverizaron hasta chorrear con una preparación acuosa de principio activo, preparada
a partir de una solución madre de 10% de principio activo, 85% de ciclohexanona y 5%
de emulsionante. al día siguiente se inocularon las plantas con una suspensión acuosa
de zoosporas de *Pyricularia oryzae*. A continuación, se colocaron las plantas de
ensayo para 6 días en cámaras climáticas a 22 - 24°C y 95 - 99% de humedad relativa
10 del aire. Entonces se evaluó visualmente la extensión del desarrollo de la infección en
las hojas.

En este ensayo, las plantas tratadas con 250 ppm de los principios activos Nos. I-1, I-
3, I-4, I-8A, I-8B, I-11 y I-17 de la Tabla I presentaron una infección de, como máximo,
15 un 15%, mientras que las plantas no tratadas estaban infectadas en hasta un 80%.

141

Reivindicaciones

1. Triazolopirimidinas de la fórmula I



5

en la que los sustituyentes tienen los significados siguientes:

L¹ significa alquilo C₁-C₄;

10 L² significa halógeno;

L³ significa hidrógeno o halógeno;

15 X significa halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o C₁-C₂-
 halógenoalcoxi;

20 R¹,R² significan, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₃,
 halógenoalquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₂-C₁₀, alcadienilo
 C₄-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀ o
 alquilo C₄-C₁₀, que no presenta ningún centro de quiralidad, o
 cicloalquinilo C₃-C₈, fenilo, naftilo, o un heterociclo saturado,
 parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que

contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S,

5 R^1 y R^2 también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al que están unidos, un anillo de cinco o seis miembros, que puede estar interrumpido por un átomo del grupo: O, N y S y/o llevar uno o varios sustituyentes del grupo: halógeno, alquilo C_1-C_6 , halógenoalquilo C_1-C_6 y oxi- C_1-C_3 -alquilenoxi o un átomo de N y un átomo de C vecinos pueden estar ligados con una cadena de alquileo con 1 a 4 átomos de carbono;

10

pudiendo R^1 y/o R^2 estar sustituidos por uno a tres grupos R^a iguales o diferentes:

15

R^a significa halógeno, ciano, nitro, hidroxí, alquilo C_1-C_6 , halógenoalquilo C_1-C_6 , alquilcarbonilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , halógenoalcoxi C_1-C_6 , alcoxycarbonilo C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquillamino C_1-C_6 , di-alquillamino- C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alqueniloxi C_2-C_6 , alquililoxi C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , fenilo, naftilo, heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático

20 de cinco a diez miembros, que contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S,

pudiendo estos grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos estar parcial o completamente halogenados o llevar uno a tres grupos

R^b:

R^b significa halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, mercapto, amino, carboxilo, aminocarbonilo, aminotiocarbonilo, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alqueniloxi, alquiniloxi, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, alquilamino, dialquilamino, formilo, alquilcarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfoxilo, alcoxycarbonilo, alquilcarboniloxi, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilaminotiocarbonilo, dialquilaminotiocarbonilo, pudiendo los grupos alquilo en estos radicales contener 1 a 6 átomos de carbono y conteniendo los grupos alquenilo o alquinilo enncionados en estos radicales 2 a 8 átomos de carbono;

y/o uno a tres de los radicales siguientes:

cicloalquilo, cicloalcoxi, heterociclilo, heterocicliloxi, cuyos sistemas cíclicos pueden contener 3 a 10 miembros anulares; arilo, ariloxi, ariltio, aril-alcoxi-C₁-C₆, aril-alquilo-C₁-C₆, hetarilo, hetariloxi, hetariltio, conteniendo los radicales arilo, preferentemente, 6 a 10 miembros anulares, los radicales hetarilo 5 ó 6 miembros anulares , cuyos sistemas cíclicos pueden estar parcial o completamente halogenados o sustituidos por grupos alquilo o haloalquilo.

~~144~~
144

2. Compuestos de la fórmula I según la reivindicación 1, en la que R¹ y R² tienen los significados siguientes:

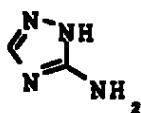
R¹, R² significan, independientemente, hidrógeno, alquilo C₁-C₃,
halógenoalquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₂-C₁₀, alcadienilo
5 C₄-C₁₀, alquinilo C₂-C₁₀ o

cicloalquinilo C₃-C₈, fenilo, naftilo, o un heterociclo saturado,
parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que
contiene uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S,

10 R¹ y R² también pueden formar junto con el átomo de nitrógeno, al que
están unidos, un anillo de cinco o seis miembros, que puede estar
interrumpido por un átomo del grupo: O, N y S y/o llevar uno o varios
sustituyentes del grupo: halógeno, alquilo C₁-C₆, halógenoalquilo C₁-C₆
15 y oxi-C₁-C₃-alquilenoxi o un átomo de N y un átomo de C vecinos
pueden estar ligados con una cadena de alquileo con 1 a 4 átomos de
carbono;

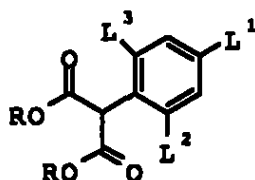
20 pudiendo R¹ y/o R² estar sustituidos por uno a tres grupos R^a iguales o
diferentes.

3. Procedimiento para la obtención de los compuestos de la fórmula I según la
reivindicación 1 en la que X significa halógeno, clano, alcoxi C₁-C₄ o
halógenoalcoxi C₁-C₂, por reacción de 5-aminotriazol de la fórmula II



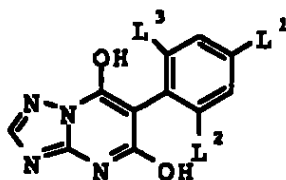
II

con malonatos de fenilo de la fórmula III,



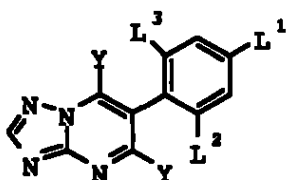
III

donde R significa alquilo C₁-C₆, en dihidroxitriazolopirimidinas de la fórmula IV



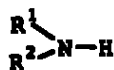
IV

5 y halogenación en compuestos de dihalógeno de la fórmula V,



V

donde Y significa halógeno, especialmente, cloro o bromo, reacción con aminas de la fórmula VI,



VI

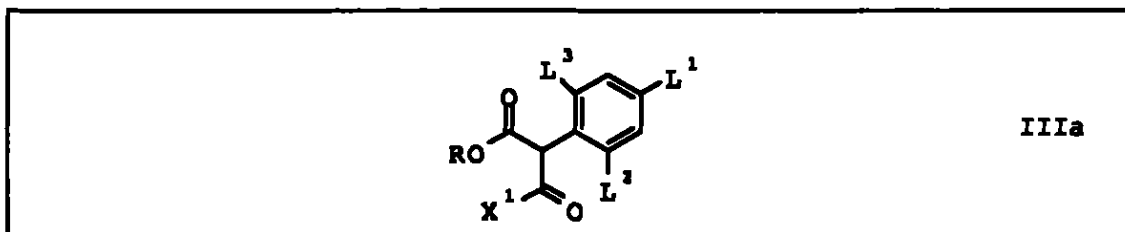
10 en la que R¹ y R² tienen los significados indicados en la reivindicación 1, en 5-halógeno-7-aminotriazolopirimidinas de la fórmula I, en la que X significa halógeno, y, para la obtención de compuestos de la fórmula I, en la que X es

ciano, alcoxi C₁-C₄ o halógenoalcoxi C₁-C₂, transformación con compuestos de la fórmula VII,

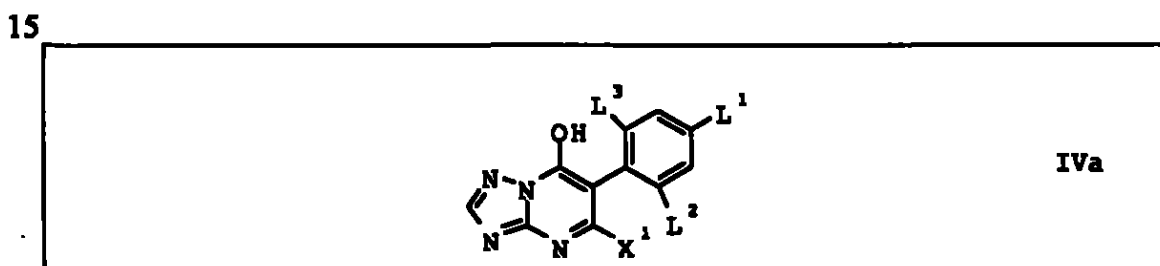


que, dependiendo del significado del grupo X'a introducir, representa un clanuro, alcoxilato o halógenoalcoxilato, y donde M representa un catión amonio, tetraalqzilamonio, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo.

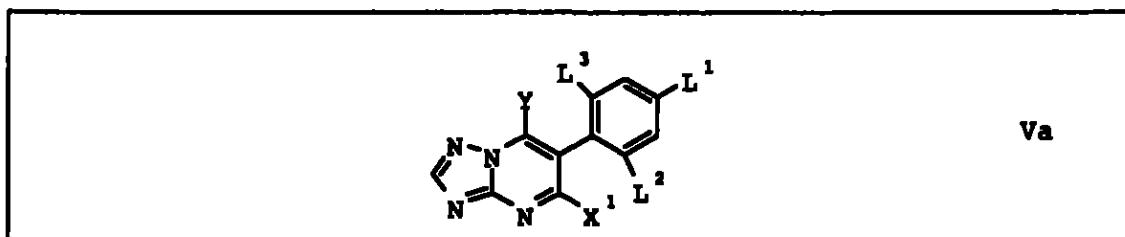
4. Procedimiento para la obtención de los compuestos de la fórmula I según la reivindicación 1, en la que X significa alquilo C₁-C₄, por reacción de 5-aminotriazol de la fórmula II según la reivindicación 3 con compuestos de dicarbonilo de la fórmula IIIa,



en la que R y X¹ significan alquilo C₁-C₄, en hidroxitriazolopirimidinas de la fórmula IVa



y halogenación en compuestos de la fórmula V,



donde Y significa halógeno, especialmente, cloro o bromo, transformación con aminas de la fórmula VI según la reivindicación 3 en triazolopirimidinas de la fórmula I, donde X significa alquilo C₁-C₄.

- 5 5. Compuestos de las fórmulas III, IIIa, IV y IVa según las reivindicaciones 3 y 4.
6. Producto apropiados para combatir hongos nocivos, que contiene un soporte sólido o líquido y un compuesto de la fórmula general I según la reivindicación 1.
- 10 7. Uso de los compuestos I según la reivindicación 1 para la obtención de un producto apropiado para combatir hongos nocivos.
8. Procedimiento para combatir hongos nocivos, caracterizado porque se tratan los hongos o los materiales, plantas, el suelo o las semillas a proteger frente a la
- 15 infección por los hongos con una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula general I según la reivindicación 1.

~~148~~
148

Triazolopirimidinas fungicidas, procedimiento para su obtención y su uso para combatir hongos nocivos, así como productos, que las contienen

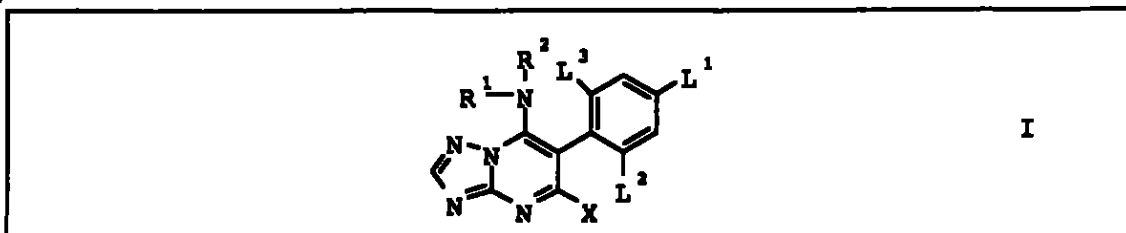
Resumen

5

Procedimiento para la obtención de estos compuestos, productos que los contienen, así como su uso para combatir hongos nocivos.

Triazolopirimidinas de la fórmula der Formel I,

10



en la que los sustituyentes tienen los significados siguientes:

L¹ es alquilo; L² halógeno; L³ hidrógeno oder halógeno; X halógeno, clano, alquilo, alcoxi halógenoalcoxi;

15

R¹, R² son hidrógeno, alquilo, halógenoalquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadlenilo, alquinilo o cicloalquinilo, fenilo, naftilo, o un heterociclo saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco a diez miembros, que contienen uno a cuatro heteroátomos del grupo: O, N o S,

20

R¹ y R² también pueden formar con el átomo de nitrógeno, al que están ligados, un anillo de cinco o seis miembros, que puede estar interrumpido por

un átomo del grupo: O, N y S y/o estar interrumpido

pudiendo R¹ y/o R² estar sustituido en la forma indicada en la descripción;

- 5 procedimientos y productos intermedios para la obtención de estos compuestos, productos que los contienen, así como su uso para combatir hongos nocivos.



F RMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



Rynni
Technologies S.A.
Calle 100 No. 100-100, San José, Costa Rica

150

Expediente No		04119360	No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMANO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMANO OFICIO	1	✓
10	OTROS:		
Observaciones: este final			

159

Radicacion : 84119360 CORR0050 Folios: 159
Fecha (AM): 2004-11-26 17:19:54
Tramite : 811 FCT-PALETT 379 FASE NACI 411 PRESENTA
Referencia: 2023 DIVISION DE MEDIOS CREATIVOS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 87,166
FECHA : NOVIEMBRE 8 DE 2004

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	32758694	08/11/2004	55,446,000.00

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

RESPONSIBLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Ab 00361-841-0389

152160

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicaion : 84119368 88888888
Fecha (RCO): 2004-11-26 17:19:54
Trasite : 811 FCT-PATENT 375 FASE INCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 155

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

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

Firma Responsable: Claudia M Nova

Fecha:

153

2020
Bogotá DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:	Radicación No.	04-119360
	Solicitud Internacional	PCT/EP03/04498
	Fecha inicio fase nacional	03-12-2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1703
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Prppiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC 22 DIC. 2004


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

CESION

ASSIGNMENT

Yo. (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned *(nosotros, abajo firmantes)*

Jordi Tormo i Blasco
Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach
Germany
Citizen of Spain
Carsten Blettner
Richard-Wagner-Str. 48, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany
Bernd Müller
Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany
Markus Giewehr
Goethestraße 21, 56288 Kastellaun
Germany
Citizen of Germany
Wassilios Grammenos
Borsigstr. 5, 67053 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Greece
Thomas Grotz
Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim
Germany
Citizen of Germany
Andreas Gypser
B 4 4, 68159 Mannheim
Germany
Citizen of Germany
Joachim Rheinheimer
Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany
Peter Schäfer
Römerstr.1, 67308 Ottersheim
Germany
Citizen of Germany
Frank Schieweck
Lindenweg 4, 67258 Heßheim
Germany
Citizen of Germany

domiciliado(s) en

155

Anja Schwögl
 Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim
 Germany
 Citizen of Germany
 Eberhard Ammermann
 Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim
 Germany
 Citizen of Germany
 Siegfried Strathmann
 Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof
 Germany
 Citizen of Germany
 Gisela Lorenz
 Erlenweg 13, 67434 Neustadt
 Germany
 Citizen of Germany
 Reinhard Stierl
 Ginsterstr.17, 67112 Mutterstadt
 Germany
 Citizen of Germany

declaramos bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
 inventor(es) de la invención:

**TRIAZOLOPYRIMIDINAS FUNGICIDAS, PROCEDI-
 MIENTO PARA SU OBTENCION Y SU USO PARA
 COMBATIR HONGOS NOCIVOS, ASI COMO PRO-
 DUCTOS, QUE LAS CONTIENEN.**

declaramos así mismo que cedo(emos) y
 transfiero(emos), sin limitación, a favor de la sociedad

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT

constituida y existente de conformidad con las leyes de
 Alemania

domiciliada en 67056 Ludwigshafen,
 República Federal de Alemania.

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
 citada Compañía queda facultada para solicitar en su
 nombre la patente correspondiente en la República de
 Colombia.

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
 invention:

*Fungicidal triazolopyrimidines, their preparation and their
 use in the control of harmful fungi, and compositions
 comprising them*

state as well, that assign, without reservations or limitations
 in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
 the laws of

Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
 mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
 for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

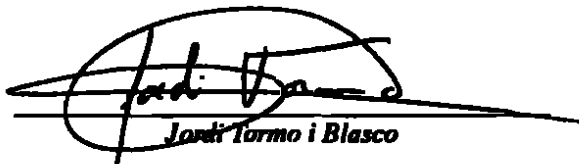
Dado y firmado hoy

Given and signed this

11. Feb. 2003

Firma

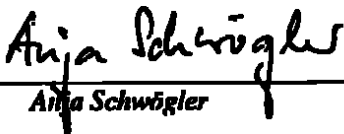
Signature


Jordi Torno i Blasco
Cursten Blettner
Bernd Müller
Markus Gewehr
Wassilios Grammenos
Thomas Grote
Andreas Gypser
Joachim Rheinheimer
Peter Schäfer

157



Frank Schieweck



Anja Schwögl



Eberhard Ammermann



Siegfried Strathmann



Gisela Lorenz



Reinhard Stierl

158

Colombia

Seite 5

0000053497

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A los días del mes de de 200

On this 11th day of February 2003

ante mí, Notario Público de

before me, a Notary Public ~~at~~ at Ludwigshafen,
Federal Republic of Germany

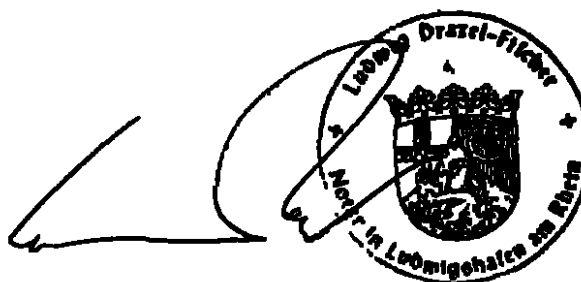
compareció(eron) personalmente

personally appeared Jordi Tormo i. Blasco,
Carsten Blettner, Bernd Müller, Markus
Geweir, Wassilios Grammenos, Thomas Grote,
Andreas Gypser, Joachim Rheinheimer, Peter
Schäfer, Frank Schieweck, Anja Schwögler,
Eberhard Ammermann, Siegfried Strathmann
and Reinhard Stierl

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who ~~has~~ (have)
legal capacity to execute it.

4



Notario Público

Notary Public

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WFFODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

U.R.Nr. 330/2003

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Jordi Tormo i Blasco, residing at Carl-Benz-Straße 10-3, 69514 Laudenbach, Germany, personally known to me,
2. Mr. Carsten Blettner, residing at An der Mittagsweide 59, 67065 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
3. Mr. Bernd Müller, residing at Stockingerstraße 7, 67227 Frankenthal, Germany, personally known to me,
4. Mr. Markus Gewähr, residing at Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Germany, personally known to me,
5. Mr. Wassilios Grammenos, residing at Borsigstraße 5, 67053 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
6. Mr. Thomas Grote, residing at Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim, Germany, personally known to me,
7. Mr. Andreas Gypser, residing at B 4-4, 68159 Mannheim, Germany, personally known to me,
8. Mr. Joachim Rheinheimer, residing at Merziger Str. 24, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
9. Mr. Peter Schäfer, residing at Römerstraße 1, 67308 Ottersheim, Germany, personally known to me,
10. Mr. Frank Schieweck, residing at Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Germany, personally known to me,
11. Mrs. Anja Schwögl, residing at Heinrich-Lanz-Straße 3, 68165 Mannheim, Germany, personally known to me,
12. Mr. Eberhard Ammermann, residing at Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim, Germany, personally known to me,

13. Mr. Siegfried Strathmann, residing at
Donnersbergstraße 9, 67117 Limburgerhof, Germany,
personally known to me,
14. Mr. Reinhard Stierl, residing at Ginsterstraße
17, 67112 Mutterstadt, Germany, personally known
to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 11th day of February, 2003



Notar

Wert: 5.112,92 Euro

161

A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Ludwig Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 18. Februar 2003
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 108-114/03

9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

162

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 11.24/04b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión por medio del cual: Jordi Tormo i Blasco; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514, Laudenbach, Alemania, ciudadano español; Carsten Blettner, Richard-Wagner-Str. 48, 68165 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Bernd Müller, Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal, Alemania, ciudadano alemán; Markus Gewehr, Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Alemania, ciudadano alemán; Wassilios Grammenos, Borsigstr.5, 67053 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano griego; Thomas Grote, Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano alemán; Andreas Gypser, B 4 4, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Joachim Rheinheimer, Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán; Peter Schäfer, Römerstr.1, 67308 Ottersheim, Alemania, ciudadano alemán; Frank Schieweck, Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania, ciudadano alemán; Anja Schwöglar, Heinrich-Lanz-Str.3, 68165 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Eberhard Ammermann, Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim, Alemania, ciudadano alemán; Siegfried Strathmann, Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof, Alemania, ciudadano alemán; Gisela Lorenz, Erlenweg 13, 67434 Neustadt, Alemania, ciudadana alemán y Reinhard Stierl, Ginsterstr.17, 67112 Mutterstadt, Alemania, ciudadano alemán, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención *"Triazolopirimidinas fungicidas, procedimientos para su obtención y su uso para combatir hongos nocivos, así como productos que las contienen"* y declaran así mismo que ceden y transfieren sin

limitación a favor de la sociedad **BASF Aktiengesellschaft** constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania domiciliada en el 67056 Ludwigshafen, Alemania todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

11 FEB. 2003

<u>Firma Ilegible</u>
Jordi Tormo i Blasco
<u>Firma Ilegible</u>
Carsten Blettner
<u>Firma Ilegible</u>
Bernd Müller
<u>Firma Ilegible</u>
Markus Gewerh
<u>Firma Ilegible</u>
Wassilios Grammenos
<u>Firma Ilegible</u>
Thomas Grote
<u>Firma Ilegible</u>
Andreas Gypser
<u>Firma Ilegible</u>
Joachim Rheinheimer
<u>Firma Ilegible</u>
Peter Schäfer
<u>Firma Ilegible</u>
Frank Schieweck
<u>Firma Ilegible</u>
Anja Schwöglar
<u>Firma Ilegible</u>
Eberhard Ammermann
<u>Firma Ilegible</u>
Siegfried Strathmann
<u>Firma Ilegible</u>
Reinhard Stierl

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) del 11 de febrero de 2003 expedida por Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen, República Federal de Alemania, certificando las firmas de Jordi Tormo i Blasco, Carsten Blettner, Bernd Müller, Markus Gewehr, Wassilios Grammenos, Thomas Grote, Andreas Gypser, Joachim Rheinheimer, Peter Schäfer, Frank Schieweck, Anja Schwögler, Eberhard Ammermann, Siegfried Strathmann y Reinhard Stierl en el anterior documento y la capacidad legal de los signatarios para otorgarlo.

Firma Ilegible Sello Notarial
Notario Público

Urk.R. Nr. 330/2003

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. El señor Jordi Tormo i Blasco, domiciliado en en Carl-Benz-Straße 10-3, 69514, Laudendbach, Alemania, a quién conozco personalmente,
2. El señor Carsten Blettner, domiciliado en An der Mittagsweide 59, 67065 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente,
3. El señor Bernd Müller, domiciliado en Stockingerstraße 7, 67227 Frankenthal, Alemania, a quién conozco personalmente,
4. El señor Markus Gewehr, domiciliado en Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Alemania, a quién conozco personalmente,
5. El señor Wassilios Grammenos, domiciliado en Borsigstraße 5, 67053 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente,
6. El señor Thomas Grote, domiciliado en Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, a quién conozco personalmente,

165

7. El señor Andreas Gypser, domiciliado en B 4-4, 68159 Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
 8. El señor Joachim Rheinheimer, domiciliado en Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente,
 9. El señor Peter Schäfer, domiciliado en Römerstraße 1, 67308 Ottersheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
 10. El señor Frank Schieweck, domiciliado en Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
 11. La señora Anja Schwögler, domiciliada en Heinrich-Lanz-Straße 3, 68165 Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente,;
 12. El señor Eberhard Ammermann, domiciliado en Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
 13. El señor Siegfried Strathmann, domiciliado en Donnersbergstraße 9, 67117 Limburgerhof, Alemania, a quién conozco personalmente,
 14. El señor Reinhard Stierl, domiciliado en Ginsterstraße 17, 67112 Mutterstadt, Alemania, a quién conozco personalmente,
- son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 11 de Febrero de 2003

Sello de Firma Ilegible
Oblea Notario Público
(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificada el 18 de febrero de 2003 con el Nr. 91 Kb-108-114/03 firmado por Christian Köneke.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-6236/WPCL002G/COLO 00361-841-038-9


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANT
 B... TA, HAGO CONSTAR QUE LA(S)

 CON LA FIRMA REGISTRADA POR
 _____ EN ESTA NOTARIA
 SANT...
 25 NOV 2006



NO SE ASUME
 RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 2006 NOV 25 A 2:59
luc
 JEFE DE LEGALIZACIONES
 BOGOTA B.C.

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES
 289362
Diego Vireas
 CUYA FIRMA APARECE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPENA
 LAS FUNCIONES INDICADAS

166
1

TRADUCCION OFICIAL No. 10462

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e Inglés, por medio del cual los señores

Jordi Tormo I Blasco
domiciliado en Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach, Alemania
Ciudadano de España
Carsten Blettner
domiciliado en An der Mittagsweide 59, 67065 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Alemania
Bernd Müller
domiciliado en Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal, Alemania
Ciudadano de Alemania
Markus Gewehr
domiciliado en Goethestraße 21, 56288 Kastellaun, Alemania
Ciudadano de Alemania
Wassilios Grammenos
domiciliado en Borsigstr. 5, 67053 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Grecia
Thomas Grote
domiciliado en Im Hoehenhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Andreas Gypser
B 4 4, 68159 Mannheim, Alemania,
domiciliado en Ciudadano de Alemania
Joachim Rheinheimer
domiciliado en Merziger Str. 24, 67063 Ludwigshafen, Alemania
Ciudadano de Alemania
Peter Schäfer
domiciliado en Römerstr. 1, 67308 Ottersheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Frank Schieweck
domiciliado en Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Anja Schwögl
domiciliada en Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim, Alemania
Ciudadana de Alemania
Eberhard Ammermann
domiciliado en Von -Gagem-Str. 2, 64646 Heppenheim, Alemania
Ciudadano de Alemania
Siegfried Strathmann
domiciliado en Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof, Alemania
Ciudadano de Alemania

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 del 6 de marzo 1978

167
2

Gisela Lorenz
domiciliada en Erlenweg 13, 67434 Neustadt, Alemania
Ciudadana de Alemania
Reinhard Stier
domiciliado en Ginsterstr. 17, 67112 Mutterstadt, Alemania
Ciudadano de Alemania

declaran bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la Invención **TRIAZOLOPIRIMIDINAS FUNGICIDAS, PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCION Y SU USO PARA COMBATIR HONGOS NOCIVOS, ASI COMO PRODUCTOS QUE LAS CONTIENEN** y ceden sin limitación a la sociedad **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Dado y firmado el 11 de febrero de 2003. Hay catorce firmas ilegibles de los señores cedentes; falta la firma de la señora Lorenz, la cual aparece en un documento aparte.

Autenticación notarial en inglés (INDIVIDUO) de las catorce firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 11 de febrero de 2003.

Autenticación notarial en inglés de las catorce firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 11 de febrero de 2003, bajo el No. 330/2003. Fdo.: firma ilegible, (Hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

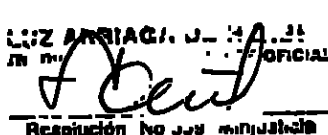
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer

3. Actuando en calidad de notario público

4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer, notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)

LIZ ARIAGI, J. H. J.
IN NO. 11.11.03 OFICIAL

Resolución No. 11.11.03

6. el 18 de febrero de 2003

7. por el Presidente del Tribunal Regional

8. bajo el No. 91 Eb - 108-114/03

9. Sello

(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma

Fdo.: firma ilegible

(Christian Koneke)

Juez del Tribunal Regional

Costas:

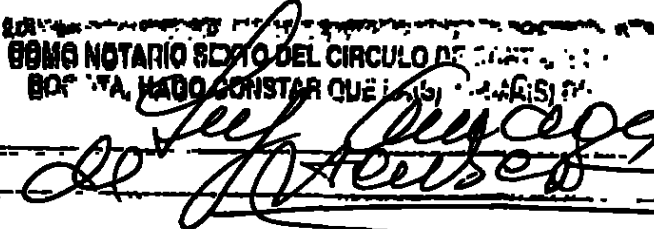
Derechos 12,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 24 de noviembre de 2004

C. 3638

LUZ ARRIAGA DE HEREDIA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Heredia
Resolución No. 599

BOMBO NOTARIO SECTOR DEL CIRCULO DE NOTARIOS
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE EL/LOS

 CON LA FIRMA DEL/LOS NOTARIO/A
 EN ESTA AUSENCIA
 SANTAFE DE BOGOTA, 25 NOV 2006



NO SE ASUME
 RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 2006 NOV 25 A 3 00
 Jefe de LEGALIZACIONES
 BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES
 289363
 CUYA FIRMA APARECE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPEÑA
 LAS FUNCIONES INDICADAS