

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



Organización y  
Digitalización CSA Ltda

PCT

SOLICITUD

**PATENTE DE INVENCION**

09-2749

21 EXPEDIENTE No.

54 TÍTULO

AZOLILMETILOXIRANOS, SU USO PARA COMBATIR HONGOS

FITOPATOGENOS, ASI COMO PRODUCTOS QUE LOS CONTIENEN

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

BASF SE

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22 BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO



FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE  
PCT  
ENTRADA EN FASE NACIONAL 21 ene 2009

|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | SOLICITUD DE:                                           |                                                                                                                                                                                                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patente de Invención.                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad. |                                                                                                                                                                                                           |
| <input type="checkbox"/> Capítulo I.                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <input checked="" type="checkbox"/> Capítulo II.        |                                                                                                                                                                                                           |
| 2                                                                                                                                                                                                                                            | Nombre: BASF SE<br>sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.<br><br>Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania<br><br>Domicilio: Ludwigshafen, Alemania                                                                                                                                    |                                                         | IDENTIFICACIÓN<br><br>C.C. <input type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br><br>Número _____                         |
| 3                                                                                                                                                                                                                                            | Nombre: EMILIO FERRERO<br>Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35<br>Teléfono: 347 36 11<br>Fax: 211 86 50<br>E-mail: <a href="mailto:clientes@cavelier.com">clientes@cavelier.com</a><br>Domicilio: Bogotá, Colombia.                                                                                            |                                                         | IDENTIFICACIÓN<br><br>C.C. <input checked="" type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br><br>Número 438.019 T.P 31.929 |
| 4                                                                                                                                                                                                                                            | 1. Jochen DIETZ<br>Spelzentrass 2a,<br>68167 Mannheim,<br>Alemania<br><br>3. Bern MÜLLER<br>Stockingerstrasse 7,<br>67227 Frankenthal,<br>Alemania<br><br>5. Jens RENNER<br>Lorbeerweg 2,<br>67098 Bad Dürkheim,<br>Alemania<br><br>7. Alice GLÄTTLI<br>Sophienstrasse 13a,<br>68165 Mannheim,<br>Alemania |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |
| 2. Thomas GROTE<br>Im Höhnhausen 18,<br>67157 Wachenheim,<br>Alemania<br><br>4. Jan Klaas LOHMANN<br>Gräfenaustrasse 20,<br>67063 Ludwigshafen,<br>Alemania<br><br>6. Sarah ULMSCHNEIDER<br>Lorbeerweg 2,<br>67098 Bad Dürkheim,<br>Alemania |                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |
| 5                                                                                                                                                                                                                                            | PCT (86)<br>Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2007/055932</u> Fecha: <u>15 de junio de 2007</u><br>Publicación Internacional No. <u>WO 2007/147778 A1</u> Fecha: <u>27 de diciembre de 2007</u>                                                                                                         |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |
| 6                                                                                                                                                                                                                                            | Título (54)<br><b>AZOLILMETILOXIRANOS, SU USO PARA COMBATIR HONGOS<br/>FITOPATÓGENOS, ASÍ COMO PRODUCTOS QUE LOS CONTIENEN</b>                                                                                                                                                                             |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |
| 7                                                                                                                                                                                                                                            | Clasificación Internacional (51) <u>C07D 405/006</u>                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                         |                                                                                                                                                                                                           |

|   |                                                                    |                     |                     |                          |
|---|--------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| 8 | Prioridad                                                          | (33) País de Origen | (32) Fecha          | (31) Número de Solicitud |
|   | SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/> | EP                  | 21 de junio de 2006 | 06115766.5               |

9

Comprobante de pago No.: 9-497

Fecha: 6 de enero de 2009

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☐

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 solicitud 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

☐

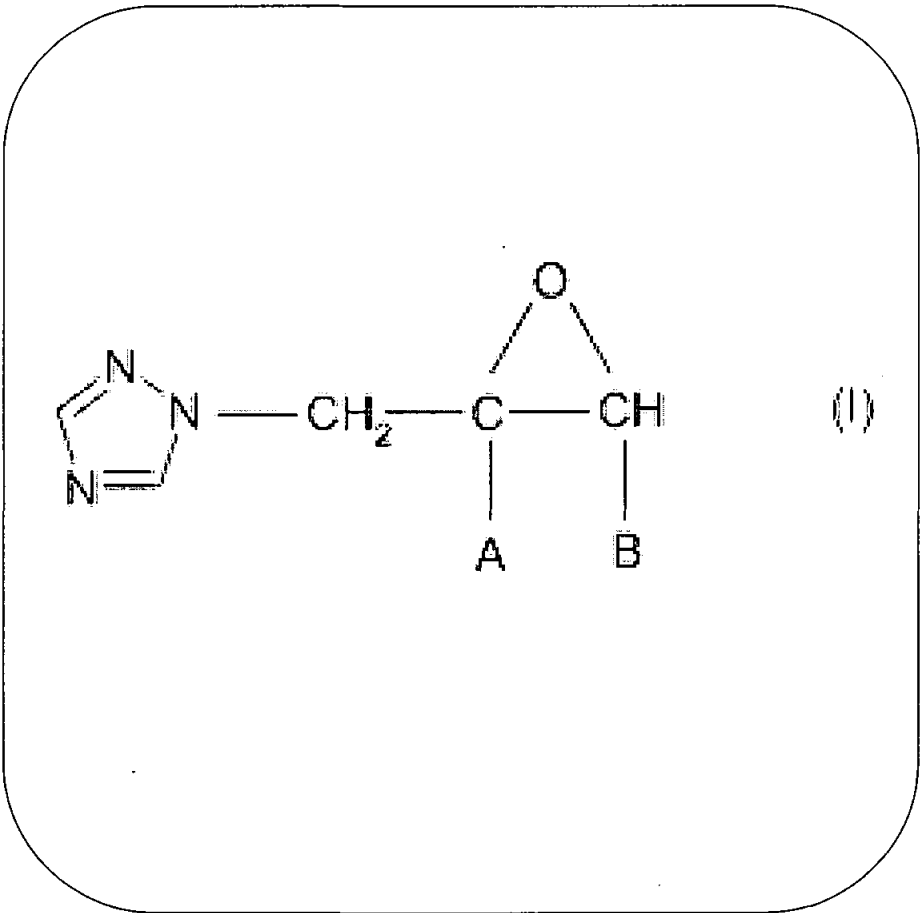
De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒

Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA :   
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

y

**DOCUMENTOS ANEXOS**

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/147778 A1

Descripción:

Páginas 22 en el idioma original

Páginas 38 en español

Reivindicaciones: Número (s) 9

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción del cambio de nombre de la solicitante de **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** a **BASF SE**.
4. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.
5. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE  
INTERNACIONAL**

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseññas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

## REPRESENTACION Y PODER

## REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

El presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, 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 mis (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 presentare 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 suplentes, 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, confiero (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, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseññas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, judicial, arbitral, and of unfair competition, as well as before Arbitration Courts, in matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs, the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin, their renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation and the registration or licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal,

6

protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

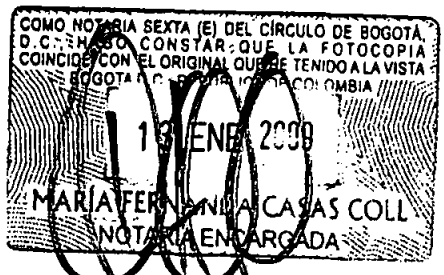
Dado y firmado hoy/Given and signed this 3<sup>rd</sup> day of April 2008  
en/in Ludwigshafen am Rhein  
por/by \_\_\_\_\_

Firma BASF SE

Signatura

*ppa. Cimniak* *ppa. Wallon*

Dr. Thomas Cimniak      Dr. Alexander Wallon  
directors



U.R.Nr. 819 /2008

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

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist, at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander **Wallon**, chemist at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

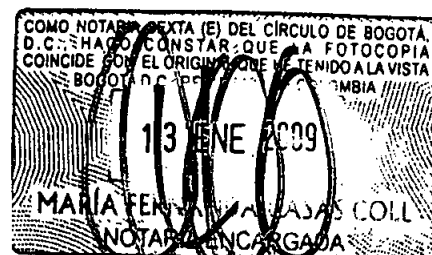
**BASF SE (Societas Europaea = European Company)**, Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3<sup>rd</sup> day of April, 2008



notary public

Wert: 5.112,92 Euro



APOSTILLE

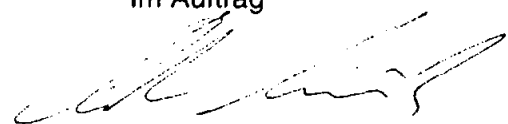
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland  
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar  
D r a x e l - F i s c h e r
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

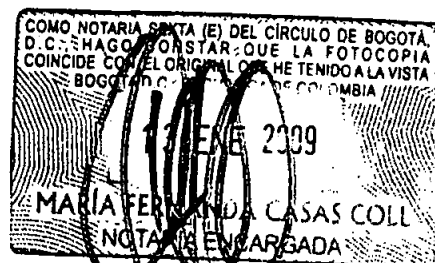
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift  
Im Auftrag



(Christian Köneke)  
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:  
Gebühr 12,-- €



Beglaubigte Abschrift  
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO  
über die Rechtsnachfolge der  
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**  
Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.

2. **BASF SE**  
Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.  
Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

**Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.**

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

3. **Nachweis**  
Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



Notar/Notary Public

certified copy

Certificate  
in conformity with Sec. 21 of the Federal German  
Ordinance for Notaries (BNotO)  
concerning the legal succession of  
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**  
BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.

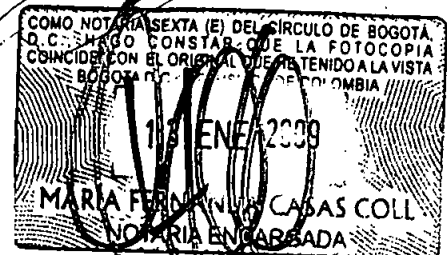
2. **BASF SE**  
As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.  
BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court - court of registry - of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

**Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.**

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. **Confirmation**  
Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforescribed legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany), January 14, 2008



Die Übereinstimmung vor-  
stehender Abschrift mit  
der Urschrift wird hiermit  
beglaubigt.

Ludwigshafen am Rhein  
(Bundesrepublik Deutschland)  
den, 22. Januar 2008

I hereby certify the copy  
reproduced above to be a  
true and correct copy of  
the original record.

Ludwigshafen/Rhine  
(Federal Republic of Germany),  
January 22, 2008



Notar/Notary Public

Gebührenwert: 2.000,--EUR

Value of fee: 2.000,--EUR



10

## APOSTILLE

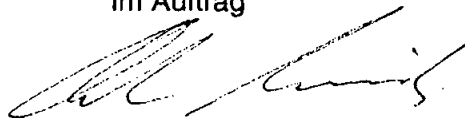
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland  
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar  
D r a x e l - F i s c h e r
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

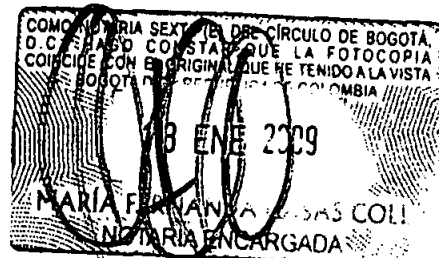
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift  
Im Auftrag



.....  
(Christian Köneke)  
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:  
Gebühr 10,-- €

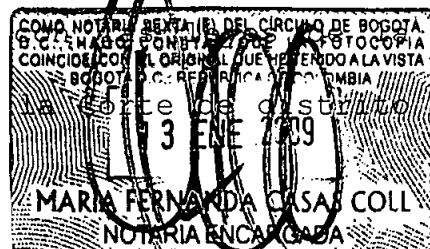


EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM  
RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES  
U.R.NR. 819/2008

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío 2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y Dr. Wallon son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF SE (Empresa Europea), Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y la Unión Europea y que está registrada en la Corte de Distrito de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000) Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.



Firma ilegible, notario público

Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

*Eduardo Calado N.*

*Eduardo Calado N.*

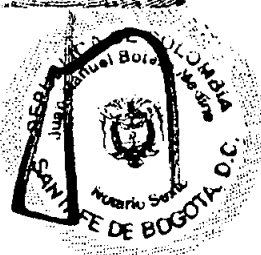
*Eduardo Calado N.*

MINISTERIO DE  
RELACIONES EXTERIORES  
12 MAY 12 11:06  
OFFICE DE LEGALISATION  
BOGOTA D.C.

NO SE ACEPTA  
RESPONSABILIDAD  
DEL TITULO  
769675  
*Eduardo Calado*  
SECRETARIA DE LEGALIZACIONES

COMO NOTARIO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA,  
D.C. HE HADO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA  
COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA  
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA  
3 ENE 2008  
*Maria Fernanda Casas Coll*  
MARIA FERNANDA CASAS COLL  
NOTARIA ENCARGADA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE Alonso Celso Voguera COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA. 12 MAY 2008



COMO NOTARIA SEXTA (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. COLOMBIA 13 ENE 2009 MARIA FERNANDA CASAS COLL NOTARIA ENCARGADA

B

TRADUCCION OFICIAL No. 14939  
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 los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el  
documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del  
cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus  
representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa  
23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35,  
Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am  
Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr.  
Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de  
Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR  
819 / 2008.

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

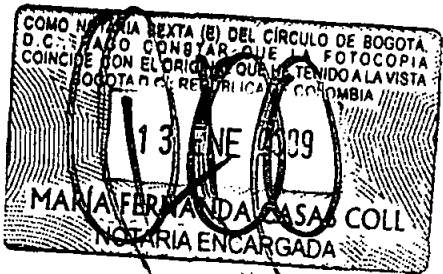
Certificado

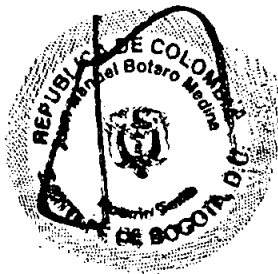
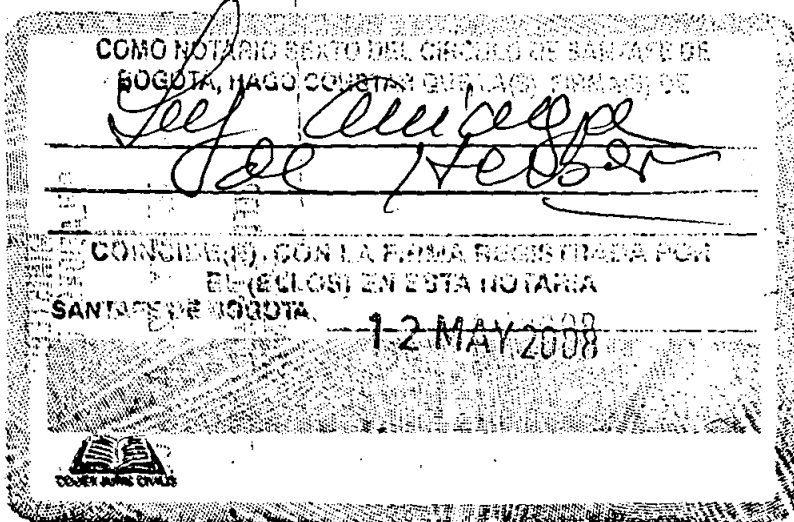
- 5. en Frankenthal (Pfalz)
- 6. el 7 de abril de 2008
- 7. por el Presidente del Tribunal Regional
- 8. bajo el No. 91 Eb – 511/08
- 9. Sello  
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

- 10. Firma  
p.e. Fdo.: firma ilegible  
(Christian Köneke)  
Juez del Tribunal Regional

Costas:  
Derechos 12,00 €

Luz Arriaga de Herber  
TRADUCTORA Y INTERPRETE OFICIAL  
Resolución No. 599 Compulsada





Copia certificada

Certificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.

**1. BASF Aktiengesellschaft**

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio– en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

**2 BASF SE**

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio– en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

**Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.**

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

**3. Certificación**

Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible  
Notario

(sello redondo en tinta)  
Ludwig Draxel-Fischer

LUZ ARRIAGA DE HERRERA  
D. C. 10.100.000-1  
BOGOTÁ, D. C. 14 DE ENERO DE 2008



(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.

Ludwigshafen am Rhein

(República Federal de Alemania)

22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible

Notario

(sello redondo en tinta)

Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,-- 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 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 512/08
9. Sello  
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma

p. e. Fdo.: firma ilegible  
(Christian Köneke)  
Juez del Tribunal Regional

Costas:

Derechos 10,00 €

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

Bogotá, 9 de mayo de 2008  
C. 3545

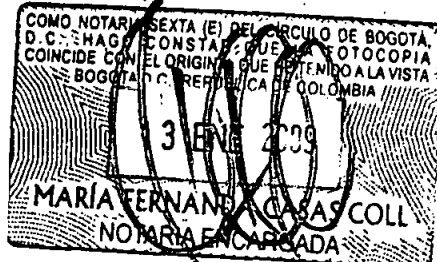
2008 MAY 12 11:06  
JEFE DE LEGALIZACIONES  
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE  
RELACIONES EXTERIORES

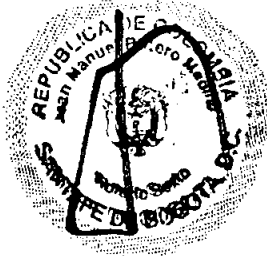
750677  
JUZ AMIAGO  
BOGOTÁ D.C. TRIBUNAL REGIONAL  
DEL TENDRO

BOGOTÁ D.C. TRIBUNAL REGIONAL  
DEL TENDRO

LUZ ARRADA DE MUEBES  
TRADUCCION A INTERPRETE OFICIAL  
Resolución No. 590 Unjusticia



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE  
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE  
[Signature]  
[Signature]  
COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR  
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA  
SANTA FE DE BOGOTA 12 MAY 2008



COMO NOTARIA SEXTA (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA  
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA  
COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA  
BOGOTA D.C. COLOMBIA  
13 JUN 2009  
MARIA FERNANDA CASAS COLL  
NOTARIA ENCARGADA

**CAVELIER**  
**ABOGADOS**  
**EDIFICIO SISKI**  
**CARRERA 4a No. 72-35**  
**BOGOTA, 8 - COLOMBIA**

## CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)  
inventor(es) de la invención: *Azolimethyloxiranes**so used for combating fungal phyto-  
pathogens, as well as products containing  
them*declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y  
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

## ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Jochen Dietz  
Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim  
Germany  
Citizen of GermanyThomas Grote  
Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim  
Germany  
Citizen of GermanyBernd Müller  
Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal  
Germany  
Citizen of GermanyJan Klaas Lohmann  
Gräfenaustr. 20, 67063 Ludwigshafen  
Germany  
Citizen of GermanyJens Renner  
Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim  
Germany  
Citizen of GermanySarah Ulmschneider  
Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim  
Germany  
Citizen of GermanyAlice Glättli  
Sophienstr. 13a, 68165 Mannheim  
Germany  
Citizen of Switzerlandstate(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the  
invention:Azolymethyloxiranes, their use for controlling  
phytopathogenic fungi, and compositions comprising themstate 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

17

domiciliada en

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

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.

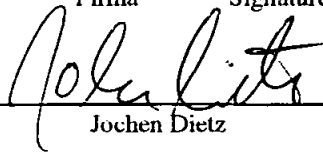
Dado y firmado hoy

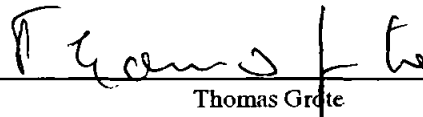
Given and signed this

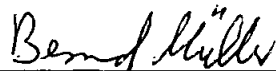
10. Mai 2007

Firma

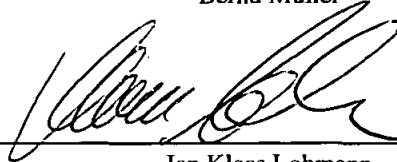
Signature

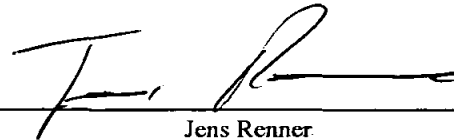
  
Jochen Dietz

  
Thomas Grote

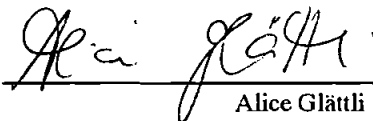
  
Bernd Müller

Bernd Müller

  
Jan Klaas Lohmann

  
Jens Renner

  
Sarah Ulmschneider

  
Alice Glättli

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS  
WIPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

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

1. Mr. Jochen **Dietz**, residing at Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim, Germany, personally known to me,
2. Mr. Thomas **Grote**, residing at Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Bernd **Müller**, residing at Stockinger Str. 7, 67227 Frankenthal, Germany, personally known to me,
4. Mr. Jan Klaas **Lohmann**, residing at Gräfenaustraße 20, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
5. Mr. Jens **Renner**, residing at Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Germany, personally known to me,
6. Mrs. Sarah **Ulmschneider**, residing at Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Germany, personally known to me,
7. Mrs. Alice **Glättli**, residing at Sophienstr. 13a, 68165 Mannheim, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 10<sup>th</sup> day of May, 2007



notary public

Wert: 5.112,92 €

20

## APOSTILLE

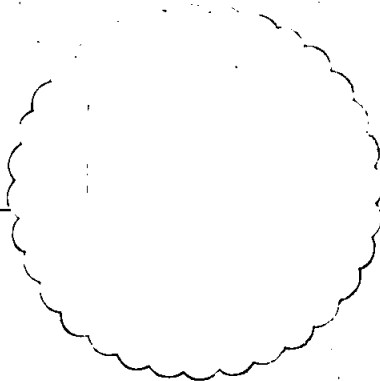
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland  
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar  
D r a x e l - F i s c h e r
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 30. Mai 2007
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 725/07

- |                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| 9. Siegel/Stempel: | 10. Unterschrift<br>Im Auftrag |
|--------------------|--------------------------------|



.....  
(Christian Köneke)  
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:  
Gebühr 12,00 €

21

---

MINISTERIO DE  
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME  
RESPONSABILIDAD  
DEL TEXTO

SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ)

**HERNANDO TORRES BARRERA**  
**TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL**  
**RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998**

22

TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 1063/2008-

*EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES Y FRANCES. LLEVA LA FIRMA Y EL SELLO DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGUN RESOLUCION NO. 3618 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA, DE FECHA 6 DE SEPTIEMBRE DE 1972.*

### **CESION**

Nosotros los abajo firmantes:

**JOCHEN DIETZ**, Spelzenstr. 2ª. 68167 Mannheim, Alemania, ciudadano Alemán.

**THOMAS GROTE**, Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano Alemán.

**BERND MÜLLER**, Stockingerstr. 7, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano Alemán.

**JAN KLAAS LOHMANN**, Grafenastr. 20, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano Alemán

**JENS RENNER**, Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Alemania, ciudadano Alemán.

**SARAH ULMSCHNEIDER**, Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Alemania, ciudadano Alemán.

**ALICE GLÄTTLI**, Sophienstr. 13ª 68165 Mannheim, Alemania, ciudadana Suiza

Declaramos bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la invención:

**AZOLILMETILOXIRANES, SU USO PARA COMBATIR HONGOS**

**FITOPATÓGENOS, ASÍ COMO PRODUCTOS QUE LOS CONTIENEN**

Declaramos así mismo que cedemos y transferimos sin limitación favor de la sociedad

### **BASF Aktiengesellschaft**

Constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, 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.



23

TRADUCCIÓN OFICIAL NO. 1063/2008-.

DADOY FIRMADO HOY 10 DE MAYO DE 2007

FIRMADO: JOCHEN DIETZ

FIRMADO: THOMAS GROTE

FIRMADO: BERND MULLER

FIRMADO: JAN KLAAS LOHMANN

FIRMADO: JENS RENNER

FIRMADO: SARAH ULMSCHNEIDER

FIRMADO: ALICE GLÄTTLI

-----  
UR. NO. 1383/2007

YO, LUDWING DRAXEL-FISCHER, Notario Público en Lwdwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por medio del presente certifico y confirmo que las anteriores firmas correspondientes a:

1. **JOCHEN DIETZ**, Spelzenstr. 2ª. 68167 Mannheim, Alemania, ciudadano Alemán.
2. **THOMAS GROTE**, Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano Alemán.
3. **BERND MÜLLER**, Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal, Alemania, a quien conozco personalmente.
4. **JAN KLAAS LOHMANN**, Gräfenaustrabe 20, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano Alemán
5. **JENS RENNER**, Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Alemania, a quien conozco personalmente
6. **SARAH ULMSCHNEIDER**, Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim, Alemania, a quien conozco personalmente.

*Handwritten signature*



24

FIRMADO: (ILEGIBLE) LUDWIG DRAXEL-FISCHER, NOTARIO PUBLICO.

MINISTERIO DE  
RELACIONES EXTERIORES  
DE JUNIO DE 1960  
DIC - 9 A 11: 09  
BOGOTÁ D.C.

LA TRADUCTORA OFICIAL

*Helena Ruiz de Suro*

3384

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES  
RECIBO LEGALIZACION  
No. 35849  
4/8

851278  
Jeleno M/1be  
CUALQUIER HEDE EN EL  
DOCUMENTO DE SESPENA  
AS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME  
RESPONSABILIDAD  
DEL TEXTO



(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  
27. Dezember 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/147778 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 405/06 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)  
C07D 405/14 (2006.01) A01N 43/653 (2006.01)  
C07D 409/14 (2006.01) A01N 43/74 (2006.01)  
C07D 413/14 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055932

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juni 2007 (15.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06115766.5 21. Juni 2006 (21.06.2006) EP

(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): DIETZ, Jochen [DE/DE]; Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhenhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockingerstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). LOHMANN, Jan Klaus [DE/DE]; Gräfenaustr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE). RENNER, Jens [DE/DE]; Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim (DE). ULMSCHNEIDER, Sarah [DE/DE]; Lorbeerweg 2, 67098 Bad Dürkheim (DE). GLÄTTLI, Alice [CH/DE]; Sophienstr. 13a, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

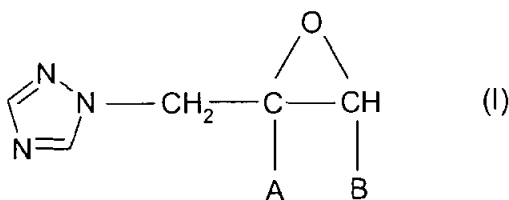
Veröffentlicht:

— 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.

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

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



(57) Abstract: The present invention relates to azolylmethyloxiranes of the general formula I, in which A is phenyl substituted by two F, B is unsubstituted pyridyl, thienyl, thiazolyl, oxazolyl or furyl, or is phenyl substituted by from one to three of the following substituents: halogen, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialkylamino, thio or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio, with the proviso that B is not o-methylphenyl when A is 2,4-difluoro-phenyl, and to their acid addition or metal salts compatible with plants, to the use of the

compounds of the formula I for controlling phytopathogenic fungi and to compositions comprising them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel (I) worin A für Phenyl steht, das mit zwei F substituiert ist, B für unsubstituiertes Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht oder für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist, mit der Maßgabe, dass B nicht für o-Methylphenyl steht, wenn A 2,4-Difluorphenyl bedeutet, sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze, die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen und sie enthaltende Mittel.

WO 2007/147778 A1

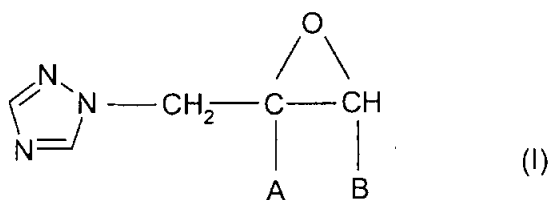
25

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

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel I



worin

10

A für Phenyl steht, das mit zwei F substituiert ist,

B für unsubstituiertes Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht oder für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist,

15

mit der Maßgabe, dass B nicht für o-Methylphenyl steht, wenn A 2,4-Difluorphenyl bedeutet,

20

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze.

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

25

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

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

30

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

35

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

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

5

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

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

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

30

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

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

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- 40 Alkyl sowie die Alkylteile von zusammengesetzten Gruppen wie Alkylamino: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlen-

stoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.

Halogenalkyl: Alkyl wie vorstehend genannt, wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sind. In einer Ausführungsform sind die Alkylgruppen mindestens ein Mal oder vollständig durch ein bestimmtes Halogenatom substituiert, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom. In einer weiteren Ausführungsform sind die Alkylgruppen durch verschiedene Halogenatome teilweise oder vollständig halogeniert; bei gemischten Halogensubstitutionen ist die Kombination Chlor und Fluor bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Halogenalkyl, mehr bevorzugt (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkyl, wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

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

Halogenalkoxy: Alkoxy, wie vorstehend definiert, wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome, wie vorstehend unter Halogenalkyl beschrieben, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, ersetzt sind. Beispiele für bevorzugte Halogenalkoxyreste sind OCH<sub>2</sub>F, OCHF<sub>2</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>Cl, OCHCl<sub>2</sub>, OCCl<sub>3</sub>, Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Bromethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, OCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, OCF<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 1-(CH<sub>2</sub>F)-2-fluorethoxy, 1-(CH<sub>2</sub>Cl)-2-chlorethoxy, 1-(CH<sub>2</sub>Br)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy oder Nonafluorbutoxy.

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

Die neuen Verbindungen der Formel I enthalten chirale Zentren und werden im allgemeinen in Form von Racematen oder als Diastereomeregemische von erythro- sowie threo-Formen erhalten. Die erythro- und threo-Diastereomeren lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren.

Aus solchen einheitlichen Diastereomerenpaaren kann man mit bekannten Methoden einheitliche Enantiomere erhalten. Als antimikrobielle Mittel kann man sowohl die einheitlichen Diastereomere bzw. Enantiomere wie auch deren bei der Synthese anfallende Gemische verwenden. Entsprechendes gilt für die fungiziden Mittel. Bevorzugt sind

5 hierbei Enantiomerenpaare oder Enantiomere mit cis-Anordnung von Ring B und Triazolymethylsubstituent.

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

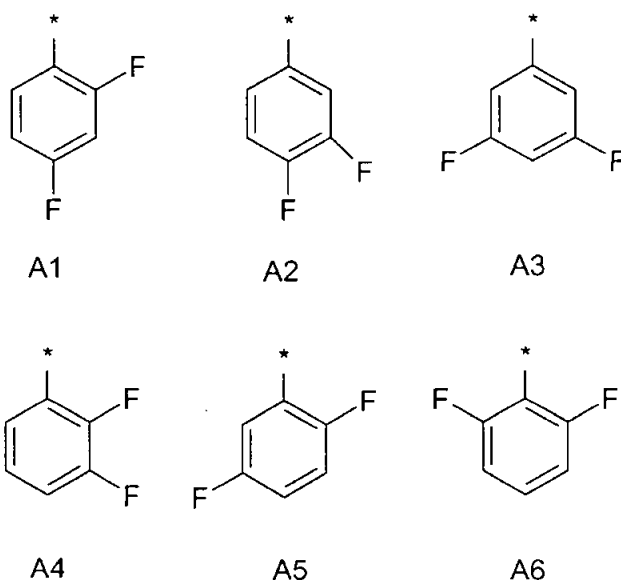
10 ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

15 bevorzugten Kombinationen von Substituenten gelten dabei ggf. entsprechend für die Vorstufen der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Der Substituent A steht für Phenyl, das mit zwei F substituiert ist, so dass sich insgesamt sechs Substituenten A1 bis A6 der folgenden Formeln ergeben:

20



Gemäß einer Ausführungsform steht A für A1 oder A2.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform steht A für A1.

Eine weitere Ausführungsform betrifft Verbindungen I, in denen B für unsubstituiertes Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht.

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform steht B für Pyridyl oder Thienyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht B für Pyridyl.

- 5
- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht B für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist.
- 10
- In einer weiteren Ausführungsform steht B für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiert ist.

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

15

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen 2 bis 6 zusammengestellten erfindungsgemäßen 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.

20

Tabelle 1

| Zeile | Substituent B           |
|-------|-------------------------|
| 1-1   | 2-Methylphenyl          |
| 1-2   | 3-Methylphenyl          |
| 1-3   | 4-Methylphenyl          |
| 1-4   | 2-Methoxyphenyl         |
| 1-5   | 3-Methoxyphenyl         |
| 1-6   | 4-Methoxyphenyl         |
| 1-7   | 2-Chlorphenyl           |
| 1-8   | 3-Chlorphenyl           |
| 1-9   | 4-Chlorphenyl           |
| 1-10  | 2-Fluorphenyl           |
| 1-11  | 3-Fluorphenyl           |
| 1-12  | 4-Fluorphenyl           |
| 1-13  | 2-Chlor-3-Methoxyphenyl |
| 1-14  | 2-Chlor-4-Methoxyphenyl |
| 1-15  | 2,3-Dichlorphenyl       |
| 1-16  | 2,4-Dichlorphenyl       |
| 1-17  | 3,4-Dichlorphenyl       |
| 1-18  | 2,3-Difluorphenyl       |

| Zeile | Substituent B         |
|-------|-----------------------|
| 1-19  | 2,4-Difluorphenyl     |
| 1-20  | 2-Chlor-3-Fluorphenyl |
| 1-21  | 2-Chlor-4-Fluorphenyl |
| 1-22  | 2-Pyridyl             |
| 1-23  | 3-Pyridyl             |
| 1-24  | 4-Pyridyl             |
| 1-25  | 2-Thienyl             |
| 1-26  | 3- Thienyl            |
| 1-27  | Thiazol-4-yl          |
| 1-28  | Thiazol-5-yl          |
| 1-29  | Oxazol-4-yl           |
| 1-30  | Oxazol-5-yl           |
| 1-31  | 2-Furyl               |

Tabelle 2  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A1 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht, wobei 2-Methylphenyl ausgenommen ist.

5

Tabelle 3  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A2 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

10    Tabelle 4  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A3 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

15    Tabelle 5  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A4 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

20    Tabelle 6  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A5 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

25    Tabelle 7  
Verbindungen der Formel I, in denen A für A6 steht und B jeweils einem Substituen-  
ten einer Zeile der Tabelle 1 entspricht.

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine her-  
vorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen  
aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten,

insbesondere aus der Klasse der Oomyceten. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.
- 5
- 10 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:
- Alternaria Arten an Gemüse, Raps, Zuckerrüben und Obst und Reis , wie z.B. A.solani oder A. alternata an Kartoffeln und Tomaten,
  - Aphanomyces Arten an Zuckerrüben und Gemüse,
  - Ascochyta-Arten an Getreide and Gemüse,
  - 15 • Bipolaris- und Drechslera Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie z.B. D.maydis an Mais,
  - Blumeria graminis (Echter Mehltau) an Getreide,
  - Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Blumen und Weinreben,
  - 20 • Bremia lactucae an Salat,
  - Cercospora Arten an Mais, Sojabohnen, Reis und Zuckerrüben,
  - Cochliobolus Arten an Mais , Getreide, Reis, wie z.B. Cochliobolus sativus an Getreide, Cochliobolus miyabeanus an Reis,
  - Colletotricum Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
  - 25 • Drechslera Arten, Pyrenophora Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie z.B. D.teres an Gerste oder D. tritici-repentis an Weizen,
  - Esca an Weinrebe, verursacht durch Phaeoacremonium chlamydosporium, Ph. Aleophilum, und Formitipora punctata (syn. Phellinus punctatus),
  - Exserohilum Arten an Mais,
  - 30 • Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Gurkengewächsen,
  - Fusarium und Verticillium Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. F. graminearum oder F. culmorum an Getreide oder F. oxysporum an einer Vielzahl von Pflanzen wie z.B. Tomaten,
  - Gaeumanomyces graminis an Getreide,
  - 35 • Gibberella arten an Getreide und Reis (z.B. Gibberella fujikuroi an Reis),
  - Grainstaining complex an Reis,
  - Helminthosporium Arten an Mais und Reis,
  - Microdochium nivale an Getreide,
  - Mycosphaerella Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen, wie z.B.
  - 40 M. graminicola an Weizen oder M.fijiensis an Bananen,
  - Peronospora-Arten an Kohl und Zwiebelgewächsen, wie z.B. P. brassicae an Kohl oder P. destructor an Zwiebel,

- Phakopsara pachyrhizi und Phakopsara meibomiae an Sojabohnen,
- Phomopsis Arten an Sojabohnen und Sonnenblumen,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- Phytophthora Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P.capsici an Paprika,
- 5 • Plasmopara viticola an Weinreben,
- Podosphaera leucotricha an Apfel,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Getreide,
- Pseudoperonospora an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. cubensis an Gurke oder P. humili an Hopfen,
- 10 • Puccinia Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. triticina, P. striformis, P. hordei oder P.graminis an Getreide, oder P. asparagi an Spargel,
- Pyricularia oryzae, Corticium sasakii, Sarocladium oryzae, S.attenuatum, Entyloma oryzae, an Reis,
- Pyricularia grisea an Rasen und Getreide,
- 15 • Pythium spp. an Rasen, Reis, Mais, Baumwolle, Raps, Sonnenblumen, Zuckerrüben, Gemüse und anderen Pflanzen wie z.B. P.ultimum an verschiedenen Pflanzen, P. aphanidermatum an Rasen,
- Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis, Kartoffeln, Rasen, Mais, Raps, Kartoffeln, Zuckerrüben, Gemüse und an verschiedenen Pflanzen wie z.B. R.solani an Rüben und verschiedenen Pflanzen,
- 20 • Rhynchosporium secalis an Gerste, Roggen und Triticale,
- Sclerotinia Arten an Raps und Sonnenblumen,
- Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
- Erysiphe (syn. Uncinula) necator an Weinrebe,
- 25 • Setosphaeria Arten an Mais und Rasen,
- Sphacelotheca reilina an Mais,
- Thielaviopsis Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
- Tilletia Arten an Getreide,
- Ustilago-Arten an Getreide, Mais und Zuckerrohr, wie z.B. U. maydis an Mais,
- 30 • Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen wie z.B. V. inaequalis an Apfel.

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

35 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz. Im Holzschutz finden insbesondere folgende Schadpilze Beachtung: Ascomyceten wie Ophiostoma spp., Ceratocystis spp., Aureobasidium pullulans, Sclerophoma spp., Chaetomium spp., Humicola spp., Petriella spp., Trichurus spp.; Basidiomyceten wie Coniophora spp., Coriolus spp., Gloeophyllum spp., Lentinus spp., Pleurotus spp., Poria spp., Serpula spp. und Tyromyces spp., Deuteromyceten wie Asper-

gillus spp., Cladosporium spp., Penicillium spp., Trichoderma spp., Alternaria spp., Paecilomyces spp. und Zygomyceten wie Mucor spp., darüber hinaus im Materialschutz folgende Hefepilze: Candida spp. und Saccharomyces cerevisiae.

- 5 Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I und/oder ihre landwirtschaftlich verträglichen Säureadditions- oder Metallsalze auch in Kulturen, die durch Züchtung, einschließlich gentechnischer Methoden, gegen Insekten- oder Pilzbefall tolerant sind, verwendet werden.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g/100 kg Saatgut benötigt.
- 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 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.
- 25 Die Verbindungen der Formel I können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen, die sich in der biologischen Wirksamkeit unterscheiden können. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 30 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.
- 35 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
- 40

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

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

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

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

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

38

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

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

- 10 A Wasserlösliche Konzentrate (SL, LS)  
10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden mit 90 Gew.-Teilen Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff. Man erhält auf diese Weise eine Formulierung mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.
- 15 B Dispergierbare Konzentrate (DC)  
20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 70 Gew.-Teilen Cyclohexanon unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion. Der Wirkstoffgehalt beträgt 20 Gew.-%
- 20 C Emulgierbare Konzentrate (EC)  
15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 75 Gew.-Teilen Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat 15 Gew.-%
- 25 Wirkstoffgehalt.
- D Emulsionen (EW, EO, ES)  
25 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in 35 Gew.-Teile Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (z.B. Ultraturax) in 30 Gew.-Teile Wasser gegeben und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 25 Gew.-%.
- 30 E Suspensionen (SC, OD, FS)  
20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln und 70 Gew.-Teilen Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt in der Formulierung beträgt 20 Gew.-% .
- 40 F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)  
50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von 50 Gew.-Teilen Dispergier- und

37

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

5

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

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

10 Wirkstoffgehalt der Formulierung beträgt 75 Gew.-%.

H Gelformulierungen (GF)

In einer Kugelmühle werden 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teile Dispergiermittel, 1Gew.-Teil Quellmittel („gelling agent“) und 70 Gew.-Teile Wasser oder eines

15 organischen Lösungsmittels zu einer feinen Suspension vermahlen. Bei der Verdünnung mit Wasser ergibt sich eine stabile Suspension mit 20 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

## 2. Produkte für die Direktapplikation

20 I Stäube (DP, DS)

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

25 J Granulate (GR, FG, GG, MG)

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

30

K ULV- Lösungen (UL)

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

35

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

40

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

5 Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netz-

10 baren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und even-

15 tuell 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

20 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.

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

30 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

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

35

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

40 Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel mit einem oder mehreren weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden, kann beispielsweise in vielen Fällen das Wir-

kungsspektrum verbreitert werden oder Resistenzentwicklungen vorgebeugt werden. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte.

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

10

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

15

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

20

#### Liste L:

##### Strobilurine

25 Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, (2-Chlor-5-[1-(3-methyl-benzyloxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, (2-Chlor-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethyl ester, 2-(ortho-(2,5-Dimethylphenyl-oxymethylen)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester;

30

##### Carbonsäureamide

- Carbonsäureanilide: Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, 35 Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-brom-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-trifluormethyl-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-chlor-3'-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-dichlor-4-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-phenyl)-amid;

40

- Carbonsäuremorpholide: Dimethomorph, Flumorph;

- Benzoessäureamide: Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide;

- Sonstige Carbonsäureamide: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-methansulfonylamino-3-methyl-butyramid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-ethansulfonylamino-3-methyl-butyramid;

5

## Azole

- Triazole: Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutria-  
fol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol, Myclobutanil, Pencona-  
zole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetracona-  
zole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
- Imidazole: Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
- Benzimidazole: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole;
- Sonstige: Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;

15

## Stickstoffhaltige Heterocyclenverbindungen

- Pyridine: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-  
pyridin;
- Pyrimidine: Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuairimol,  
Pyrimethanil;
- Piperazine: Triforine;
- Pyrrole: Fludioxonil, Fenpiclonil;
- Morpholine: Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- Dicarboximide: Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- sonstige: Acibenzolar-S-methyl, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Diclomezine,  
Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Octhilinone, Proben-  
azole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperi-  
din-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-  
propyl-chromen-4-on, 3-(3-Brom-6-fluoro-2-methyl-indol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-  
sulfonsäuredimethylamid;

30

## Carbamate und Dithiocarbamate

- Dithiocarbamate: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb, Thiram,  
Zineb, Ziram;
- Carbamate: Diethofencarb, Flubenthiavdicarb, Iprovalicarb, Propamocarb,  
3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-propion-  
säuremethylester, N-(1-(1-(4-cyanophenyl)ethansulfonyl)-but-2-yl) carbaminsäure-  
(4-fluorphenyl)ester;

35

## 40 Sonstige Fungizide

- Guanidine: Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
- Antibiotika: Kasugamycin, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;

- Organometallverbindungen: Fentin Salze;
- Schwefelhaltige Heterocyclenverbindungen: Isoprothiolane, Dithianon;
- Organophosphorverbindungen: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminium, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl, Phosphorige Säure und ihre Salze;
- 5 - Organochlorverbindungen: Thiophanate Methyl, Chlorothalonil, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Flusulfamide, Phthalide, Hexachlorbenzene, Pencycuron, Quintozene;
- Nitrophenylderivate: Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
- Anorganische Wirkstoffe: Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferhydroxid, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat, Schwefel;
- 10 - Sonstige: Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenone.

#### Synthesebeispiele

##### 1) Synthese von 1-Chlor-2-(2,4-difluorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)propan-2-ol

15

- Zu einer Lösung von 4-Chlorbenzylchlorid (250 mg, 1.55 mmol) in wasserfreiem Diethylether (25 ml) wurden Magnesiumspäne (390 mg, 16.3 mmol) und Iod gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt, bis die Iodfärbung verschwand und der Beginn der Reaktion durch Refluxieren des Lösungsmittels angezeigt wurde. Das
- 20 restliche 4-Chlorbenzylchlorid (2.25 g, 14.0 mmol) wurde tropfenweise so zugegeben, dass das Reaktionsgemisch refluxierte. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde  $\alpha$ -Chlor-2,4-Difluoracetophenon (2.36 g, 12.4 mmol) in wasserfreiem Toluol (10 ml) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde auf Raum-
- 25 temperatur erwärmt und für drei Stunden nachgerührt. Nach dieser Zeit wurde wiederum auf 0 °C abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (10 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (2x 20 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt
- 30 (4.0 g) wurde ohne Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

##### 2) Synthese von (Z)-1-[3-Chlor-1-(4-chlorphenyl)prop-1-en-2-yl]-2,4-difluorbenzol

- Zu einer Lösung von 1-Chlor-2-(2,4-difluorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)propan-2-ol (4.0 g, ca. 12.6 mmol) in einem 1,4-Dioxan/THF-Gemisch (44 ml, 10:1) wurden bei 0 °C zunächst Acetanhydrid (1.4 ml, 14.8 mmol) und anschließend konzentrierte Schwefelsäure (77  $\mu$ l, 1.50 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, für 18 Stunden nachgerührt und anschließend wieder auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde gesättigte Kochsalzlösung zugegeben (20 ml)
- 35 und mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (6.2 ml, 50 % w/w) neutralisiert. Das erhaltene Gemisch wurde mit Ethylacetat (3x 20 ml) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen des Lö-
- 40

5 sungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) aufgereinigt. Nach Vereinigung der entsprechenden Fraktionen wurde die Zielverbindung in Form eines farblosen Öles (700 mg, 19 % über 2 Stufen) erhalten.  
 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.43-7.36 (m, 5H), 6.96-6.82 (m, 2H), 6.74 (s, 1H), 4.53 (s, 2H).

3) Synthese von anti-2-(2,4-Difluorphenyl)-2-(chlormethyl)-3-(4-chlorphenyl)oxiran

10 Zu einer Lösung (Z)-1-[3-Chlor-1-(4-chlorphenyl)prop-1-en-2-yl]-2,4-difluorbenzol (700 mg, 2.3 mmol) in Essigsäure (20 ml) wurde Maleinsäureanhydrid (2.3 g, 23.0 mmol) und wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (1.6 ml einer 50 %igen Lösung, 23.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 Stunden bei 45 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser (20 ml) und wässriger Thiosulfat-Lösung (10 %ige Lösung, 4 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3x 15 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung (2x 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 25:1 Hexan/Ethylacetat) aufgereinigt. Man erhielt die Zielverbindung (600 mg, 81 %) nach Vereinigen der entsprechenden Fraktionen in Form eines farblosen Feststoffes.  
15  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58-7.51 (m, 1H), 7.43-7.36 (m, 4H), 6.99-6.84 (m, 2H), 4.20 (s, 1H), 3.73 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 3.40 (d, J = 12.0 Hz, 1H).

25 4) Synthese von 1-[(anti)-2-(2,4-Difluorphenyl)-3-(4-chlorphenyl)oxiran-2-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazol

30 Zu einer Lösung von anti-2-(2,4-Difluorphenyl)-2-(chlormethyl)-3-(4-chlorphenyl)oxiran (600 mg, 2.2 mmol) in wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (20 ml) wurde bei Raumtemperatur 1,2,4-Triazol (230 mg, 3.3 mmol) und Natriummethanolat (178 mg, 3.3 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde zunächst für zwei Stunden bei 75 °C und für weitere 16 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ethylacetat (20 ml) verdünnt und mit Kochsalz-Lösung (3 x 15 ml) gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 7:3 Hexan/Ethylacetat) aufgereinigt. Nach Vereinigen der entsprechenden Fraktionen wurde die Zielverbindung (180 mg, 27 %) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.  
35  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.11 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.64 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.28-7.20 (m, 1H), 7.11-7.04 (m, 1H), 6.96-6.90 (m, 1H), 4.64 (d, J = 15.0 Hz, 1H), 4.42 (s, 1H), 4.28 (d, J = 15.0 Hz, 1H).  
40

Analog dieser Synthesebeispiele wurden die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Racemate mit cis-Anordnung von Triazolylmethylsubstituent und Ring B der Tabelle 8 hergestellt:

5 Tabelle 8

| Verb.Nr. | A                 | B                      | Physikal. Daten<br>FP [°C], <sup>1</sup> H-NMR<br>(300 MHz, CDC13)                                               |
|----------|-------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8.1      | 2,4-Difluorphenyl | 4-Chlorphenyl          | 69-72                                                                                                            |
| 8.2      | 2,4-Difluorphenyl | 3-Chlorphenyl          | 8.12 (1H), 7.72 (1H), 7.65 (4H), 7.26 (1H), 7.09 (1H), 6.94 (1H), 4.64 (1H), 4.45 (1H), 4.31 (1H)<br>[Aceton-d6] |
| 8.3      | 2,4-Difluorphenyl | 3,4-Dichlorphenyl      | 98-99                                                                                                            |
| 8.4      | 2,4-Difluorphenyl | 2-Fluorphenyl          | 91-93                                                                                                            |
| 8.5      | 2,4-Difluorphenyl | 3,4-Difluorphenyl      | 7.88 (1H), 7.81 (1H), 7.34 (3H), 7.13 (1H), 6.84 (2H), 4.61 (1H), 4.19 (1H), 4.07 (1H)                           |
| 8.6      | 2,4-Difluorphenyl | 4-Methylphenyl         | 7.86 (1H), 7.78 (1H), 7.42 (2H), 7.30 (2H), 7.17 (1H), 6.84 (2H), 4.60 (1H), 4.21 (1H), 4.12 (1H), 2.41 (3H)     |
| 8.7      | 2,4-Difluorphenyl | 3,5-Dichlorphenyl      | 127-129                                                                                                          |
| 8.8      | 2,4-Difluorphenyl | 3-Methylphenyl         | 7.87 (1H), 7.79 (1H), 7.33 (3H), 7.26 (2H), 6.80 (2H), 4.61 (1H), 4.20 (1H), 4.12 (1H), 2.43 (3H)                |
| 8.9      | 2,4-Difluorphenyl | 3,5-Dimethylphenyl     | 7.88 (1H), 7.79 (1H), 7.16 (3H), 7.04 (1H), 6.80 (2H), 4.63 (1H), 4.17 (1H), 4.10 (1H), 2.38 (6H)                |
| 8.10     | 2,4-Difluorphenyl | 3,5-Difluorphenyl      | 96-99                                                                                                            |
| 8.11     | 2,4-Difluorphenyl | 2-Trifluormethylphenyl | 7.91 (1H), 7.76 (4H), 7.54 (1H), 7.30 (1H), 6.85 (2H), 4.87 (1H), 4.38 (1H), 3.93 (1H)                           |
| 8.12     | 2,4-Difluorphenyl | 2-Chlorphenyl          | 113-115                                                                                                          |
| 8.13     | 2,5-Difluorphenyl | 2-Chlorphenyl          | 148-150                                                                                                          |
| 8.14     | 2,5-Difluorphenyl | 4-Chlorphenyl          | 100-103                                                                                                          |
| 8.15     | 2,5-Difluorphenyl | 2-Fluorphenyl          | 144-146                                                                                                          |

45

| Verb.Nr. | A                 | B              | Physikal. Daten<br>FP [°C], <sup>1</sup> H-NMR<br>(300 MHz, CDC13)                                |
|----------|-------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8.16     | 2,5-Difluorphenyl | 2-Methylphenyl | 7.91 (1H), 7.79 (1H), 7.53 (1H), 7.30 (3H), 7.06 (3H), 4.77 (1H), 4.20 (1H), 4.00 (1H), 2.45 (3H) |
| 8.17     | 2,5-Difluorphenyl | 3-Chlorphenyl  | 7.91 (1H), 7.82 (1H), 7.53 (1H), 7.42 (3H), 6.99 (3H), 4.71 (1H), 4.22 (1H), 4.06 (1H)            |
| 8.18     | 3,4-Difluorphenyl | 2-Chlorphenyl  | 136-139                                                                                           |
| 8.19     | 3,4-Difluorphenyl | 4-Fluorophenyl | 103-105                                                                                           |
| 8.20     | 3,4-Difluorphenyl | 2-Methylphenyl | 112-114                                                                                           |
| 8.21     | 3,4-Difluorphenyl | 2-Fluorophenyl | 110-112                                                                                           |
| 8.22     | 3,5-Difluorphenyl | 2-Chlorphenyl  | 164-165                                                                                           |
| 8.23     | 3,5-Difluorphenyl | 2-Methylphenyl | 77-78                                                                                             |
| 8.24     | 3,5-Difluorphenyl | 4-Chlorphenyl  | 148-149                                                                                           |

Biologische Versuche

5    Gewächshaus

Wirkstoffaufbereitung

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Wettol EM 31 (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt.

15

Anwendungsbeispiel 1 - Protektive Wirksamkeit gegen Puccinia recondita an Weizen (Weizenbraunrost) (Puccrt P1)

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension des Weizenbraunrostes (Puccinia recondita) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) bei 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Am folgenden Tag wurden die

20

Versuchspflanzen ins Gewächshaus zurückgestellt und bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für weitere 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

- 5 Die mit den Wirkstoffen 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 und 8.21 der Tabelle 8 mit 65 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung behandelten Pflanzen zeigten einen Befall von max. 7 %, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.
- 10 Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen Mehltau an Gurkenblättern verursacht durch *Sphaerotheca fuliginea* bei protektiver Anwendung (Sphrfu P1)  
Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen wurden im Keimblattstadium mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die
- 15 Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermittelt..
- 20 Die mit den Wirkstoffen 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 und 8.21 der Tabelle 8 mit 65 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung behandelten Pflanzen zeigten einen Befall von max. 20 %, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.
- 25 Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani* (Alteso P1)  
Blätter von getopften Tomatenpflanzen wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden
- 30 Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporensuspension von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampf-gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.
- 35 Die mit den Wirkstoffen 8.10, 8.11, 8.15, 8.16, 8.17, 8.22 und 8.23 der Tabelle 8 mit 65 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung behandelten Pflanzen zeigten einen Befall von max. 30 %, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

Mikrotest

Die Wirkstoffe wurden getrennt als Stammlösung formuliert mit einer Konzentration von 10000 ppm in DMSO.

5

Anwendungsbeispiel 4 – Aktivität gegen den Verursacher der Dürfflecken *Alternaria Solani* im Mikrotiter-Test (Alteso)

Die Stammlösung wird in eine Mikrotiterplatte (MTP) pipettiert und mit einem wässrigen Pilznährmedium auf Malzbasis auf die angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer wässrigen Sporensuspension von *Alternaria Solani*. Die Platten wurden in einer wasserdampf-gesättigten Kammer bei Temperaturen von 18°C aufgestellt. Mit einem Absorptionsphotometer wurden die MTPs am 7. Tag nach der Inokulation bei 405nm gemessen.

Die gemessenen Parameter wurden mit dem Wachstum der wirkstofffreien Kontrollvariante und dem pilz- und wirkstofffreien Leerwert verrechnet, um das relative Wachstum in % der Pathogene in den einzelnen Wirkstoffen zu ermitteln.

Die mit dem Wirkstoff 8.8 der Tabelle 8 mit 125 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung behandelten Pathogene zeigten ein Wachstum von 0 %.

20 Anwendungsbeispiel 5 – Aktivität gegen den Verursacher des Septoria Blattdürre *Septoria tritici* im Mikrotiter-Test (Septtr)

Die Stammlösung wird in eine Mikrotiterplatte (MTP) pipettiert und mit einem wässrigen Pilznährmedium auf Malzbasis auf die angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer wässrigen Sporensuspension von *Septoria tritici*. Die Platten wurden in einer wasserdampf-gesättigten Kammer bei Temperaturen von 18°C aufgestellt. Mit einem Absorptionsphotometer wurden die MTPs am 7. Tag nach der Inokulation bei 405nm gemessen.

Die gemessenen Parameter wurden mit dem Wachstum der wirkstofffreien Kontrollvariante (100 %) und dem pilz- und wirkstofffreien Leerwert verrechnet, um das relative Wachstum in % der Pathogene in den einzelnen Wirkstoffen zu ermitteln.

Die mit dem Wirkstoff 8.8 der Tabelle 8 mit 125 ppm-haltiger wässriger Wirkstoffaufbereitung behandelten Pathogene zeigten ein Wachstum von 0 %.

35 Vergleichsversuche

GewächshausWirkstoffaufbereitung

40 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Wettol EM 31 (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis

ethoxylierter Alkylphenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt.

5

Vergleichsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani* (Alteso P1)

Blätter von getopften Tomatenpflanzen wurden mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden

10

Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporensuspension von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampf-gesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

15

Vergleichsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei 1 Tag protektiver Anwendung (Botrci P1)

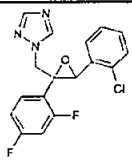
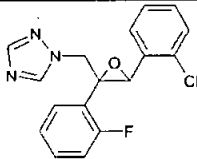
Paprikasämlinge wurden, nachdem sich 2 - 3 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur

20

Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea* in 2% Biomalzlösung inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C, Dunkelheit und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

25

Tabelle 9

| Verb.-Nr.:                   | Struktur                                                                            | Befall in % bei 63ppm bei Alteso P1 | Befall in % bei 63ppm bei Botrci P1 |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 8.12                         |  | 10                                  | 30                                  |
| Verb.-Nr. 6 der EP-A 0196038 |  | 90                                  | 100                                 |
| unbehandelt                  |                                                                                     | 90                                  | 100                                 |

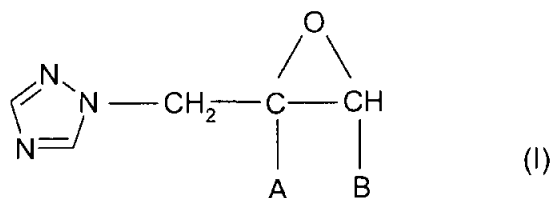
Die erfindungsgemäße Verbindung Nr. 8.12 der Tabelle 9 zeigte eine deutlich bessere fungizide Wirkung im Vergleich mit der strukturnächsten Verbindung des Standes der Technik, der Verb.-Nr. 6 der EP-A 0196038.

30

49

## Ansprüche

1. Azolylmethyloxirane der allgemeinen Formel I



5

worin

A für Phenyl steht, das mit zwei F substituiert ist,

10

B für unsubstituiertes Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht oder für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist,

15

mit der Maßgabe, dass B nicht für o-Methylphenyl steht, wenn A 2,4-Difluorphenyl bedeutet,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze.

20

2. Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen A 2,4-Difluorphenyl oder 3,4-Difluorphenyl bedeutet.

3. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei denen B für Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht.

25

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei denen B für Phenyl steht, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist.

30

5. Verbindungen nach Anspruch 4, bei denen B für Phenyl steht, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiert ist.

35

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und ihrer Säureadditions- oder Metallsalze zur Bekämpfung von pflanzen-

SO

pathogenen Pilzen.

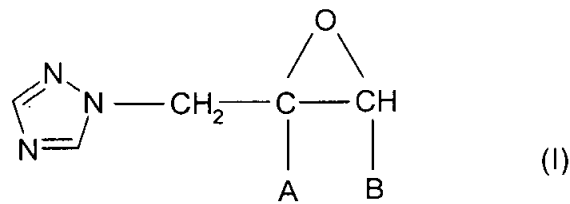
- 5 7. Mittel für den Pflanzenschutz, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder ein Säureadditions- oder Metallsalz davon.
8. Saatgut, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder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

Azolilmetiloxiranos, su uso para combatir hongos fitopatógenos, así como productos que los contienen

Descripción

5

La presente invención se refiere a azolilmetiloxiranos de la fórmula general I



en la que

10

- A    significa fenilo, que está sustituido con dos F,
- B    significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo o representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, siendo preciso, que B no represente o-metilfenilo cuando A significa 2,4-difluorofenilo,

20

así como sus sales de adición ácidas o metálicas fitocompatibles.

La invención se refiere además a die uso de los compuestos de la fórmula I para combatir hongos fitopatógenos y productos que los contienen.

Azolilmetiloxiranos, su preparación y uso en la protección de plantas se conocen, por ejemplo, de la EP-A 0 094 564 y de la EP-A 0 196 038.

De la EP-A 0 421 125 se conocen azolilmetiloxiranos, que llevan un sustituyente hetarilo en el anillo oxirano.

Aunque los azolilmetiloxiranos descritos ya presenten buenas hasta muy buenas propiedades fungicidas contra una serie de patógenos, la presente invención tiene por objeto proveer nuevos azolilmetiloxiranos con efecto fungicida mejorado.

Este objeto se alcanza con los compuestos de la fórmula I descritos al comienzo.

15

Gracias al carácter básico de los átomos de nitrógeno contenido en él el compuesto I es capaz de formar sales o aducotos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con iones de metal.

Ejemplos de ácidos inorgánicos son los hidrácidos halogenados, tales como ácido fluorohídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico.

Como ácidos orgánicos son apropiados, por ejemplo: ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcanoicos, tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético

25

y ácido propiónico, así como ácido glicólico, ácido tiociánico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos con radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o arildisulfónicos (radicales aromáticos, tales como fenilo y naftilo, que llevan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos con radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o arildifosfónicos (radicales aromáticos, tales como fenilo y naftilo, que llevan uno o dos grupos de ácido fosfórico), donde los radicales alquilo o arilo pueden llevar otros sustituyentes, p.ej. ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico etc.

Como iones de metal son apropiados, especialmente, los iones de los elementos del segundo grupo principal, especialmente, calcio y magnesio, del tercer y cuarto grupo principal, especialmente, aluminio, estaño y plomo, así como del primer a octavo grupo secundario, especialmente, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc y otros. Son especialmente preferidos los iones de metales de los elementos de los grupos secundarios del cuarto período. Los metales pueden estar presentes en las diferentes valencias que les corresponden.

20

La preparación de los compuestos de la fórmula I es conocida y se describe detalladamente en la EP-A 0 094 564, EP-A 0 196 038 y EP-A 0 421 125.

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

5    **halógeno:** flúor, cloro, bromo e yodo;

**alquilo y las partes de alquilo con grupos compuestos, tal como alquilamino:** radicales hidrocarburo saturados lineales o ramificados con, preferentemente, 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej. metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metil-propilo, 2-

10   metilpropilo y 1,1-dimetiletilo.

**halógenoalquilo:** alquilo como los arriba mencionados, estando en estos grupos los átomos de hidrógeno sustituidos parcial o completamente por átomos de halógeno como los arriba mencionados. En una forma de realización, los grupos alquilo están

15   sustituidos por lo menos una vez o completamente por un determinado átomo de halógeno, preferentemente, flúor, cloro o bromo. En otra forma de realización, los grupos alquilo están parcial o completamente halogenados por diferentes átomos de halógeno; en caso de sustituciones de halógano mixtas es preferida la combinación con cloro y flúor. Son especialmente preferidos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-halógenoalquilo, sobre todo,

20   (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-halógenoalquilo, como p.ej. 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 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo;

25

## 5

**alcoxi:** un grupo alquilo ligado por medio de un átomo de oxígeno, tal y como se define arriba, preferentemente, con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi preferidos son: metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi ó 1,1-dimetiletoxi.

5

**halógenoalcoxi:** alcoxi, como los arriba definidos, estando en estos grupos los átomos de oxígeno parcial o completamente reemplazados por átomos de halógeno, como los arriba descritos bajo halógenoalquilo, especialmente, flúor, cloro o bromo. Ejemplos de radicales halógenoalcoxi preferidos son:  $\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{OCHCl}_2$ ,

- 10  $\text{OCCl}_3$ , clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-bromoetoxi, 2-yodoetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi,  $\text{OC}_2\text{F}_5$ , 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloropropoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi,
- 15 3,3,3-trifluoropropoxi, 3,3,3-tricloropropoxi,  $\text{OCH}_2\text{-C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{OCF}_2\text{-C}_2\text{F}_5$ , 1-( $\text{CH}_2\text{F}$ )-2-fluoroetoxi, 1-( $\text{CH}_2\text{Cl}$ )-2-cloroetoxi, 1-( $\text{CH}_2\text{Br}$ )-2-brometoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi.

- alquiltio:** alquilo, como los arriba definidos, que están enlazados por medio de un
- 20 átomo de S.

- Los nuevos compuestos de la fórmula I contienen centros quirales y se obtienen, generalmente, en forma de racematos o mezclas diastereómeras de las formas eritro y treo. Los diastereómeros eritro y treo de los compuestos de acuerdo a la invención se
- 25 pueden separar, por ejemplo, debido a su diferente solubilidad o por cromatografía de

columna y se pueden aislar en forma pura. De tales pares diastereómeros uniformes se pueden obtener enantiómeros uniformes, valiéndose de los métodos conocidos.

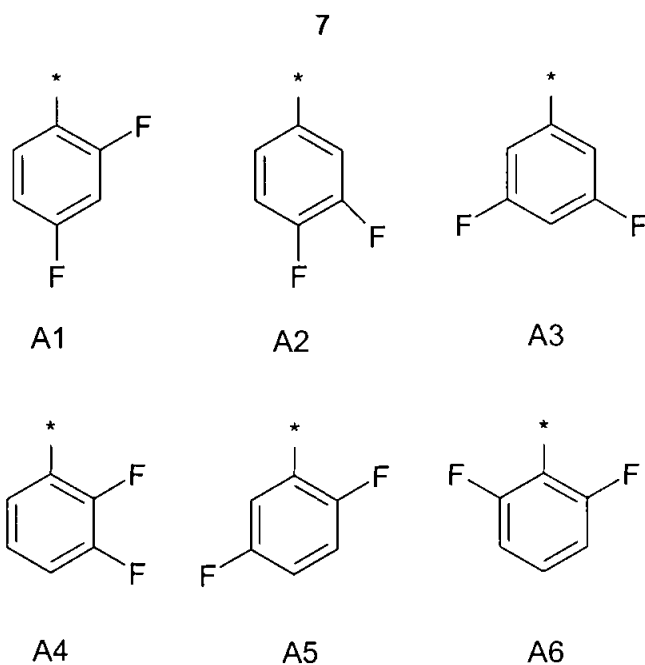
Como agentes antimicrobianos se pueden usar tanto los diastereómeros o bien enantiómeros uniformes como también sus mezclas, que se obtienen en la síntesis. Lo mismo vale para los productos fungicidas. Son preferidos los pares de enantiómeros o los enantiómeros con la disposición *cis* del anillo B y sustituyente de triazolilmetilo.

Los compuestos de acuerdo a la invención pueden estar presentes en diferentes modificaciones cristalinas, que se pueden distinguir en su eficiencia. Estas modificaciones también son objeto de la presente invención.

Los sustituyentes en compuestos de acuerdo a la invención o bien usados de acuerdo a la invención de la fórmula I tienen los siguientes significados especialmente preferidos, tanto por si solos como también en las combinaciones. Los sustituyentes preferidos o combinaciones de sustituyentes preferidos valen aquí, en caso dado, correspondientemente para los productos intermedios de los compuestos de acuerdo a la invención.

El sustituyente A representa fenilo, que está sustituido con dos F, de modo que pueden resultar, en total, seis sustituyentes A1 a A6 de las siguientes fórmulas:

57



Según una forma de realización, A representa A1 o A2.

- 5 Según una forma de realización preferida, A es A1.

Otra forma de realización se refiere a compuestos I, en los que B significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo.

Según una forma de realización preferida, B representa piridilo o tienilo.

10

Según otra forma de realización preferida, B representa piridilo.

En otra forma de realización de la presente invención, B representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sustituyentes: halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

- 15 alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio.

En otra forma de realización, B representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi.

- 5 En una forma de realización preferida, B representa fenilo, que está sustituido por uno a tres átomos de halógeno.

Especialmente en cuanto a su uso son preferidos los compuestos I de acuerdo a la invención, que están relacionados en las siguientes Tablas 2 a 6. Los grupos

- 10 mencionados en las Tablas para un sustituyente representan, independientemente de la combinación en que se mencionan, una variante especialmente preferida del correspondiente sustituyente.

Tabla 1

| Línea | Sustituyente B         |
|-------|------------------------|
| 1-1   | 2-metilfenilo          |
| 1-2   | 3-metilfenilo          |
| 1-3   | 4-metilfenilo          |
| 1-4   | 2-metoxifenilo         |
| 1-5   | 3-metoxifenilo         |
| 1-6   | 4-metoxifenilo         |
| 1-7   | 2-clorofenilo          |
| 1-8   | 3-clorofenilo          |
| 1-9   | 4-clorofenilo          |
| 1-10  | 2-fluorofenilo         |
| 1-11  | 3-fluorofenilo         |
| 1-12  | 4-fluorofenilo         |
| 1-13  | 2-cloro-3-metoxifenilo |
| 1-14  | 2-cloro-4-metoxifenilo |

| Línea | Sustituyente B         |
|-------|------------------------|
| 1-15  | 2,3-diclorofenilo      |
| 1-16  | 2,4-diclorofenilo      |
| 1-17  | 3,4-diclorofenilo      |
| 1-18  | 2,3-difluorofenilo     |
| 1-19  | 2,4-difluorofenilo     |
| 1-20  | 2-cloro-3-fluorofenilo |
| 1-21  | 2-cloro-4-fluorofenilo |
| 1-22  | 2-piridilo             |
| 1-23  | 3-piridilo             |
| 1-24  | 4-piridilo             |
| 1-25  | 2-tieniloo             |
| 1-26  | 3- tieniloo            |
| 1-27  | tiazol-4-ilo           |
| 1-28  | tiazol-5-ilo           |
| 1-29  | oxazol-4-ilo           |
| 1-30  | oxazol-5-ilo           |
| 1-31  | 2-furilo               |

Tabla 2

Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A1 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1, con excepción de 2-metilfenilo.

5

Tabla 3

Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A2 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1.

10 Tabla 4

Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A3 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1.

## Tabla 5

Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A4 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1.

## 5    Tabla 6

Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A5 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1.

## Tabla 7

10    Compuestos de la fórmula I, en los que A representa A6 y B corresponde cada vez a un sustituyente de una línea de la Tabla 1.

Los compuestos I son apropiados como fungicidas. Se destacan por presentar un excelente efecto un amplio espectro de hongos fitopatógenos, especialmente, de las  
15    clase de los *ascomicetos*, *basidiomicetos*, *deuteromicetos* y *peronosporomicetos* (syn. *oomicetos*). En parte, las mezclas son sistémicamente activas, por lo que se pueden usar en la fitosanidad como desinfectantes, fungicidas foliares y del suelo.

Son especialmente importantes para combatir un sinnúmero de hongos en diferentes  
20    plantas de cultivo , tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, césped, plátanos, algodón, soya, café, remolacha de azúcar, vino, frutas- y plantas ornamentales y verduras wie pepinos, frijoles, tomates, papas y calabazas, así como en den semillas de estas plantas.

25    Son especialmente apropiados para combatir las siguientes enfermedades de plantas:

- especies de *Alternaria* en verduras, colza, remolachas de azúcar y frutas y arroz, como p.ej. *A.solani* o *A. alternata* en papas y tomates,
- especies de *Aphanomyces* en remolachas de azúcar y verduras,
- especies de *Ascochyta* en cereales y verduras,
- 5 • especies de *Bipolaris* y *Drechslera* en maíz, cereales, arroz y césped, como p.ej. *D.maydis* en maíz,
- *Blumeria graminis* (oidio) en cereales,
- *Botrytis cinerea* (moho gris) en fresas, verduras, flores y vid,
- *Bremia lactucae* en lechuga,
- 10 • especies de *Cercospora* en maíz, soya, arroz y remolachas de azúcar,
- especies de *Cochliobolus* en maíz, cereales, arroz, como p.ej. *Cochliobolus sativus* en cereales, *Cochliobolus miyabeanus* en arroz,
- especies de *Colletotricum* en soya y algodón,
- especies de *Drechslera*, especies de *Pyrenophora* en maíz, cereales, arroz y
- 15 césped, como p.ej. *D.teres* en cebada o *D. tritici-repentis* en trigo,
- *Esca* en vid, causada por *Phaeoacremonium chlamydosporium*, *Ph. Aleophilum*, y *Formitipora punctata* (syn. *Phellinus punctatus*),
- especies de *Exserohilum* en maíz,
- *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en pepinos,
- 20 • especies de *Fusarium* y *Verticillium* en diferentes plantas, tales como *F. graminearum* o *F. culmorum* en cereales o *F. oxysporum* en un sinnúmero de plantas, p.ej.. tomates,
- *Gaeumanomyces graminis* en cereales,
- especies de *Gibberella* en cereales y arroz (p.ej.. *Gibberella fujikuroi* en arroz),
- 25 • *Grainstaining complex* en arroz,

- especies de *Helminthosporium* en maíz y arroz,
- *Microdochium nivale* en cereales,
- especies de *Mycosphaerella* en cereales, plátanos y maní, como p.ej. *M. graminicola* en trigo o *M. fijiensis* en plátanos,
- 5 • especies de *Peronospora* en col y cebollas, como p.ej. *P. brassicae* en col o *P. destructor* en cebollas,
- *Phakopsara pachyrhizi* y *Phakopsara meibomia* en soya,
- especies de *Phomopsis* en soya y girasoles,
- *Phytophthora infestans* en papas y tomates,
- 10 • especies de *Phytophthora* en diferentes plantas, como p.ej. *P. capsici* en pimentones,
- *Plasmopara viticola* en vid,
- *Podosphaera leucotricha* en manzanas,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* en cereales,
- 15 • *Pseudoperonospora* en diferentes plantas como p.ej. *P. cubensis* en pepinos o *P. humili* en lúpulo,
- especies de *Puccinia* en diferentes plantas como p.ej. *P. triticina*, *P. striiformis*, *P. hordei* o *P. graminis* en cereales, o *P. asparagi* en espárragos,
- *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*,
- 20 *Entyloma oryzae*, en arroz,
- *Pyricularia grisea* en césped y cereales,
- *Pythium spp.* en césped, arroz, maíz, algodón, colza, girasoles, remolachas de azúcar, verduras y otras plantas, como p.ej. *P. ultimum* en diferentes plantas, *P. aphanidermatum* en césped,

- especies de *Rhizoctonia* en algodón, arroz, papas, césped, maíz, colza, papas, remolachas de azúcar, verduras y en diferentes plantas como p.ej. *R. solani* en remolachas y diferentes plantas,
- *Rhynchosporium secalis* en cebada, centeno y triticale,
- 5   • especies de *Sclerotinia* en colza y girasoles,
- *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo,
- *Erysiphe* (syn. *Uncinula*) *necator* en vid,
- especies de *Setosphaeria* en maíz y césped,
- *Sphacelotheca reilinia* en maíz,
- 10   • especies de *Thievaliopsis* en soya y algodón,
- especies de *Tilletia* en cereales,
- especies de *Ustilago* en cereales, maíz y remolacha de azúcar, como p.ej. *U. maydis* en maíz,
- especies de *Venturia* (roya) en manzanas y peras, como p.ej. *V. inaequalis* en
- 15   manzanas.

Son especialmente apropiados para combatir hongos nocivos de la clase de los peronosporomicetos (syn. oomicetos), como p.ej. especies de *Peronospora*, especies de *Phytophthora*, *Plasmopara viticola*, especies de *Pseudoperonospora* y especies de

20   *Pythium*.

Además, las mezclas según la invención son apropiadas para combatir hongos nocivos en la protección de (p.ej. madera, papel, dispersiones para pinturas, fibras, p.ej. tejidos) y en la protección de productos almacenados. En la protección de madera

25   son importantes, especialmente, los siguientes hongos: Ascomyceten, tales como

- Ophiostoma* spp., *Ceratocystis* spp., *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* spp., *Chaetomium* spp., *Humicola* spp., *Petriella* spp., *trichurus* spp.; Basidiomyceten, tales como *Coniophora* spp., *Coriolus* spp., *Gloeophyllum* spp., *Lentinus* spp., *Pleurotus* spp., *Poria* spp., *Serpula* spp. y *Tyromyces* spp., Deuteromyceten, tales como
- 5 *Aspergillus* spp., *Cladosporium* spp., *Penicillium* spp., *trichoderma* spp., *Alternaria* spp., *Paecilomyces* spp. y zigomycetos, tales como *Mucor* spp., además, en la protección de materiales los siguientes hongos de levadura: *Candida* spp. y *Saccharomyces cerevisae*.
- 10 Además, los compuestos de la fórmula I y/o sus sales de adición ácida o sales metálicas compatibles en la agricultura se pueden usar también en cultivos, que por métodos de cultivo, incluyendo métodos de tecnología genética son tolerantes frente a la infestación por insectos u hongos.
- 15 Los compuestos I se aplican tratando los hongos o las plantas, semillas, los materiales o el suelo a proteger frente a la infestación por los hongos con una cantidad efectiva fungicida de los principios activos. La aplicación puede efectuarse tanto antes como también después de la infección de los materiales, plantas o semillas por los hongos.
- 20 Los productos fungicidas contienen, generalmente, entre 0,1 y 95, preferentemente, entre 0,5 y 90 % en peso de principio activo.
- Las cantidades de aplicación oscilan en la fitosanidad, dependiendo del tipo de efecto deseado, entre 0,01 y 2,0 kg de principio activo por ha.
- 25

En el tratamiento de semillas se suelen usar, generalmente, cantidades de principio activo de 1 a 1000 g/100 kg de semillas, preferentemente, 5 a 100 g/100 kg.

En la protección de materiales y productos almacenados oscila la cantidad de aplicación en principio activo, dependiendo del campo de aplicación y del efecto deseado. Cantidades de aplicación usuales en la protección de materiales son, por ejemplo, 0,001 g a 2 kg, preferentemente, 0,005 g a 1 kg de principio activo por metro cúbico de material tratado.

10 Los compuestos de la fórmula I pueden estar presentes en diferentes modificaciones cristalinas, que pueden diferenciarse en su eficiencia biológica. Estas también son objeto de la presente invención.

Los compuestos I pueden ser transformados en las formulaciones usuales, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Las formas de aplicación dependen del respectivo fin de uso, pero en todo caso debe estar asegurada una distribución fina y uniforme del compuesto según la invención.

Las formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, diluyendo el principio activo con disolventes y/o soportes, en caso de desearlo, usando emulsionantes y dispersantes. Como disolventes/sustancias auxiliares son apropiados, substancialmente, para este fin:

- agua, disolventes aromáticos (p.ej. productos Solvesso, xileno), parafinas (p.ej. fracciones de petróleo), alcoholes (p.ej. metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (p.ej. ciclohexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP,

NOP), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, amidas de ácido dimetilgraso, ácidos grados y ésteres grasos. Básicamente, se pueden usar también mezclas de disolventes,

- sustancias soporte, tales como polvos de piedras naturales (p.ej. caolines, arcillas, talco, tiza) y polvos de piedra sintéticos (p.ej. ácido silícico altamente disperso, silicatos); emulsionantes, tales como emulsionantes no ionógenos y aniónicos (p.ej. éteres de polioxietileno-alcohol graso, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y dispersantes, tales como lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

10

Tensoactivos apropiados son las sales de metal alcalino, alcalinotérreo y de amonio del ácido ligninosulfónico, ácido naftalinsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonato de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y glicoléteres de alcohol graso

- 15 sulfatados, además, condensados de naftalina sulfonada y derivados de naftalina con formaldehído, condensados de naftalina o de ácido naftalinsulfónico con fenol y formaldehído, éter octilfenílico de polioxietileno, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil-poliglicol éter, triestearilfenil-poliglicol éter, alquilaril poliéter alcohol, condensados de alcohol y de alcohol graso/óxido de
- 20 etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres alquílicos de polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, alcohol laurílico de poliglicoléter acetal, ésteres de sorbitol, lejías residuales lignino-sulfíticas y metilcelulosa.

Sustancias apropiadas para la preparación de soluciones, emulsiones, pastas o

- 25 dispersiones de aceite directamente pulverizables son: fracciones de aceite mineral de

- punto de ebullición mediano hasta elevado, como p.ej. keroseno o aceite diesel, además, aceites de alquitrán de carbón, y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas y sus derivados, metanol, etanol, propanol,
- 5 butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona y agua.

Polvos, agentes de pulverización y rociado pueden ser preparados mezclando o moliendo conjuntamente las sustancias activas con un soporte sólido.

10

- Los granulados, p.ej. granulados recubiertos, impregnados o homogéneos, se pueden preparar uniendo el principio activo con un soporte sólido. Ejemplos de cargas sólidas son: tierras minerales, tales como silicagel, ácidos silícicos, geles silícicos, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, bol, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de
- 15 calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, así como abonos, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales, tales como harina de cereales, polvos de corteza, de madera y de cáscaras de nueces, polvos de celulosa u otros soportes sólidos.

- 20 Generalmente, las formulaciones contienen, entre 0,01 y 95 % en peso, preferentemente, entre 0,1 y 90 % en peso del principio activo. Los principios activos suelen ser usados en una pureza de 90% a 100%, preferentemente, 95% a 100% (según espectro RNM).

25

Ejemplos de formulaciones según la invención son: 1. Productos para la dilución con agua.

A Concentrados solubles en agua (SL, LS)

- 5 10 partes en peso del compuesto activo son disueltos con 90 partes en peso de agua o un disolvente soluble en agua. Alternativamente, se agregan humectantes u otros auxiliares. En la dilución con agua se disuelve la sustancia activa. De este modo se obtiene una formulación que contiene 10% en peso de principio activo

10 B Concentrados dispersables (DC)

20 partes en peso del compuesto activo se disuelven en 70 partes en peso de ciclohexanona, adicionando 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo, polivinilpirrolidona. Cuando se diluye con agua se obtiene una dispersión, mediante lo cual se obtiene una formulación con 20% en peso de principio activo.

15

C Concentrados emulsionables (EC)

- 15 partes en peso de los compuestos activos son disueltos en 7 partes en peso de xileno adicionando dodecibencenosulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (cada vez 5 partes en peso). Cuando se diluye con agua se obtiene una emulsión, dando  
20 una formulación con 15% en peso de principio activo.

D Emulsiones (EW, EO, ES)

- 25 partes en peso del compuesto activo son disueltos en 35 partes en peso de xileno adicionando dodecibencenosulfonato de y etoxilato de aceite de ricino (5 partes en  
25 peso, respectivamente). Esta mezcla se introduce mediante una máquina

emulsionadora (p.ej. Ultraturax) en 30 partes en peso de agua y se transforman en una emulsión homogénea. Cuando se diluye con agua se obtiene una emulsión, dando una formulación con 25% en peso de principio activo.

5 E Suspensiones (SC, OD, FS)

En un molino de agitación bolas se desmenuzan 20 partes en peso del compuesto activo adicionando 10 partes en peso de dispersantes, humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico dando una suspensión fina de compuesto activo. diluyendo con agua se obtiene una suspensión estable, dando una formulación con 20% en peso de principio activo.

F Granulados dispersables en agua y granulados solubles en agua (WG, SG)

50 partes en peso del compuesto activo se muelen finamente tras adición de 50 partes en peso de dispersante y humectante y se transforman, valiéndose de aparatos técnicos (extrusionadora, torre de pulverización, lecho fluidizado), en granulados dispersables o solubles en agua. Cuando se diluye con agua se obtiene una dispersión estable o una solución estable del compuesto activo, dando una formulación con 50% en peso de principio activo.

20 G Polvos dispersables y polvos solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

75 partes en peso del compuesto activo se muelen tras adición de 25 partes en peso de dispersante y humectante y gel de ácido silícico en un molino de rotor-estator. Cuando se diluye con agua se obtiene una dispersión estable o una solución estable del compuesto activo, dando una formulación con 75% en peso de principio activo.

#### H Formulaciones de gel (GF)

En un molino de bolas se muelen 20 partes en peso de los principios activos, 10 partes en peso de dispersante, parte en peso de agente hinchante ("agente gelificante") y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico dando una suspensión fina.

- 5 Cuando se diluye con agua se obtiene una suspensión estable con 20% en peso de principio activo.

#### 2. Productos para la aplicación directa

10

#### I Polvos (DP, DS)

5 partes en peso del compuesto activo se muelen finamente y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente particulado. Se obtiene un agente de espolvoreo con 5% en peso de principio activo.

15

#### J Granulados (GR, FG, GG, MG)

0,5 partes en peso de un compuesto activo se muelen finamente y se asocian con 95,5 partes en peso de soportes, dando una formulación con 0,5% en peso del compuesto activo. Métodos corrientes son extrusión, secado por pulverización y lecho fluidizado.

- 20 Se obtiene un granulado para la aplicación directa con un contenido en principio activo de 0,5 % en peso.

#### K Soluciones de volumen ultrabajo (UL)

10 partes en peso del compuesto activo son disueltos en 90 partes en peso de un

disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. De este modo se obtiene un producto para la aplicación directa con un contenido en principio activo de 10 % en peso.

Para el tratamiento de semillas se suelen usar concentrados solubles en agua (LS), suspensiones (FS), polvos (DS), polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y formulaciones de gel (GF). Estas formulaciones se pueden aplicar sobre las semillas en forma no diluida o, preferentemente, en forma diluida. La aplicación se puede efectuar antes de la siembra.

10

Los principios activos pueden ser usados como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, por ejemplo, como soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite directamente pulverizables, pastas, polvos pulverizables, agente de rociado o de regado. Las formas de aplicación dependen enteramente del fin de aplicación, pero en todo caso hay que asegurar una distribución lo más fina posible de los ingredientes activos según la invención.

Las formas de aplicación acuosas pueden ser preparadas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones de aceite) adicionando agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite se pueden homogeneizar las sustancias como tales o disueltas en un aceite o disolvente en agua con la ayuda de un humectante, agente adherente, dispersante o emulsionante. Alternativamente, se pueden preparar concentrados compuestos de la

20

sustancia activa, humectante, adherente, dispersante o emulsionante, en caso dado, disolvente o aceite, y tales concentrados son apropiados para ser diluidos con agua.

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

Los principios activos también pueden ser usados con éxito en el procedimiento de volumen ultrabajo (ULV), pudiéndose aplicar formulaciones con más del 95% en peso  
10 de principio activo, o aún el principio activo sin aditivos.

A los principios activos se pueden adicionar varios tipos de aceite, humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, u otros pesticidas o bactericidas a los ingredientes activos, en caso dado, recién antes de la aplicación (mezcla de tanque). Estos agentes  
15 pueden ser mezclados con los agentes según la invención en una relación ponderal de 1:100 hasta 100:1, preferentemente, de 1:10 hasta 10:1.

Como adyuvantes en este sentido son apropiados, especialmente: polisiloxanos orgánicamente modificados, por ejemplo, Break Thru S 240®; alcoxilatos de alcohol, p.ej. Atplus 245®, Atplus MBA 1303®, Plurafac LF 300® y Lutensol ON 30®; EO-PO-  
20 polimerizados de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, p.ej. Pluronic RPE 2035® y Genapol B®; etoxilatos de alcohol, p.ej. Lutensol XP 80®; y dioctilsulfosuccinato de sodio, por ejemplo, Leophen RA®.

Los agentes según la invención en su forma de aplicación como fungicidas también pueden estar presentes conjuntamente con otros principios activos, por ejemplo, herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, fungicidas o con fertilizantes.

Cuando se mezclan los compuestos según la invención o bien los productos que los  
5 contienen con uno o varios principios activos adicionales, especialmente, fungicidas, se alcanza en muchos casos aumentar el espectro de acción o prevenir resistencias. En numerosos casos se alcanzan aquí efectos sinérgicos.

Otro objeto de la presente invención es una combinación por lo menos un  
10 azolilmetiloxirano de la fórmula I, especialmente, uno de los azolilmetiloxiranos divulgados en la presente descripción como preferido, y/o una sal de adición ácido o una sal metálica compatible en la agricultura del mismo y por lo menos otro principio activo fungicida, insecticida, herbicida y/o regulador del crecimiento, pudiendo obtenerse un efecto sinérgico.

15

Todavía otro objeto de la presente invención es un producto pesticida, que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula I, especialmente, un compuesto de la fórmula I descrito en la presente descripción como preferido y/o una sal de adición ácido o una sal metálica compatible en la agricultura del mismo y por lo menos un  
20 soporte sólido o líquido. Tal producto pesticida puede contener por lo menos otro principio activo insecticida y/o herbicida adicional, pudiendo obtenerse también aquí un efecto sinérgico.

La siguiente lista L de fungicidas, con los cuales se pueden usar los compuestos según la invención es ilustrativa de las posibilidades de combinación, pero no debe entenderse como limitativa:

5    Lista L:

Estrobilurinas

- azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metil-benciloxiimino)-etil]-bencil)-carbamato de metilo, (2-cloro-5-[1-(6-metil-piridin-2-ilmetoxiimino)-etil]-bencil)-carbamato de metilo, 2-(orto-((2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil)-3-metoxi-acrilato de metilo;
- 10

L-2

Carboxamidas

- 15    - anilidas de ácido carboxílico: benalaxilo, benodanilo, boscalida, carboxina, mepronilo, fenfuram, fenhexamida, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida, tiadinilo, (4'-bromobifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-trifluorometil-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (4'-cloro-3'-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (3',4'-dicloro-4-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-pirazol-4-carboxílico, (2-ciano-fenil)-amida de ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico;
- 20
- morfolidas de ácido carboxílico: dimetomorf, flumorf;
- amidas de ácido benzoico: flumetover, fluopicolida (picobenzamida), zoxamida;

- otras amidas de ácido carboxílico: carpropamida, diclocimet, mandipropamida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-inilo]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-metansulfonilamino-3-metil-butiramida, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-inilo]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida;

5

#### Azoles

- triazoles: bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefona, triticonazol;
- imidazoles: ciazofamida, ilmazalilo, pefurazoato, procloraz, triflumizol;
- benzimidazoles: benomilo, carbendazima, fuberidazol, tiabendazol;
- otros: etaboxam, etridiazol, himexazol;

15

#### Compuestos de heterociclilo conteniendo nitrógeno

- piridinas: fluacinam, pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
- pirimidinas: bupirinato, ciprodinilo, ferimzona, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanilo;
- piperacinas: triforina;
- pirroles: fludioxonilo, fenciclonilo;
- morfollnas: aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf;
- dicarboximidas: iprodiona, procimidona, vnclozolina;

20

- otros: acibencenoar-S-metilo, anilacina, captano, captafol, dazomet, diclomecina fenoxanilo, folpet, fenpropidina, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazol, proquinazida, piroquilona, quinoxifeno, tricloclazol, 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluoro-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida de ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4]triazol-1-sulfónico;

#### Carbamatos y ditiocarbamatos

- ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metiram, metam, propineb, tiram, zineb, ziram;
- carbamatos: dietofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, 3-(4-cloro-fenilo)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metil-butirilamino)-propionato de metilo, N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)-but-2-il) carbaminato de (4-fluorofenilo);

#### Otros fungicidas

- guanidinas: dodina, iminoctadina, guazatina;
- antibióticos: kasugamicina, polioxina, estreptomicina, validamicina A;
- compuestos de heterociclilo conteniendo azufre: isoprothiolana, ditianona;
- compuestos de fósforo orgánicos: edifenfos, fosetilo, fosetilo-aluminio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo, ácido fosforoso y sus sales;
- compuestos de cloro orgánicos: tiofanato metilo, clorotalonilo, diclofluanida, tolilfluanida, flusulfamida, ftalida, hexaclorobenceno, pencicurona, quintoceno;
- derivados de nitrofenilo: binapacril, dinocap, dinobutona;
- principios activos inorgánicos: caldo de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;

- otros: espiroxamina, ciflufenamida, cimoxanilo, metrafenona

#### Ejemplos de síntesis

5

##### 1) Síntesis de 1-cloro-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)propan-2-ol

A una solución de cloruro de 4-clorobencilo (250 mg, 1,55 mmol) en éter dietílico anhidro (25 ml) se agregaron virutas de magnesio (390 mg, 16,3 mmol) y yodo. La  
10 mezcla de reacción se calentó lentamente hasta que desapareció la coloración de yodo y se manifestó el comienzo de la reacción por reflujo del disolvente. El restante cloruro de 4-clorobencilo (2,25 g, 14,0 mmol) se agregó en gotas de tal forma que la mezcla de reacción refluja. Terminada la adición, se agitó ulteriormente durante otras dos horas a temperatura de reacción y luego se enfrió a 0°C. A esta temperatura  
15 se agregó  $\alpha$ -cloro-2,4-difluoroacetofenona (2,36 g, 12,4 mmol) en tolueno anhidro (10 ml) en gotas. A continuación, se calentó a temperatura ambiente y se agitó ulteriormente durante tres horas. Después de este tiempo se enfrió otra vez a 0°C y mezcló con una solución saturada acuosa de cloruro de amonio (10 ml). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2x 20 ml). Los  
20 extractos orgánicos reunidos se secaron sobre sulfato de sodio y se libraron del disolvente. El producto crudo así obtenido (4,0 g) se usó sin purificación ulterior en la próxima etapa de reacción.

**2) Síntesis de (Z)-1-[3-cloro-1-(4-clorofenil)prop-1-en-2-il]-2,4-difluorobenceno**

- A una solución de 1-cloro-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)propan-2-ol (4,0 g, aprox. 12,6 mmol) en una mezcla de 1,4-dioxano/THF (44 ml, 10:1) se agregaron, primero, a 5 0°C anhídrido acético (1,4 ml, 14,8 mmol) y luego ácido sulfúrico concentrado (77  $\mu$ l, 1,50 mmol). A continuación, se calentó la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se agitó ulteriormente durante 18 horas y luego se enfrió nuevamente a 0°C. A esta temperatura se agregó solución saturada de sal común (20 ml) y se neutralizó con solución acuosa de hidróxido sódico (6,2 ml, 50 % p/p). La mezcla obtenida se extrajo 10 con acetato de etilo (3x 20 ml), la fases orgánicas se reunieron y se secaron sobre sulfato de sodio. Después de la filtración y eliminación del disolvente en el vacío se purificó el residuo por cromatografía de columna (silicagel, hexano). Después de haber reunido las correspondientes fracciones se obtuvo el compuesto destino en forma de un aceite incoloro (700 mg, 19 % en dos etapas).
- 15  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.43-7.36 (m, 5H), 6.96–6.82 (m, 2H), 6.74 (s, 1H), 4.53 (s, 2H).

**3) Síntesis de *anti*-2-(2,4-difluorofenil)-2-(clorometil)-3-(4-clorofenil)oxirano**

- 20 A una solución de (Z)-1-[3-cloro-1-(4-clorofenil)prop-1-en-2-il]-2,4-difluorobenceno (700 mg, 2,3 mmol) en ácido acético (20 ml) se agregó anhídrido de ácido maleico (2,3 g, 23,0 mmol) y solución acuosa de peróxido de hidrógeno (1,6 ml de una solución al 50%, 23,0 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a 45°C, luego se enfrió a temperatura ambiente y se mezcló con agua (20 ml) y solución acuosa de 25 tiosulfato (solución al 10%, 4 ml). La fase acuosa se extrajo con diclorometano (3x 15

ml) y las fases orgánicas reunidas se lavaron con solución de sal común (2x 10 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se destiló el disolvente. El residuo así obtenido se purificó por cromatografía de columna (silicagel, 25:1 hexano/acetato de etilo). Se obtuvo el compuesto destino (600 mg, 81%) después de haber reunido las correspondientes fracciones en forma de un sólido incoloro.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58-7.51 (m, 1H), 7.43-7.36 (m, 4H), 6.99-6.84 (m, 2H), 4.20 (s, 1H), 3.73 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1H), 3.40 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1H).

#### 4) Síntesis de 1-[(*anti*)-2-(2,4-difluorofenil)-3-(4-clorofenil)oxiran-2-il]metil]-1*H*-1,2,4-triazol

A una solución de de *anti*-2-(2,4-difluorofenil)-2-(clorometil)-3-(4-clorofenil)oxirano (600 mg, 2,2 mmol) en *N,N*-dimetilformamida anhidra (20 ml) se agregó a temperatura ambiente 1,2,4-triazol (230 mg, 3,3 mmol) y metanolato de sodio (178 mg, 3,3 mmol). La mezcla se agitó, primero, durante dos horas a 75°C y luego durante otras 16 horas a 50°C. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con acetato de etilo (20 ml) y se lavó con solución de sal común (3 x 15 ml). La fase orgánica separada se secó sobre sulfato de sodio y el disolvente se destiló. El residuo así obtenido se purificó por cromatografía de columna (silicagel, 7:3 hexano/acetato de etilo). Después de haber reunido las correspondientes fracciones se obtuvo el compuesto destino (180 mg, 27%) en forma de un sólido incoloro.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.11 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.64 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 7.54 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 7.28-7.20 (m, 1H), 7.11-7.04 (m, 1H), 6.96-6.90 (m, 1H), 4.64 (d,  $J$  = 15.0 Hz, 1H), 4.42 (s, 1H), 4.28 (d,  $J$  = 15.0 Hz, 1H).

Análogamente a estos ejemplos de síntesis se prepararon los siguientes compuestos de la fórmula general (I) como racematos con disposición *cis* del sustituyente triazolilmetilo y anillo B de la Tabla 8:

5    Tabla 8

| Comp.No. | A                  | B                  | Datos físicos<br>p.f. [°C], <sup>1</sup> H-NMR<br>(300 MHz, CDC13)                                               |
|----------|--------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8.1      | 2,4-difluorofenilo | 4-clorofenilo      | 69-72                                                                                                            |
| 8.2      | 2,4-difluorofenilo | 3-clorofenilo      | 8.12 (1H), 7.72 (1H), 7.65 (4H), 7.26 (1H), 7.09 (1H), 6.94 (1H), 4.64 (1H), 4.45 (1H), 4.31 (1H)<br>[Aceton-d6] |
| 8.3      | 2,4-difluorofenilo | 3,4-diclorofenilo  | 98-99                                                                                                            |
| 8.4      | 2,4-difluorofenilo | 2-fluorofenilo     | 91-93                                                                                                            |
| 8.5      | 2,4-difluorofenilo | 3,4-difluorofenilo | 7.88 (1H), 7.81 (1H), 7.34 (3H), 7.13 (1H), 6.84 (2H), 4.61 (1H), 4.19 (1H), 4.07 (1H)                           |
| 8.6      | 2,4-difluorofenilo | 4-metilfenilo      | 7.86 (1H), 7.78 (1H), 7.42 (2H), 7.30 (2H), 7.17 (1H), 6.84 (2H), 4.60 (1H), 4.21 (1H), 4.12 (1H), 2.41 (3H)     |
| 8.7      | 2,4-difluorofenilo | 3,5-diclorofenilo  | 127-129                                                                                                          |
| 8.8      | 2,4-difluorofenilo | 3-metilfenilo      | 7.87 (1H), 7.79 (1H), 7.33 (3H), 7.26 (2H), 6.80 (2H), 4.61 (1H), 4.20 (1H), 4.12 (1H), 2.43 (3H)                |

| Comp.No. | A                  | B                      | Datos físicos<br>p.f. [°C], <sup>1</sup> H-NMR<br>(300 MHz, CDC13)                                |
|----------|--------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8.9      | 2,4-difluorofenilo | 3,5-dimetilfenilo      | 7.88 (1H), 7.79 (1H), 7.16 (3H), 7.04 (1H), 6.80 (2H), 4.63 (1H), 4.17 (1H), 4.10 (1H), 2.38 (6H) |
| 8.10     | 2,4-difluorofenilo | 3,5-difluorofenilo     | 96-99                                                                                             |
| 8.11     | 2,4-difluorofenilo | 2-trifluorometilfenilo | 7.91 (1H), 7.76 (4H), 7.54 (1H), 7.30 (1H), 6.85 (2H), 4.87 (1H), 4.38 (1H), 3.93 (1H)            |
| 8.12     | 2,4-difluorofenilo | 2-clorofenilo          | 113-115                                                                                           |
| 8.13     | 2,5-difluorofenilo | 2-clorofenilo          | 148-150                                                                                           |
| 8.14     | 2,5-difluorofenilo | 4-clorofenilo          | 100-103                                                                                           |
| 8.15     | 2,5-difluorofenilo | 2-fluorofenilo         | 144-146                                                                                           |
| 8.16     | 2,5-difluorofenilo | 2-metilfenilo          | 7.91 (1H), 7.79 (1H), 7.53 (1H), 7.30 (3H), 7.06 (3H), 4.77 (1H), 4.20 (1H), 4.00 (1H), 2.45 (3H) |
| 8.17     | 2,5-difluorofenilo | 3-clorofenilo          | 7.91 (1H), 7.82 (1H), 7.53 (1H), 7.42 (3H), 6.99 (3H), 4.71 (1H), 4.22 (1H), 4.06 (1H)            |
| 8.18     | 3,4-difluorofenilo | 2-clorofenilo          | 136-139                                                                                           |
| 8.19     | 3,4-difluorofenilo | 4-fluorofenilo         | 103-105                                                                                           |
| 8.20     | 3,4-difluorofenilo | 2-metilfenilo          | 112-114                                                                                           |
| 8.21     | 3,4-difluorofenilo | 2-fluorofenilo         | 110-112                                                                                           |
| 8.22     | 3,5-difluorofenilo | 2-clorofenilo          | 164-165                                                                                           |
| 8.23     | 3,5-difluorofenilo | 2-metilfenilo          | 77-78                                                                                             |
| 8.24     | 3,5-difluorofenilo | 4-clorofenilo          | 148-149                                                                                           |

## Ensayos biológicos

Invernadero

## 5 Preparación del principio activo

Los principios activos se prepararon separadamente o conjuntamente como una solución madre con 25 mg de principio activo, que se completó con una mezcla de acetona y/o sulfóxido de dimetilo y el emulsionante Wettol® EL (humectante con efecto emulsionante y dispersante con base en alquilfenoles etoxilados) en la relación en  
10 volumen de disolvente-emulsionante de 99 a 1 ad 10 ml. A continuación, se completó con agua ad 100 ml. Esta solución madre se diluyó con la mezcla de disolvente-emulsionante-agua descrita a la concentración en principio activo abajo indicada.

Ejemplo de aplicación 1 – Eficiencia protectora contra *Puccinia recondita* en trigo (roya  
15 parda del trigo) (Puccrt P1)

Hojas de plántulas de trigo crecidas en macetas se pulverizaron hasta chorrear con una suspensión acuosa de la concentración in principio activo abajo indicada. Al día siguiente se inocularon las plantas tratadas con una suspensión de esporas de la roya parda del  
20 trigo (*Puccinia recondita*). A continuación, se colocaron las plantas para 24 horas en una cámara climática con alta humedad del aire (90 a 95 %) a 20 hasta 22°C. Durante este tiempo germinaron las esporas y los tubos germinaron penetraron el tejido de la hoja. Al día siguiente se colocaron las plantas de ensayo nuevamente en el invernadero a temperaturas de entre 20 y 22°C y 65 a 70 % de humedad relativa del aire y se cultivaron

otros 7 días. Entonces se evaluó visualmente la extensión del desarrollo de la roya sobre las hojas.

- Las plantas tratadas con los principios activos 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 y 8.21 de la Tabla 8 con preparación acuosa conteniendo 65 ppm de principio activo presentaban una infestación de, como máximo, 7 %, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en un 90 %.

**Ejemplo de aplicación 2 – Eficiencia contra el mildiú en hojas de pepinos causada por *Sphaerotheca fuliginea* en el tratamiento protector (Sphrfu P1)**

- Las hojas de plántulas de pepino crecidas en macetas se pulverizaron hasta chorrear en el estadio de las hojas germinales con una suspensión acuosa de la concentración en principio activo abajo. 20 horas después de estar seca la capa pulverizada se inocularon las plantas con una suspensión acuosa del mildiú del pepino (*Sphaerotheca fuliginea*). A continuación, se cultivaron las plantas durante siete días en el invernadero a temperatura de entre 20 y 24°C y 60 a 80 % de humedad relativa del aire. Entonces se determinó visualmente la extensión del desarrollo del mildiú en por cien de la superficie de hoja germinal infestada.

- Las plantas tratadas con los principios activos 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.12, 8.18, 8.19, 8.20 y 8.21 de la Tabla 8 con preparación acuosa conteniendo 65 ppm de principio activo presentaban una infestación de, como máximo, 20 %, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en un 90.

Ejemplo de aplicación 3 – Eficiencia contra la alternariosis del tomate causada por *Alternaria solani* (Alteso P1)

- Las hojas de plantas de tomate en macetas se pulverizaron hasta chorrear con una suspensión acuosa de la concentración en principio activo abajo indicada. Al día siguiente
- 5 se inocularon las hojas con una suspensión acuosa de esporas *Alternaria solani* en solución de biomalta del 2%. A continuación, se colocaron las plantas en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas de entre 20 y 22C. Después de cinco días se había desarrollado la enfermedad tan fuertemente en las plantas de control no tratadas pero infectadas, que la infestación pudo ser evaluada visualmente en por cien.

10

Las plantas tratadas con los principios activos 8.10, 8.11, 8.15, 8.16, 8.17, 8.22 y 8.23 de la Tabla 8 con preparación acuosa conteniendo 65 ppm de principio activo presentaban una infestación de, como máximo, 30 %, mientras que las plantas no tratadas estaban infestadas en un 90 %.

15

Microensayos

- 20 Los principios activos se formularon separadamente como solución madre con una concentración de 10000 ppm en DMSO.

**Ejemplo de aplicación 4 – Actividad contra el patógeno de la alternariosis, *Alternaria Solani*, en el ensayo de microtitulación (Alteso)**

La solución madre se aplica con pipeta en una placa de microtitulación (MTP) y se diluyó con un medio nutritivo acuoso para hongos con base en malta a la

- 5 concentración en principio activo indicada. A continuación, se agregó una suspensión acuosa de esporas de *Alternaria Solani*. Las placas se colocaron en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas de 18°C. Con un fotómetro de absorción se midieron las MPT el séptimo día después de la inoculación a 405nm.

Los parámetros medidos se compensaron con el crecimiento de la variante de control

- 10 sin principio activo y con el valor en blanco sin hongo y principio activo, con el fin de determinar el crecimiento relativo en por cien de los patógenos en los diferentes principios activos.

Los patógenos tratados con el principio activo 8.8 de la Tabla 8 con preparación acuosa conteniendo 125 ppm de principio activo presentaban un crecimiento de 0%.

15

**Ejemplo de aplicación 5 – Actividad contra el patógeno de la seca de las hojas del trigo, *Septoria tritici*, en el ensayo de microtitulación (Septtr)**

La solución madre se aplica con pipeta en una placa de microtitulación (MTP) y se diluyó con un medio nutritivo acuoso para hongos con base en malta a la

- 20 concentración en principio activo indicada. A continuación, se agregó una suspensión acuosa de esporas de *Septoria tritici*. Las placas se colocaron en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas de 18°C. Con un fotómetro de absorción se midieron las MPT el séptimo día después de la inoculación a 405nm.

Los parámetros medidos se compensaron con el crecimiento de la variante de control

- 25 sin principio activo y con el valor en blanco sin hongo y principio activo, con el fin de

86

determinar el crecimiento relativo en por cien de los patógenos en los diferentes principios activos.

Los patógenos tratados con el principio activo 8.8 de la Tabla 8 con preparación acuosa conteniendo 125 ppm de principio activo presentaban una crecimiento de 0%.

5

## Ensayos comparativos

### Invernadero

10

#### Preparación del principio activo

Los principios activos se prepararon como una solución madre con 25 mg de principio activo, que se completó con una mezcla de acetona y/o sulfóxido de dimetilo y el emulsionante Wettol EM 31 (humectante con efecto emulsionante y dispersante con base en alquilfenoles etoxilados) en la relación en volumen de disolvente-emulsionante de 99 a 1 ad 10 ml. A continuación, se completó con agua ad 100 ml. Esta solución madre se diluyó con la mezcla de disolvente-emulsionante-agua descrita a la concentración en principio activo abajo indicada.

15

#### 20 Ejemplo comparativo 1 – Eficiencia contra la alternariosis del tomate causada por *Alternaria solani* (Alteso P1)

Las hojas de plantas de tomate en macetas se pulverizaron hasta chorrear con una suspensión acuosa de la concentración en principio activo abajo indicada. Al día siguiente se inocularon las hojas con una suspensión acuosa de esporas *Alternaria solani* en solución de biomalta del 2%. A continuación, se colocaron las plantas en una cámara

25

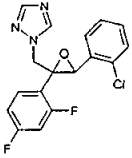
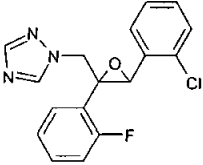
67

saturada con vapor de agua a temperaturas de entre 20 y 22C. Después de cinco días se había desarrollado la enfermedad tan fuertemente en las plantas de control no tratadas pero infectadas, que la infestación pudo se evaluada visualmente en por cien.

5 Ejemplo comparativo 2 – Eficiencia contra el moho gris en hoja de pimentones causada por *Botrytis cinerea* en la aplicación protectora de un día (Botrci P1)

Plántulas de pimentones se pulverizaron hasta chorrear, después de que estaban bien desarrolladas 2 - 3 hojas, con una suspensión acuosa de la concentración en principio activo abajo indicada. Al día siguientes se inocularon las plantas tratadas con una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* en solución de biomalta del 2%. A continuación, se colocaron las plantas de ensayo en una cámara climática con 22 a 24°C, bajo oscuridad y con alta humedad del aire. Después de cinco días se podía determinar visualmente la extensión del desarrollo de hongo sobre las hojas en por cien.

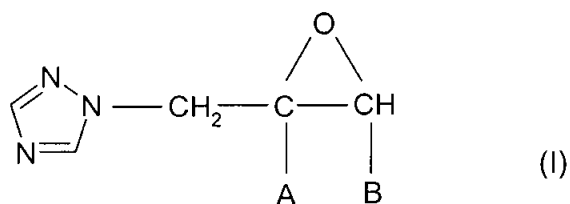
15 Tabla 9

| Comp.-No.:                        | Estructura                                                                          | Infestación en %<br>con 63ppm en<br>Alteso P1 | Infestación en %<br>con 63ppm en<br>Botrci P1 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 8.12                              |  | 10                                            | 30                                            |
| Comp.No. 6<br>der<br>EP-A 0196038 |  | 90                                            | 100                                           |
| no tratado                        |                                                                                     | 90                                            | 100                                           |

El compuesto según la invención No. 8.12 de la Tabla 9 presentaba un mejor efecto fungicida en comparación con el compuesto de estructura más similar del estado de la técnica, el compuesto.No. 6 de la EP-A 0196038.

## Reivindicaciones

1. Azolilmetiloxiranos de la fórmula general I



5

en la que

A significa fenilo, que está sustituido con dos F,

10

B significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo o representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes:  
halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo,  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-,

15

siendo preciso, que B no represente o-metilfenilo, cuando A significa 2,4-difluorofenilo,

así como sus sales de adición ácidas o metálicas fitocompatibles.

20

2. Compuestos de acuerdo a la reivindicación 1, en los que A significa 2,4-difluorofenilo ó 3,4-difluorofenilo.

3. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 ó 2, en los que B significa piridilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo.
4. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 ó 2, en los que B  
5 significa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes:  
halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio.
5. Compuestos de acuerdo a la reivindicación 4, en los que B significa fenilo, que  
10 está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi.
6. Uso de compuestos de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a  
5 y de sus sales de adición ácidas o metálicas para combatir hongos  
15 fitopatógenos.
7. Producto para la protección de plantas, que contiene un soporte sólido o líquido  
y un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5  
y/o una sal de adición ácida o metálica del mismo.  
20
8. Semillas que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo a  
una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o una sal de adición ácida o metálica del  
mismo.

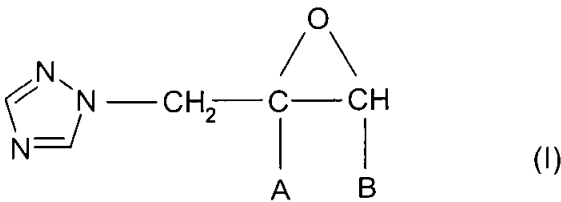
9. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado porque se tratan los hongos o los materiales, plantas, el suelo o las semillas a proteger frente a la infestación por los hongos, con una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 o una sal de adición ácida o metálica del mismo.
- 5

Azolilmetiloxiranos, su uso para combatir hongos fitopatógenos, así como productos que los contienen

Resumen

5

La presente invención se refiere a azolilmetiloxiranos de la fórmula general I



en la que

10

- A    significa fenilo, que está sustituido con dos F,
- B    significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo o representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes:
- 15    halógeno, NO<sub>2</sub>, amino C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio,

20

siendo preciso, que B no represente o-metilfenilo, cuando A significa 2,4-difluorofenilo,

así como sus sales de adición ácido as metálicas fitocompatibles,

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/055932

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D405/06 C07D405/14 C07D409/14 C07D413/14 C07D417/14  
A01N43/653 A01N43/74 A01P3/00

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)

C07D A01N A01P

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN 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         | EP 0 196 038 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>1 October 1986 (1986-10-01)<br>cited in the application<br>das ganze Dokument, insbesondere die<br>Beispiele 6, 8, 21, 23, 36 und 38<br>----- | 1-9                   |
| X         | EP 0 421 125 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>10 April 1991 (1991-04-10)<br>cited in the application<br>das ganze dokument, insbesondere das<br>Beispiel 8.255<br>-----                     | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2007

Date of mailing of the international search report

08/08/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Allard, Michel

95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055932

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0196038                                | A | 01-10-1986          | AU 586234 B2               | 06-07-1989          |
|                                           |   |                     | AU 5555086 A               | 02-10-1986          |
|                                           |   |                     | CA 1271764 A1              | 17-07-1990          |
|                                           |   |                     | HU 41402 A2                | 28-04-1987          |
|                                           |   |                     | IL 78175 A                 | 31-10-1989          |
|                                           |   |                     | JP 2048561 C               | 25-04-1996          |
|                                           |   |                     | JP 7084463 B               | 13-09-1995          |
|                                           |   |                     | JP 61246179 A              | 01-11-1986          |
|                                           |   |                     | MX 9203406 A1              | 01-08-1992          |
|                                           |   |                     | US 4906652 A               | 06-03-1990          |
| EP 0421125                                | A | 10-04-1991          | AU 637820 B2               | 10-06-1993          |
|                                           |   |                     | AU 6227590 A               | 14-03-1991          |
|                                           |   |                     | CA 2024404 A1              | 10-03-1991          |
|                                           |   |                     | HU 207642 B                | 28-05-1993          |
|                                           |   |                     | JP 3026828 B2              | 27-03-2000          |
|                                           |   |                     | JP 3169879 A               | 23-07-1991          |
|                                           |   |                     | NZ 235192 A                | 26-05-1993          |
|                                           |   |                     | US 5162357 A               | 10-11-1992          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/055932

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D405/06 C07D405/14 C07D409/14 C07D413/14 C07D417/14  
A01N43/653 A01N43/74 A01P3/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C07D A01N A01P

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                         | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | EP 0 196 038 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>1. Oktober 1986 (1986-10-01)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument, insbesondere die<br>Beispiele 6, 8, 21, 23, 36 und 38<br>----- | 1-9                |
| X          | EP 0 421 125 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>10. April 1991 (1991-04-10)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument, insbesondere das<br>Beispiel B.255<br>-----                     | 1-9                |

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2007

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, Michel

97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/055932

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0196038                                         | A                             | 01-10-1986                        | AU 586234 B2 06-07-1989       |
|                                                    |                               |                                   | AU 5555086 A 02-10-1986       |
|                                                    |                               |                                   | CA 1271764 A1 17-07-1990      |
|                                                    |                               |                                   | HU 41402 A2 28-04-1987        |
|                                                    |                               |                                   | IL 78175 A 31-10-1989         |
|                                                    |                               |                                   | JP 2048561 C 25-04-1996       |
|                                                    |                               |                                   | JP 7084463 B 13-09-1995       |
|                                                    |                               |                                   | JP 61246179 A 01-11-1986      |
|                                                    |                               |                                   | MX 9203406 A1 01-08-1992      |
|                                                    |                               |                                   | US 4906652 A 06-03-1990       |
| EP 0421125                                         | A                             | 10-04-1991                        | AU 637820 B2 10-06-1993       |
|                                                    |                               |                                   | AU 6227590 A 14-03-1991       |
|                                                    |                               |                                   | CA 2024404 A1 10-03-1991      |
|                                                    |                               |                                   | HU 207642 B 28-05-1993        |
|                                                    |                               |                                   | JP 3026828 B2 27-03-2000      |
|                                                    |                               |                                   | JP 3169879 A 23-07-1991       |
|                                                    |                               |                                   | NZ 235192 A 26-05-1993        |
|                                                    |                               |                                   | US 5162357 A 10-11-1992       |

98

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF SE  
67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNEDate of mailing (day/month/year)  
08 April 2008 (08.04.2008)Applicant's or agent's file reference  
PF0000058082

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/EP2007/055932International filing date (day/month/year)  
15 June 2007 (15.06.2007)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
Germany

State of Nationality

DE

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

BASF SE  
67056 Ludwigshafen  
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

The above change has also been recorded in respect of the common representative, as indicated in the addressee box at the top of this form.

## 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

Blanc Veronique

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail Veronique.Blanc@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 96 66

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE  
PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                     |                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br>0000058082/SSP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>WEITERES VORGEHEN</b><br>siehe Formblatt PCT/PEA/416                                                                                                             |                                                |
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2007/055932                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)<br>15.06.2007                                                                                                         | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br>21.06.2006 |
| Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC<br>INV. C07D405/06                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                     |                                                |
| Anmelder<br>BASF SE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                     |                                                |
| <p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt <u>5</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt <u>2</u> Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben) „, der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p> |                                                                                                                                                                     |                                                |
| <p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Berichts</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                     |                                                |
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br>2008-04-10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br>08.10.2008                                                                                                          |                                                |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde<br><br> Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas<br>Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl<br>Fax: +31 70 340 - 3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Fritz, Martin<br>Tel. +31 70 340-3024<br> |                                                |

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT  
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/055932

lob

**Feld Nr. I Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
  - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
  - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile**\* der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(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):*

**Beschreibung, Seiten**

1-22 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-9 eingegangen am 10.04.2008 mit Schreiben vom 10.04.2008

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

5. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 70.2 e)).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT  
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/055932

(9)

---

**Feld Nr. 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 <u>1-9</u>   |
|                                | Nein: Ansprüche            |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche              |
|                                | Nein: Ansprüche <u>1-9</u> |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: <u>1-9</u>  |
|                                | Nein: Ansprüche:           |

**2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):**

siehe Beiblatt

---

**Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

---

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

D1: EP-A-0 196 038 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1. Oktober 1986 (1986-10-01) in der Anmeldung erwähnt

Der Bereich anmeldungsgemäss beanspruchten Verbindungen (I) liegt innerhalb des des Bereiches von Anspruch 1 gemäss D1, welches, ebenso so wie die vorliegende Anmeldung, auf azolylsubstituierte Oxiranderivate gerichtet ist, die sich im Pflanzenschutz einsetzen lassen.

Die in den Bereich des Anspruchs 1 der vorliegenden Anmeldung fallende, in D1 offenbarte Verbindung B255 ist von diesem durch einen Disclaimer ausgeschlossen.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-9 ist daher im Sinne des Artikels 33(2) PCT neu.

D1 ist auch nächstliegender Stand der Technik.

Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung bestand darin, weitere azolylsubstituierte Oxiranderivate beritzustellen, die sich im Pflanzenschutz einsetzen lassen.

Diese Aufgabe wurde bereits in D1 gelöst, welches mit der Verbindung B255 einen Vertreter des in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Bereiches offenbart.

Prinzipiell ist eine Auswahlerfindung als naheliegend anzusehen; der Nachweis einer erfinderischen Tätigkeit erfordert einen quantifizierbaren überraschenden Effekt, der zeigt, dass sich strukturell sehr ähnliche Verbindungen in unerwarteter Weise voneinander unterscheiden.

In der vorliegenden Anmeldung und zusätzlich in einem Schreiben des Anmelders wurde gezeigt, dass mehrere, der bekannten Verbindung B255 strukturell sehr ähnliche

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT  
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/055932

Verbindungen, dieser überraschend überlegen sind; jedoch müsste, um eine erfinderische Tätigkeit für die in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verbindungen (I) anzuerkennen, umgekehrt der Schluss gezogen werden, dass ausgerechnet die in D1 beschriebene Verbindung B255 genau diejenige ist, die allen anderen möglichen Verbindungen im beanspruchten Schutzbereich überraschend unterlegen ist. Eine solche Annahme ist völlig unplausibel, da der beanspruchte Schutzbereich viele Tausende möglicher Verbindungen umfasst.

Es ist in diesem Zusammenhang grundsätzlich anzumerken, dass bei einer Auswählerfindung lediglich dann ein überraschender Effekt plausibel nachgewiesen werden kann, wenn diese Auswahl einen engeren Bereich betrifft, der für sich alleine, d.h. nicht nur unter Zuhilfenahme eines Disclaimers, als im Sinne des Artikels 33(2) PCT neu anzusehen ist.

Für den Gegenstand der Ansprüche 1-9 läßt sich daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne des Artikels 33(3) PCT nicht anerkennen.

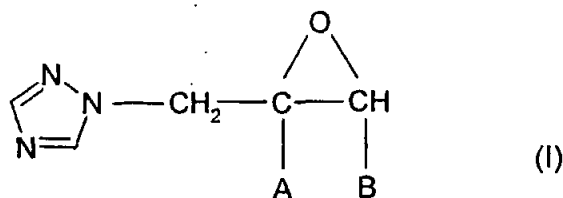
**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zusätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass in einem möglichen europäischen Prüfungsverfahren der Aspekt der Einheitlichkeit zu untersuchen wäre, der von dem mit der Recherche der vorliegenden Anmeldung beauftragten Prüfer nicht berücksichtigt wurde.

## Geänderte Ansprüche

1. Azolymethyloxirane der allgemeinen Formel I



5

worin

A für Phenyl steht, das mit zwei F substituiert ist,

10

B für unsubstituiertes Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht oder für Phenyl, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist,

15

mit der Maßgabe, dass B nicht für o-Methylphenyl steht, wenn A 2,4-Difluorphenyl bedeutet,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditions- oder Metallsalze.

20

2. Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen A 2,4-Difluorphenyl oder 3,4-Difluorphenyl bedeutet.

3. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei denen B für Pyridyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Furyl steht.

25

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei denen B für Phenyl steht, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, NO<sub>2</sub>, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Thio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiert ist.

30

5. Verbindungen nach Anspruch 4, bei denen B für Phenyl steht, das durch ein bis drei der folgenden Substituenten Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiert ist.

35

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und ihrer Säureadditions- oder Metallsalze zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen.

SSP

pos

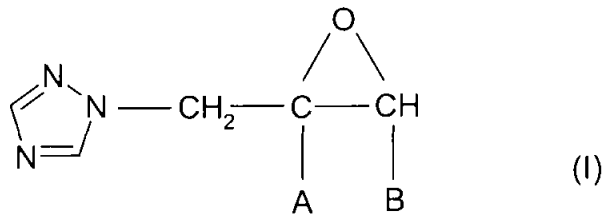
7. Mittel für den Pflanzenschutz, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder ein Säureadditions- oder Metallsalz davon.
- 5 8. Saatgut, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder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

Esp.

**REIVINDICACIONES MODIFICADAS  
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE  
PATENTABILIDAD**

Reivindicaciones modificadas

1. Azolilmetiloxiranos de la fórmula general I



5

en la que

A significa fenilo, que está sustituido con dos F,

10

B significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo o representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes:  
halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-,

15

siendo preciso, que B no represente o-metilfenilo, cuando A significa 2,4-difluorofenilo,

así como sus sales de adición ácidas o metálicas fitocompatibles.

2. Compuestos de acuerdo a la reivindicación1, en los que A significa 2,4-difluorofenilo ó 3,4-difluorofenilo.
3. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones1 ó 2, en los que B significa  
5 piridilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo.
4. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones1 ó 2, en los que B significa  
fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno,  
NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino,  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio.
5. Compuestos de acuerdo a la reivindicación4, en los que B significa fenilo, que está  
sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-  
C<sub>4</sub>-alcoxi o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi.  
15
6. Uso de compuestos de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y  
de sus sales de adición ácidas o metálicas para combatir hongos fitopatógenos.
7. Producto para la protección de plantas, que contiene un soporte sólido o líquido y  
20 un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o  
una sal de adición ácida o metálica del mismo.

- 8. Semillas que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o una sal de adición ácida o metálica del mismo.
- 9. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado porque se tratan los hongos o los materiales, plantas, el suelo o las semillas a proteger frente a la infestación por los hongos, con una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 o una sal de adición ácida o metálica del mismo.

10

15

20

25

30

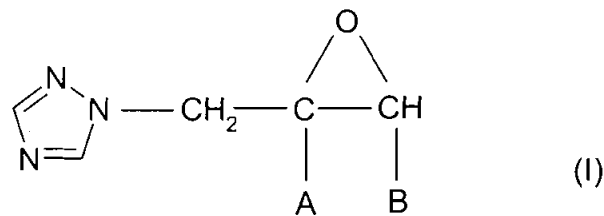
35

110

|                                                                                                                                              |                                     |                                                                                                                                                                             |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <div><b>Industria y Comercio</b><br/>SUPERINTENDENCIA</div> |                                     | <b>SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO</b><br><b>DIVISION DE NUEVAS CREACIONES</b><br><b>EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN</b><br><b>SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT</b> |                        |
| (21) N° de solicitud:                                                                                                                        |                                     | (51) Int Cl: C07D 405/006                                                                                                                                                   |                        |
| 22) Fecha de solicitud:                                                                                                                      |                                     | (71) Solicitante(s) BASF SE                                                                                                                                                 |                        |
| (30) Prioridad                                                                                                                               | (31) <b>Prioridad</b><br>06115766.5 | (32) <b>Fecha</b><br>21/06/2006                                                                                                                                             | (33) <b>País</b><br>EP |
|                                                                                                                                              |                                     | (72) Inventor(es) JOCHEN DIETZ<br>Y OTROS                                                                                                                                   |                        |
|                                                                                                                                              |                                     | (74) Apoderado: EMILIO FERRERO                                                                                                                                              |                        |
| (85) Fecha limite inicio fase nacional: 21/01/2009                                                                                           |                                     | (87) Publicación internacional                                                                                                                                              |                        |
| (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT                                                                                   |                                     | Fecha: 27/12/2007                                                                                                                                                           |                        |
| Fecha de presentación de la solicitud: 15/06/2007                                                                                            |                                     | N° publicación: WO 2007/147778 A1                                                                                                                                           |                        |
| No. de solicitud PCT/EP2007/055932                                                                                                           |                                     |                                                                                                                                                                             |                        |
| (54) Titulo: AZOLILMETILOXIRANOS, SU USO PARA COMBATIR HONGOS FITOPATÓGENOS, ASÍ COMO PRODUCTOS QUE LOS CONTIENEN                            |                                     |                                                                                                                                                                             |                        |

Reivindicación(es):

1. Azolilmetiloxiranos de la fórmula general I



en la que

A significa fenilo, que está sustituido con dos F,

B significa piridilo no sustituido, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo o representa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

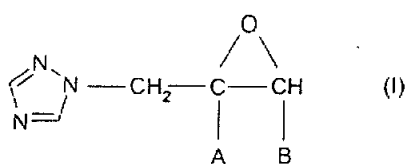
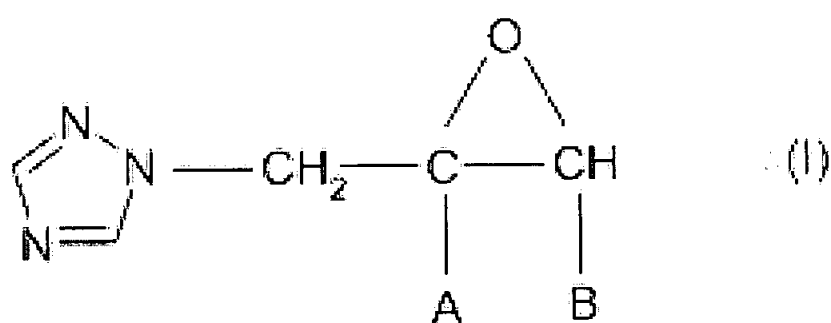
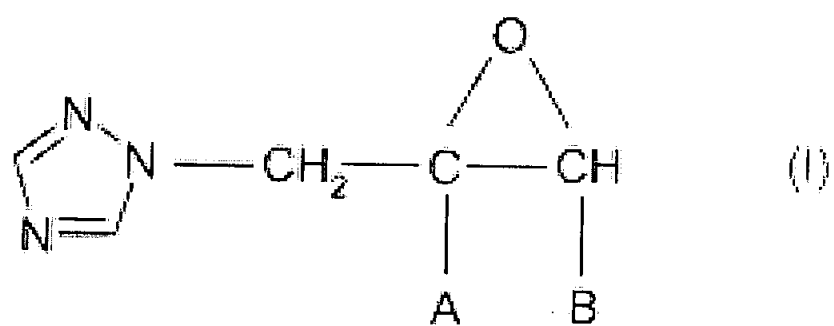
siendo preciso, que B no represente o-metilfenilo, cuando A significa 2,4-difluorofenilo,

asi como sus sales de adición ácidas o metálicas fitocompatibles.

2. Compuestos de acuerdo a la reivindicación1, en los que A significa 2,4-difluorofenilo ó 3,4-difluorofenilo.
3. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones1 ó 2, en los que B significa piridilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo o furilo.
4. Compuestos de acuerdo a una de las reivindicaciones1 ó 2, en los que B significa fenilo, que está sustituido por uno a tres de los siguientes sutituyentes: halógeno, NO<sub>2</sub>, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-dialquilamino, tio o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio.
5. Compuestos de acuerdo a la reivindicación4, en los que B significa fenilo, que está sustituido por uno a tres

de los siguientes sutituyentes: halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-halógenoalcoxi.

6. Uso de compuestos de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y de sus sales de adición ácidas o metálicas para combatir hongos fitopatógenos.
7. Producto para la protección de plantas, que contiene un soporte sólido o líquido y un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o una sal de adición ácida o metálica del mismo.
8. Semillas que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 y/o una sal de adición ácida o metálica del mismo.
9. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos, caracterizado porque se tratan los hongos o los materiales, plantas, el suelo o las semillas a proteger frente a la infestación por los hongos, con una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula I de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5 o una sal de adición ácida o metálica del mismo.



nombre o enseña comercial y el signo solicitado; es necesario que el nombre y el signo marcario originen un riesgo de confusión o asociación y por último el nombre comercial debe estar protegido.

## 2.2. Comparación de los signos

Para determinar que una marca y un nombre comercial no pueden coexistir en el mercado, se requiere que exista identidad o semejanza, de forma que se cause riesgo de confusión o asociación<sup>6</sup>. Al respecto se aplican los criterios de confundibilidad en materia de marca. En éste punto se requiere realizar un cotejo de signos analizando las posibles similitudes visuales o gráficas, auditivas e ideológicas. En el cotejo visual, se requiere un análisis de conjunto de los signos, colocándose en lugar del consumidor quien se guía por una imagen general y superficial de los signos, para saber qué imagen se refleja en la mente de éste y que recuerdo guardará en su memoria.

Así las cosas, al dar aplicación a los criterios anteriormente establecidos, encontramos que el signo INVERENERGETICAS y el nombre comercial ENERGITECA no existen semejanzas de forma que el consumidor se confunda o que surja riesgo de asociación, como se estableció en el numeral anterior. Por consiguiente, el signo solicitado puede coexistir en el mercado con el nombre comercial del opositor.

En este orden de ideas, ya que los signos no son idénticos ni se asemejan es innecesario referirnos a los demás supuestos jurídicos que incluye la causal de irreregistrabilidad en estudio y tampoco sería pertinente el estudio del material probatorio aportado.

En consecuencia, la marca objeto de la solicitud no está comprendida en la causal de irreregistrabilidad establecida en el artículo 136 literal b) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

Finalmente, realizado de oficio el examen de registrabilidad atendiendo a las demás causales establecidas en las normas vigentes, el signo solicitado no se encuentra incurso en causal alguna que impida su registro y el consiguiente uso exclusivo como marca.

## RESUELVE

**ARTICULO PRIMERO:** Declarar infundada la oposición presentada por la sociedad COEXITO S.A..

<sup>6</sup> Al respecto de la confundibilidad de nombre comercial y marca se expuso en el proceso 20IP-97 Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina, marca MANUELITA. "La confundibilidad es impedimento de registro de signos distintivos idénticos o similares para los mismos o iguales productos, porque las coincidencias de esas circunstancias producirían entre los consumidores un error directo en cuanto a los productos que adquieren con un producto igual o parecido; y un error indirecto en cuanto a la creencia o convicción de la procedencia empresarial de la marca, enturbiando, de cierto modo, su origen empresarial."

NIT : 80017

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-002749-00000-0000

Fecha: 2009-01-15 11:35:33  
Tra. 11 PATENTEIYII  
Act. 411 PRESENTACION

Dap. 2020 NUECREACION  
Eve: 379 FASENACIONALII  
Folios: 112

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 9 - 497  
FECHA : ENERO 6 DE 2009

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE       | TIPO PAGO      | BANCO | CUENTA | No. PAGO | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|-------------------|----------------|-------|--------|----------|------------|---------------|
| CAVELIER ABOGADOS | RECIBO DE CAJA |       |        | 470      | 06/01/2009 | 35,596,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT        | RENTISTICO  | CONCEPTO                            | TOTAL CONCEPTO |
|-------------|-------------|-------------------------------------|----------------|
| 50005-01-01 | SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN | 540,000.00     |
|             |             | TOTAL :                             | \$ 540,000.00  |

SON QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

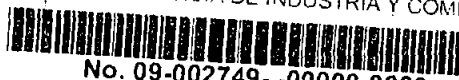
RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

@olo 16452-841-021-2

113

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-002749- -00000-0000

Fecha: 2009-01-15 11:35:33

Tra. 11 PATENTE I/II

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACION I

Eve: 379 FASE NACIONAL II

Folios: 112

comercio  
DENCIA

## REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION [ ]

MODELO DE UTILIDAD [ ]

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

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 y 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 se 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 trazado [ ]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ]

INCOMPLETA [ ]

SANDER BORRERO

Firma Responsable

Fecha ENC 15-08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: [info@sic.gov.co](mailto:info@sic.gov.co)

[www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co)

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA  
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 114

2020  
Bogotá D.C.,

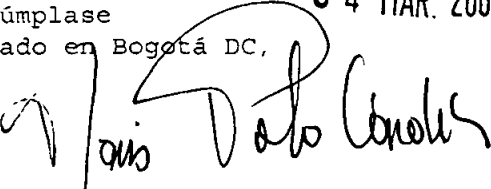
Doctor(a)  
FERRERO EMILIO  
Apoderado(a) y/o Representante de  
BASF SE

|            |                            |                   |
|------------|----------------------------|-------------------|
| REFERENCIA | Radicación No.             | 9 2749            |
|            | Solicitud internacional    | PCT/EP2007/055932 |
|            | Fecha inicio fase nacional | 21/01/2009        |
|            | Trámite                    | 11                |
|            | Evento                     | 379               |
|            | Actuación                  | 416               |
|            | Oficio No.                 | 7648              |
|            | Folios                     | 1                 |

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 Propiedad Industrial.

Cúmplase  
Dado en Bogotá DC,

04 MAR. 2009

  
DORIS ELENA POLO CORDOBA  
Jefe de la división de Nuevas Creaciones (E)

jfernand