



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 17 867 T2 2007.07.05**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 404 684 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 17 867.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/08664**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 758 429.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/006469**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.04.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 498/04 (2006.01)**
A01N 43/90 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
01420155 10.07.2001 EP

(73) Patentinhaber:
Bayer CropScience S.A., Lyon, FR

(74) Vertreter:
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:
**MULLER, Benoit, F-75010 Paris, FR; HARTMANN,
Benoit, 40764 Langenfeld, DE; GARY, Stephanie,
F-69009 Lyon, FR**

(54) Bezeichnung: **NEUE PICOLINAMINDERIVATE UND DEREN VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Picolinsäurederivate, ihr Herstellungsverfahren, ihre Verwendung als Fungizide, insbesondere in Form von fungiziden Zusammensetzungen, sowie Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen von Pflanzen, bei denen diese Verbindungen oder ihre Zusammensetzungen verwendet werden.

[0002] Picolinsäurederivate mit fungizider Wirksamkeit sind aus der Literatur bekannt. So werden Antimycin und gewisse Antimycinderivate, die insbesondere in der Patentanmeldung WO-A-99/11127 und von Kuzo Shibata et al. (The Journal of Antibiotics, 51 (12), (1998), 1113–1116) beschrieben sind, als gut wirksam gegen pflanzenpathogene Pilze von Pflanzen beschrieben. Diese Verbindungen sowie die Verbindungen, die in dem Patent US-A-3 228 950 beschrieben sind, weisen keine Substituenten in 4-Stellung des Pyridinrings auf.

[0003] Die Patentanmeldung WO-A-00/26191 beschreibt Picolinamidderivate, die gegebenenfalls in 4-Stellung mit einem Methoxyrest substituiert sind. Die Patentanmeldung WO-A-95/25723 schlägt 3-Pyridylcarbon säurederivate vor.

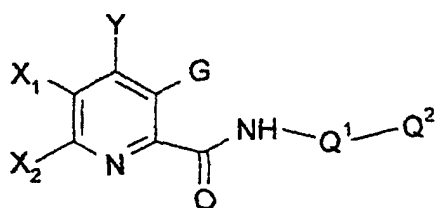
[0004] Picolinamidderivate sind auch aus der Patentanmeldung JP-11 228 542 bekannt. Diese Derivate werden dahingehend beschrieben, daß sie möglicherweise antifungale Wirksamkeit und eine niedrige Toxizität aufweisen und werden für die Verwendung in Arzneimittelprodukten beschrieben.

[0005] Weitere Picolinsäurederivate sind auch aus der Patentanmeldung EP-A-0 690 061 beschrieben, in der diese Verbindungen als Synthesezwischenprodukte für die Herstellung von Pyridothiadiazolen verwendet werden.

[0006] Der Nachteil dieser bekannten Verbindungen besteht jedoch darin, daß es sich dabei um toxische Substanzen handelt, weshalb diese Verbindungen nicht in der Landwirtschaft verwendet werden können, um pflanzenpathogene Kulturpflanzenkrankheiten auszumerzen. Außerdem werden diese Verbindungen aus Fermentationsbrühen gewonnen und weisen relativ komplexe chemische Strukturen auf. Die Herstellung und Aufreinigung dieser Verbindungen stellen nach wie vor aufwendige, teure Arbeitsschritte dar, die jegliche industrielle Produktion bzw. jegliches Inverkehrbringen unwirtschaftlich machen.

[0007] Es wurde nun eine neue Familie von Picolinsäurederivaten gefunden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweist und die über eine verbesserte fungizide Wirksamkeit verfügt.

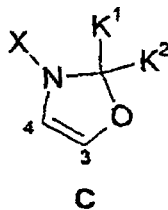
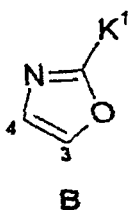
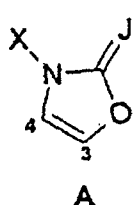
[0008] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel (I)

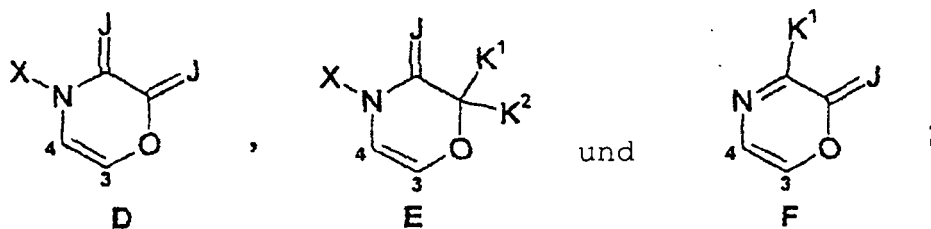


(I)

bereit,
in der:

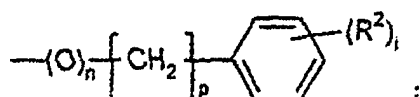
– Y und G gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen 3 und 4 einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der aus einer der folgenden Strukturen A bis F ausgewählt ist:



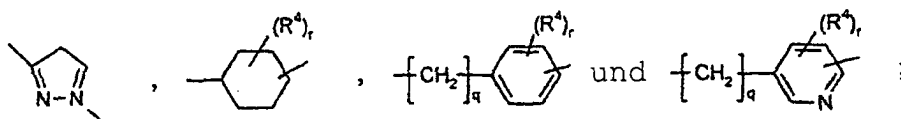
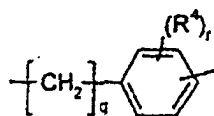


worin:

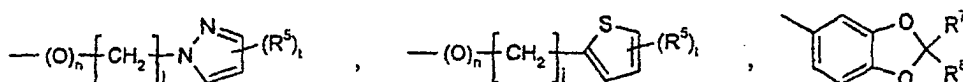
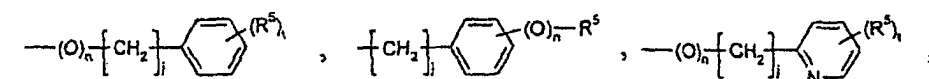
- J unabhängig Sauerstoff oder Schwefel bedeutet;
- X aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl und C₁₋₄-Halogenalkyl stammt;
- K¹ und K² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxyalkyl, C₁₋₄-Alkylthioalkyl, -OR¹, -SR¹, -SOR¹, -SO₂R¹, -NHR³, -NR¹R³ und



- X₁ und X₂ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, -CF₃, Cyanogruppe und Nitrogruppe stammen;
- Q¹ aus der Gruppe -(CH₂)_q-,



- Q² aus der Gruppe -(O)_n-R⁵, Cyanogruppe,



und stammt;

- R¹ aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Heterocyclyl, -CH=O, -(C=O)-Alkyl und -(C=O)-O-Alkyl stammt;
- R² aus der Gruppe Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl und Aryl stammt;
- R³ aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Heterocyclyl, -CH=O, -(C=O)-Alkyl und -(C=O)-O-Alkyl stammt;
- R⁴ aus der Gruppe Halogen, C₁₋₄-Alkyl und C₁₋₄-Alkoxyalkyl stammt;
- R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl stammen;
- R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff und Halogen stammen;
- n 0 oder 1 bedeutet;
- i, j, p, q und t unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4 sein können;
- r 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

sowie jegliche beliebige N-Oxyde, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nichtmetallkomplexe der Verbindungen der oben definierten

Formel (I).

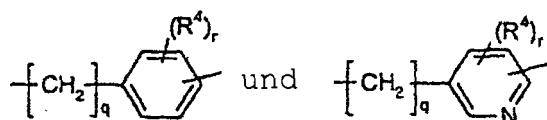
[0009] Die tautomeren Formen der Verbindung der Formel (I), wie diejenigen, die oben definiert wurden, sind ebenfalls von der Erfindung umfaßt. Unter tautomeren Formen sollen alle isomeren Formen verstanden werden, die in dem Werk "The Tautomerism of Heterocycles, Advances in Heterocyclic Chemistry, Ergänzungsband 1, von J Elguero, C. Martin, A. R. Katritzky und P Linda, verlegt bei Academic Press, New York, 1976, Seiten 1–4, beschrieben sind.

[0010] Es werden die folgenden allgemeinen Ausdrücke verwendet, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die folgenden Bedeutungen annehmen:

- Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod;
- Alkenyl- und Alkynylreste, sowie Gruppen, die solche Reste beinhalten, enthalten, falls nicht anders erwähnt, 2 bis 6 Kohlenstoffatome in einer geraden oder verzweigten Kette und sind gegebenenfalls substituiert;
- der Begriff "Aryl" bedeutet Phenyl oder Naphthyl;
- der Begriff "Heterocyclyl" bedeutet einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder teilweise ungesättigten oder aromatischen Ring, der ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S, die gleich oder verschieden sein können, enthält.

[0011] Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel (I), in der die verschiedenen Substituenten unabhängig voneinander folgendermaßen gewählt werden können:

- X¹ und X² der allgemeinen Formel (I) können jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten;
- Y und G der allgemeinen Formel (I) können mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen Ring bilden, der aus den Strukturen A bis C ausgewählt ist;
- Q¹ der allgemeinen Formel (I) kann aus der Gruppe



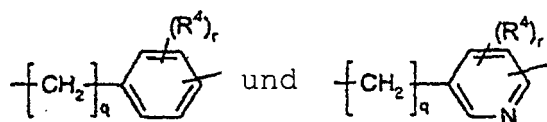
gewählt werden,

- wobei die anderen Substituenten wie oben definiert sind,

sowie deren beliebige N-Oxide, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nicht-metallkomplexe.

[0012] Stärker bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel (I) wie oben definiert, die die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- X¹ und X² bedeuten jeweils Wasserstoff,
- Y und G bilden zusammen mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen fünfgliedrigen Ring, der aus den Strukturen A bis C ausgewählt ist,
- Q¹ wird aus der Gruppe

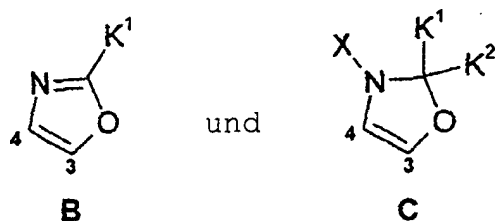


ausgewählt;

sowie deren beliebige N-Oxide, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nichtmetallkomplexe.

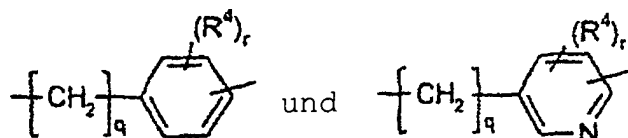
[0013] Noch stärker bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel (I) wie oben definiert mit den folgenden Eigenschaften:

- X¹ und X² bedeuten jeweils Wasserstoff,
- Y und G bilden zusammen mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen fünfgliedrigen Ring, der aus



ausgewählt ist, worin

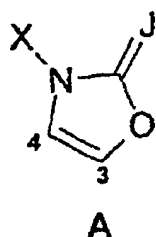
- X Wasserstoff bedeutet
- K¹ und K² unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkyl und N,N-Dialkylamino stammen;
- Q¹ aus der Gruppe



sowie deren beliebige N-Oxide, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nicht-metallkomplexe.

[0014] Noch stärker bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung Picolinsäurederivate der allgemeinen Formel (I) wie oben definiert mit den folgenden Eigenschaften:

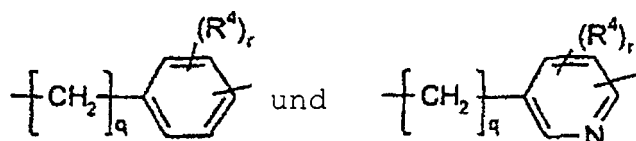
- X¹ und X² bedeuten jeweils Wasserstoff,
- Y und G bilden können gemeinsam mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen fünfgliedrigen Ring der Formel A



bilden,

worin:

- J Sauerstoff bedeutet,
- X Wasserstoff bedeutet;
- Q¹ aus der Gruppe

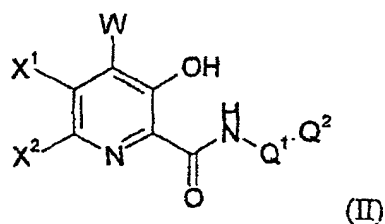


sowie deren beliebige N-Oxide, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nicht-metallkomplexe.

[0015] Die Verbindung der allgemeinen Formel (I) kann je nach der Anzahl der Asymmetriezentren in die Verbindung in einer oder mehreren optischen Isomeren oder chiralen Formen vorliegen. Die vorliegende Erfindung beinhaltet daher auch alle optischen Isomere sowie ihre racemischen oder scalemischen Mischungen (als scalemisch bezeichnet man eine Mischung von Enantiomeren in verschiedenen Verhältnissen) sowie die Mischungen aller möglichen Stereoisomere in allen Verhältnissen, darunter auch die racemische Mischung. Die Trennung der Diastereomere und/oder der optischen Isomeren kann nach bekannten Verfahren erfolgen (E. Eliel s.o.).

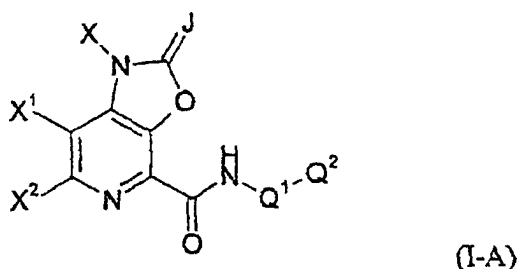
[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen

Formel (I). Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird daher ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) wie oben definiert bereitgestellt, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



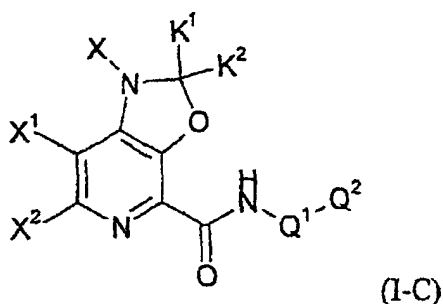
in der X^1 , X^2 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind und W NH_2 oder N_3 bedeutet, mit einer Phosgen- oder Thiophosgenlösung, einem Säurehalogenid oder einem Keton in Gegenwart eines Lösungsmittels umsetzt.

[0017] Insbesondere kann eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit der folgenden Struktur:



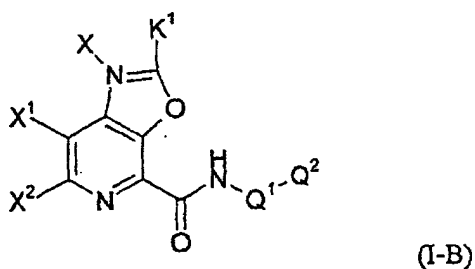
in der J , X , X^1 , X^2 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind, dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH_2 bedeutet, in einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel umsetzt. Zu geeigneten Lösungsmitteln zählen Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Benzol und Toluol. Das Verfahren kann bei Rückfluß der bei einer Temperatur zwischen $20^\circ C$ und $200^\circ C$ durchgeführt werden.

[0018] Die Verbindung der allgemeinen Formel (I-C):



in der X , K^1 , K^2 , X^3 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind, kann dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH_2 bedeutet, mit Alkyl- oder Arylketon umsetzt. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise ein unpolares aprotisches Lösungsmittel. Zu geeigneten Lösungsmitteln zählen Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Benzol und Toluol. Das Verfahren kann bei Rückfluß der bei einer Temperatur zwischen $20^\circ C$ und $200^\circ C$ durchgeführt werden.

[0019] Die Verbindung der allgemeinen Formel (I-B):



in der K^1 , X , X^1 , X^2 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind, kann dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH_2 bedeutet, mit Säurechlorid und einer Base wie Triethylamin umsetzt. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise ein chlorhaltiges Lösungsmittel wie Dichlormethan. Das Verfahren kann bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur zwischen $-10^\circ C$ und $+50^\circ C$ durchgeführt werden, wobei anschließend mit einem Amin versetzt wird. Die anschließende Reduktion des Zwischenprodukts erfolgt mit einem Reduktionsmittel wie Triphenylphosphin oder Natriumborhydrid in einem alkoholischen Lösungsmittel wie Ethanol oder THF.

[0020] Aufgrund dieser allgemeinen Beschreibungen kann der Fachmann aufgrund seiner allgemeinen Kenntnisse der organischen Chemie leicht die anderen Verbindungen der Formeln (I-D) bis (I-F) aus den in der Beschreibung angegebenen Daten herstellen.

[0021] Erfindungsgemäß ist klar, daß die in den obigen Absätzen beschriebenen Reaktionen in einer beliebigen Reihenfolge, die sich für die Herstellung der erwünschten Verbindungen der Formel (I) eignet, durchgeführt werden können. Die Reihenfolge der Reaktionen wird ganz besonders von den Kompatibilitätserfordernissen der verschiedenen Substituenten am Pyridinkern bestimmt werden. Der Fachmann ist mit den Kompatibilitäten der verschiedenen Reste und Reagentien gut vertraut; er kann sich jedoch weiterhin auf die Herstellungsbeispiele für die Verbindungen der Formel (I), die weiter unten in der vorliegenden Beschreibung beschrieben sind, berufen.

[0022] Die Herstellung der Reagentien, die bei den einen oder anderen allgemeinen Herstellungsverfahren verwendet werden, ist allgemein bekannt und ist allgemein im Stand der Technik spezifisch oder so beschrieben, daß der Fachmann sie dem gewünschten Zweck anpassen kann. Der vom Durchschnittsfachmann verwendbare Stand der Technik zur Erzeugung der Bedingungen zur Herstellung der Reagentien findet sich in zahlreichen allgemeinen Chemiefachbüchern wie "Advanced Organic Chemistry" von J. March, verlegt bei Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), verlegt bei Georg Thieme Verlag, oder "Chemical Abstracts" verlegt bei der American Chemical Society, sowie öffentlich zugänglichen Informationsdatenbanken.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft auch fungizide Zusammensetzungen, die eine wirksame Menge einer Aktivsubstanz der allgemeinen Formel (I) enthält. Erfindungsgemäß wird daher eine fungizide Zusammensetzung bereitgestellt, die eine wirksame Menge einer oben definierten Verbindung als Wirkstoff sowie einen landwirtschaftlich unbedenklichen Träger enthält.

[0024] In der vorliegenden Beschreibung bedeutet der Begriff "Träger" eine natürliche oder synthetische, organische oder anorganische Substanz, mit der die Aktivsubstanz zusammengegeben wird, um ihre Ausbringung auf die Pflanzenteile zu erleichtern. Dieser Träger ist daher im allgemeinen inert und sollte landwirtschaftlich unbedenklich sein. Bei dem Träger kann es sich um einen Feststoff oder um eine Flüssigkeit handeln. Zu geeigneten Trägern zählen zum Beispiel Tone, natürliche oder synthetische Silicate, Silica, Harze, Wachse, feste Dünger, Wasser, Alkohole, insbesondere Butanol, organische Lösungsmittel, mineralische und pflanzliche Öle sowie deren Derivate. Mischungen von solchen Trägern können ebenfalls verwendet werden.

[0025] Die Zusammensetzung kann auch noch zusätzliche Bestandteile enthalten. Insbesondere kann die Zusammensetzung weiterhin ein Tensid enthalten. Bei dem Tensid kann es sich um einen Emulgator, ein Dispergiermittel oder ein Netzmittel ionischer oder nichtionischer Art oder eine Mischung solcher Tenside handeln. Zu erwähnen sind zum Beispiel Polyacrylsäuresalze, Ligninsulfonsäuresalze, Phenolsulfon- oder Naphthalinsulfonsäuresalze, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, substituierte Phenole (insbesondere Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von Sulfobernsteinsäureestern, Taurinderivate (insbesondere Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyoxyethylierten Alkoholen oder Phenolen, Fettsäureester von Polyolen sowie Derivate der oben genannten Verbindungen, die Sulfat-, Sulfonat- und Phosphatfunktionen enthalten. Das Vorliegen von mindestens einem Tensid ist üblicherweise unerlässlich, wenn der Wirkstoff und/oder der inerte Träger nicht wasserlöslich ist/sind und wenn der Grundstoff für die Ausbringung Wasser ist. Der Tensidgehalt kann vorzugsweise zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-% betragen.

[0026] Zu zusätzlichen gegebenenfalls vorhandenen Bestandteilen zählen auch Schutzkolloide, Haftmittel, Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Penetrationsförderer, Stabilisatoren und Sequestriermittel. Ganz allgemein können die Wirkstoffe mit allen festen oder flüssigen Zusatzstoffen zusammengegeben werden, die den üblichen Formulierungstechniken entsprechen.

[0027] Im allgemeinen kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung üblicherweise 0,05 bis 99 (Gew.-%)

Wirkstoff enthalten.

[0028] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können in sehr unterschiedlichen Formen verwendet werden, wie als Aerosol-Dispenser(Fertig-)Köder, Köderkonzentrat, Vorratsköder, Kapselsuspension, Kaltvernebelungsmittel, Staub, emulgierbares Konzentrat, Öl-in-Wasser-Emulsion, Wasser-in-Öl-Emulsion, verkapseltes Granulat, Feingranulat, Suspensionskonzentrat zur Saatgutbehandlung, (komprimiertes) Gas, gaserzeugendes Produkt, Körnerköder, Granulatköder, Granulat, Heißvernebelungsmittel, Makrogranulat, Mikrogranulat, öldispersierbares Pulver, ölmischbares Suspensionskonzentrat, ölmischbare Flüssigkeit, Paste, Pflanzenstäbchen, Plättchenköder, Trockenbeize, Brockenköder, pestizidbeschichtetes Saatgut, Räucherkerze, Räucherpatrone, Räuchermittel, Räucherwürfel, Räucherstäbchen, Räuchertablette, Räucherdose, lösliches Konzentrat, lösliches Pulver, Feuchtbeize, Suspensionskonzentrat (= "Flowable"), Streumittel, ULV-Flüssigkeit, ULV-Suspension, verdampfende Wirkstoffe enthaltendes Produkt, wasserdispersierbares Granulat, wasserdispersierbare Tabletten, Schlammbeize, wasserlösliches Granulat, wasserlösliche Tabletten, Naßbeize und Spritzpulver.

[0029] Zu diesen Zusammensetzungen zählen nicht nur die Zusammensetzungen, die mit einem geeigneten Gerät, wie einem Spritzgerät, fertig auf die zu behandelnde Kultur ausgebracht werden können, sondern auch die im Handel erhältlichen konzentrierten Zusammensetzungen, die vor dem Ausbringen auf die Kultur verdünnt werden müssen.

[0030] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit einem oder mehreren Insektiziden, Fungiziden, Bakteriziden, Attractants, Akariziden oder Pheromonen oder sonstigen biologisch aktiven Verbindungen vermischt werden. Die so erhaltenen Mischungen weisen ein erweitertes Wirkungsspektrum auf. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht das Problem der Kreuzresistenz mit Strobilurinderivaten auf, da die erfindungsgemäßen Verbindungen an einen unterschiedlichen biochemischen Angriffspunkt, als dies bei Strobilurinderivaten der Fall ist, angreifen.

[0031] Besonders vorteilhaft sind die Mischungen mit anderen Fungiziden, insbesondere die Mischungen mit Acibenzolar-S-methyl, Benalaxyl, Benomyl, Blastocidin-S, Bromuconazol, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carpropamid, Chlorothalonil, fungizide Zusammensetzungen auf Kupferbasis, Kupferderivate wie Kupferhydroxid und Kupferoxychlorid, Cyazofamid, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Dichloran, Diclocy-met, Diethofencarb, Difenconazol, Diflumerim, Dimethomorph, Diniconazol, Dodemorph, Dodin, Edifenphos, Epoxyconazol, Ethaboxam, Ethirimol, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenhexamid, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Ferimzon, Fluazinam, Fludioxonil, Flumetover, Fluquinconazol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafof, Folpel, Furalaxyl, Furametpyr, Guazatin, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Iprobenphos, Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Mancozeb, Maneb, Mefenoxam, Mepanipyrim, Metalaxyl und ihre enantiomeren Formen wie Metalaxyl-M, Metconazol, Zink-Metiram, Oxadixyl, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, phosphorige Säure und ihre Derivate wie Fosetyl-Al, Phthalid, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Simeconazol, Spiroxamin, Tebuconazol, Tetraconazol, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat, zum Beispiel Thiophanat-Methyl, Thiram, Triadimefon, Triadimenol, Triazolpyrimidine, z.B. Cloransulam-Methyl, Flumetsulam, Florasulam, Metosulam, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triticonazol, Valinamidderivate wie zum Beispiel Iprovali-carb und Benthiavalicarb, Vinclozolin, Zineb und Zoxamid, sowie Fungizide der Strobilurinfamilie, zum Beispiel Azoxystrobin, Kresoxym-Methyl, Metominostrobin, Discostrobin, Dimoxystrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin.

[0032] Die erfindungsgemäßen fungiziden Verbindungen können für die kurative oder vorbeugende Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen an Kulturpflanzen verwendet werden. Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird demnach ein Verfahren für die kurative oder vorbeugende Bekämpfung der pflanzenpathogene Pilze an Kulturpflanzen verwendet werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf die Pflanzensamen oder auf die Pflanzenblätter und/oder die Früchte der Pflanzen oder auf den Boden, in dem die Pflanze wächst oder wachsen soll, eine wie oben definierte fungizide Zusammensetzung ausbringt.

[0033] Bei ihrer Verwendung gegen pflanzenpathogene Pilze an Kulturpflanzen enthält die Verbindung eine wirksame, nicht-phytotoxische Menge einer Aktivsubstanz der allgemeinen Formel (I).

[0034] Unter dem Begriff "wirksame und nicht-phytotoxische Menge" versteht man solch eine Menge an erfindungsgemäßer Zusammensetzung, die ausreicht, um die auf den Kulturpflanzen vorkommenden Pilze bzw. die Pilze, die auf den Kulturpflanzen vorkommen können, zu bekämpfen oder abzutöten und die keine nennenswerten Phytotoxizitätssymptome an diesen Kulturen hervorruft. Solch eine Menge kann je nach dem zu

bekämpfenden Pilz, der Kulturpflanzenart, den Witterungsbedingungen und den in der erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzung mitverwendeten Verbindungen innerhalb weiter Grenzen schwanken.

[0035] Diese Menge kann mit Hilfe von systematischen Feldversuchen bestimmt werden, wobei diese leicht vom Fachmann durchzuführen sind.

[0036] Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren eignet sich für die Behandlung von Vermehrungsmaterial wie Knollen und Rhizome, jedoch auch von Samen, Linkpflanzen, pikierten Jungpflanzen, Pflanzen oder pikierten Pflanzen. Dieses Behandlungsverfahren kann sich auch für die Behandlung von Wurzeln eignen. Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren kann sich auch für die Behandlung der oberirdischen Pflanzenteile eignen, wie Stämme, Stengel oder Halme, Blätter, Blüten und Früchte der jeweiligen Pflanze.

[0037] Unter den Pflanzen, auf die das erfindungsgemäße Verfahren angewandt werden kann, sind folgende zu nennen: Baumwolle, Flachs, Rebe, Fruchtkulturen wie Rosaceae sp. (zum Beispiel Kernobst wie Äpfel und Birnen, jedoch auch Steinobst wie Aprikosen, Mandeln und Pfirsiche), Ribesioideae sp., Juglandaceae sp., Betulaceae sp., Anacardiaceae sp., Fagaceae sp., Moraceae sp., Olaceae sp., Actinidaceae sp., Lauraceae sp., Musaceae sp. (zum Beispiel Bananenbäume und Kochbananen), Rubiaceae sp., Theaceae sp., Sterculiaceae sp., Rutaceae sp. (zum Beispiel Zitronen, Orangen und Grapefruit); Leguminosenkulturen wie Solanaceae sp. (zum Beispiel Tomaten), Liliaceae sp., Asteraceae sp. (zum Beispiel Salatarten), Umbelliferae sp., Cruciferae sp., Chenopodiaceae sp., Cucurbitaceae sp., Papilionaceae sp. (zum Beispiel Erbsen), Rosaceae sp. (zum Beispiel Erdbeeren); Hauptkulturarten wie Graminae sp. (zum Beispiel Mais, Getreide wie Weizen, Reis, Gerste und Triticale), Asteraceae sp. (zum Beispiel Sonnenblume), Cruciferae sp. (zum Beispiel Raps), Papilionaceae sp. (zum Beispiel Soja), Solanaceae sp. (zum Beispiel Kartoffeln), Chenopodiaceae sp. (zum Beispiel Rote Bete); gartenbauliche und waldbauliche Kulturarten; sowie genetisch modifizierte Homologe dieser Kulturarten.

[0038] Unter den Pflanzen und möglichen Erkrankungen dieser Pflanzen, auf die das erfindungsgemäße Verfahren angewandt werden kann, sind folgende zu nennen:

- Weizen bezüglich der folgenden Samenkrankheiten: Fusariosen (*Microdochium nivale* und *Fusarium roseum*), Stinkbrand (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* oder *Tilletia indica*), Septoriose (*Septoria nodorum*) und Flugbrand;
- Weizen bezüglich der folgenden Krankheiten der oberirdischen Pflanzenteile: Halmbruchkrankheit (*Tapesia yallundae*, *Tapesia acuiformis*), Schwarzbeinigkeit (*Gaeumannomyces graminis*), *Fusarium*-Fußkrankheit (*F. culmorum*, *F. graminearum*), Rhizoctonia-Krankheit (*Rhizoctonia cerealis*), Echter Mehltau (*Erysiphe graminis* forma speciei tritici), Rostkrankheiten (*Puccinia striiformis* und *Puccinia recondita*) sowie Septoriosen (*Septoria tritici* und *Septoria nodorum*);
- Weizen und Gerste bezüglich der Bekämpfung von Bakterien- und Viruserkrankungen, zum Beispiel Gerstengelbmosaik;
- Gerste bezüglich der Bekämpfung der folgenden Samenkrankheiten: Netzfleckenkrankheit (*Pyrenophora graminis*, *Pyrenophora teres* und *Cochliobolus sativus*), Flugbrand (*Ustilago nuda*) und Fusariosen (*Microdochium nivale* und *Fusarium roseum*);
- Gerste bezüglich der Bekämpfung der folgenden Krankheiten der oberirdischen Pflanzenteile: Halmbruchkrankheit (*Tapesia yallundae*), Blattfleckenkrankheit (*Pyrenophora teres* und *Cochliobolus sativus*), Echter Mehltau (*Erysiphegraminis* forma speciei hordei), Gerstenzwergrost (*Puccinia hordei*) sowie Rhynchosporium-Blattdürre (*Rhynchosporium secalis*);
- Kartoffel bezüglich der Bekämpfung von Knollenkrankheiten (insbesondere *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*), Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) und gewisse Viruserkrankungen (Y-Virus);
- Kartoffel bezüglich der Bekämpfung der folgenden Blattkrankheiten: Alternaria-Krankheit (*Alternaria solani*), Krautfäule (*Phytophthora infestans*);
- Baumwolle bezüglich der Bekämpfung der folgenden Keimlingskrankheiten: Umfallkrankheit, Wurzelbrand (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*) und Wurzelfäule (*Thielaviopsis basicola*);
- Proteinpflanzen, zum Beispiel Erbsen, bezüglich der Bekämpfung der folgenden Samenerkrankungen: Anthraknose (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), Fusariosen (*Fusarium oxysporum*), Graufäule (*Botrytis cinerea*) sowie Mehltau (*Peronospora pisi*);
- Ölpflanzen, zum Beispiel Raps, bezüglich der Bekämpfung der folgenden Samenerkrankungen: *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae* und *Sclerotinia sclerotiorum*;
- Mais bezüglich der Bekämpfung von Samenerkrankungen: (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. und *Gibberella fujikuroi*)
- Flachs bezüglich der Bekämpfung der Samenerkrankung: *Alternaria linicola*;

- Forstbäume bezüglich der Bekämpfung von Umfallkrankheiten (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*)
- Reis bezüglich der folgenden Krankheiten der oberirdischen Teile: Reisbrennen (*Magnaporthe grisea*), Fuß- und Wurzelfäule (*Rhizoctonia solani*);
- Leguminosenkulturen bezüglich der folgenden Samen- oder Keimlingserkrankungen: Umfallkrankheiten, Wurzelbrand (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium* sp.);
- Leguminosenkulturen bezüglich der Bekämpfung der folgenden Erkrankungen der oberirdischen Teile: Grauschimmel (*Botrytis* sp.), Echte Mehltauarten (insbesondere *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea* und *Leveillula taurica*), Fusariosen (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), Blattfleckenkrankheit (*Cladosporium* sp.), *Alternaria*-Blattfleckenkrankheit (*Alternaria* sp.), Anthraknose (*Colletotrichum* sp.), *Septoria*-Blattfleckenkrankheit (*Septoria* sp.), *Rhizoctonia*-Krankheit (*Rhizoctonia solani*), Mehltauarten (zum Beispiel *Bremia lactucae*, *Peronospora* sp., *Pseudoperonospora* sp., *Phytophthora* sp.);
- Obstbäume bezüglich Erkrankungen der oberirdischen Teile: *Monilia*-Fruchtfäule (*Monilia fructigenae*, *M. laxa*), Schorf (*Venturia inaequalis*), Echter Mehltau (*Podosphaera leucotricha*);
- Rebe bezüglich Blatterkrankungen: insbesondere Grauschimmel (*Botrytis cinerea*), Echter Mehltau (*Uncinula necator*), Schwarzfäule (*Guignardia biwelli*) und Mehltau (*Plasmopara viticola*);
- Rote Bete bezüglich der folgenden Erkrankungen der oberirdischen Teile: *Cercospora*-Blattfleckenkrankheit (*Cercospora beticola*), Echter Mehltau (*Erysiphe beticola*), *Ramularia*-Blattfleckenkrankheit (*Ramularia beticola*).

[0039] Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Getreide behandelt. Ebenso bevorzugt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Weizen und Reis.

[0040] Die erfindungsgemäße Fungizidzusammensetzung kann auch gegen pilzliche Erkrankungen verwendet werden, die auf oder in Holz wachsen können. Unter dem Begriff "Holz" versteht man alle Arten von Holztyp und alle Arten der Verarbeitung dieses Bauholzes, zum Beispiel Massivholz, verdichtetes Holz, Schichtholz und Sperrholz. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Holz besteht darin, daß man eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung damit in Kontakt bringt. Dieses Inkontaktbringen kann die verschiedensten Formen annehmen, wie zum Beispiel die direkte Aufbringung, Sprühen, Eintauchen, Injektion oder jede andere geeignete Methode.

[0041] Die Dosis an Wirkstoff, die üblicherweise bei der erfindungsgemäßen Behandlung ausgebracht wird, beträgt im allgemeinen und vorteilhafterweise zwischen 10 und 800 g/ha, vorzugsweise zwischen 50 und 300 g/ha für die Blattanwendung. Die Dosis an ausgebrachtem Wirkstoff beträgt bei der Saatgutbehandlung im allgemeinen und vorteilhaft zwischen 2 und 200 g pro 100 kg Saatgut, vorzugsweise zwischen 3 und 150 g pro 100 kg Saatgut. Es versteht sich von selbst, daß die oben angeführten Dosen als veranschaulichende Beispiele für die Erfindung angeführt sind. Der Fachmann wird wissen, wie die Aufwandmengen der Art der zu behandelnden Nutzpflanze anzupassen sind.

[0042] Die erfindungsgemäße fungizide Zusammensetzung kann auch bei der Behandlung von genetisch modifizierten Pflanzen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder den erfindungsgemäßen agrarchemischen Zusammensetzungen verwendet werden. Genetisch modifizierte Pflanzen sind Pflanzen, in deren Genom ein heterologes Gen, das für ein interessierendes Protein codiert, stabil integriert worden ist. Der Ausdruck "heterologes Gen, das für ein interessierendes Protein codiert" bedeutet im wesentlichen Gene, die der transformierten Pflanze neue agronomische Eigenschaften verleihen, oder Gene für die Verbesserung der agronomische Qualität der transformierten Pflanze.

[0043] Unter den Genen, die den transformierten Pflanzen neue agronomische Eigenschaften verleihen, sind Gene zu nennen, die eine Toleranz gegen gewisse Herbizide verleihen, Gene, die eine Resistenz gegen gewisse Insekten verleihen, Gene, die eine Toleranz gegen gewisse Krankheiten verleihen usw. Solche Gene sind insbesondere in den WO 91/02071 und WO 95/06128 beschrieben.

[0044] Unter den Genen, die eine Toleranz gegen gewisse Herbizide verleihen, sind zu nennen: das Bar-Gen, das eine Toleranz gegen Bialophos verleiht, das Gen, das für eine entsprechende EPSPS codiert, die eine Resistenz gegen Herbizide mit EPSPS als Angriffspunkt verleiht, wie Glyphosate und seine Salze (US 4,535,060, US 4,769,061, US 5,094,945, US 4,940,835, US 5,188,642, US 4,971,908, US 5,145,783, US 5,310,667, US 5,312,910, US 5,627,061, US 5,633,435 und FR 2 736 926), das Gen, das für die Glyphosate-Oxidoreduktase (US 5,463,175) codiert oder ein Gen, das für eine HPPD codiert, die eine Toleranz gegen Herbizide mit HPPD als Angriffspunkt verleiht, wie die Isoxazole, insbesondere Isoxafutol (FR 95/06800 und FR 95/13570), Diketonitrile (EP-A-0 496 630 und EP-A-0 496 631) oder Triketone, insbesondere Sulcotrion (EP-A-0 625 505, EP-A-0 625 508 und US 5,506,195). Solche Gene, die für eine HPPD codieren, die eine Toleranz gegen Her-

bizide mit HPPD als Angriffspunkt verleihen, sind in der Patentanmeldung WO 96/38567 beschrieben. Bei den Genen, die für die EPSPS oder die HPPD codieren, insbesondere für die oben genannten Gene, steht vor der Sequenz, die für diese Enzyme codiert, vorteilhaft eine Sequenz, die für ein Leitpeptid, insbesondere für das Leitpeptid, das als "optimized transit peptid" bekannt ist und das in dem Patent US 5,510,471 beschrieben ist, codiert.

[0045] Unter den Genen, die neue Insektenresistenzigenschaften verleihen, sind insbesondere die Gene zu nennen, die für die Bt-Proteine, die ausführlich in der Literatur beschrieben sind und dem Fachmann gut bekannt sind, codieren, zu nennen. Ebenfalls zu nennen sind die Gene, die für Proteine aus Bakterien wie *Photobacterium* (WO 97/17432 und WO 98/08932) codieren.

[0046] Unter den Genen, die neue Krankheitsresistenzigenschaften verleihen, sind insbesondere zu nennen: die Gene, die für die Chitinasen, Glucanasen und die Oxalatoxidase codieren, wobei alle diese Proteine und ihre Codiersequenzen ausführlich in der Literatur beschrieben sind, oder Gene, die für antibakterielle und/oder antifungale Eigenschaften codieren, insbesondere cysteinreiche Peptide mit weniger als 100 Aminosäuren, wie pflanzliche Thionine und Defensine, und ganz speziell lytische Peptide jeglichen Ursprungs, die eine oder mehrere Disulfidbrücken zwischen den Cysteinen und Regionen mit basischen Aminosäuren enthalten, insbesondere die folgenden lytischen Peptide: Androctonin (WO 97/30082 und PCT/FR98/01814, eingereicht am 18. August 1998) oder Drosomicin (PCT/FR98/01462, eingereicht am 8. Juli 1998). Ebenfalls zu nennen sind die Gene, die für pilzliche Elicitorpeptide, insbesondere die Elicitine (Kamoun et al., 1993; Panabieres et al., 1995), codieren.

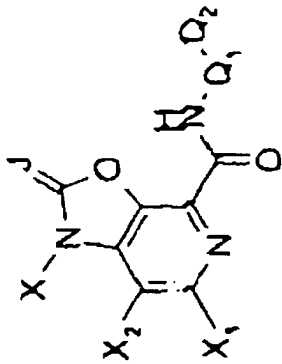
[0047] Unter den Genen, die die Beschaffenheit der modifizierten Pflanzen modifizieren, sind insbesondere zu nennen: Gene, die den Gehalt an und die Qualität von gewissen essentiellen Fettsäuren (EP-A-0 666 918) oder den Gehalt und die Qualität von Proteinen modifizieren, insbesondere in den Blättern und/oder Samen dieser Pflanzen. Insbesondere zu nennen sind die Gene, die für Proteine codieren, die reich an schwefelhaltigen Aminosäuren sind (WO 98/20133; WO 97/41239; WO 95/31554; WO 94/20828 und WO 2/14822).

[0048] Insbesondere kann die erfindungsgemäße fungizide Zusammensetzung für die Behandlung von genetisch modifizierten Pflanzen verwendet werden, die ein heterologes Gen enthalten, das der Pflanze Krankheitsresistenzigenschaften verleiht. Vorzugsweise verleiht das heterologe Gen der genetisch modifizierten Pflanze ein Wirkungsspektrum, das das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Verbindungen vervollständigt. Erfindungsgemäß bedeutet der Begriff "vervollständigendes Spektrum" ein Wirkungsspektrum des heterologen Gens, das sich von dem Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheidet oder ein Wirkungsspektrum, das identische infektiöse Agentien betrifft, jedoch eine gleich gute oder verbesserte Bekämpfungswirkung bei niedrigeren Aufwandmengen an erfindungsgemäßen Verbindungen ermöglicht.

[0049] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch für die kurative oder vorbeugende Behandlung von Pilzkrankheiten, die bei Mensch und Tier auftreten, verwendet werden, wie zum Beispiel Mykosen, Dermatosen, Trichophyton-Erkrankungen und Candida-Erkrankungen oder Erkrankungen, die durch *Aspergillus* spp. verursacht werden, zum Beispiel von *Aspergillus fumigatus*.

[0050] Die Aspekte der vorliegenden Erfindung werden nun unter Bezugnahme auf die folgenden Tabellen von Verbindungen und Beispielen veranschaulicht. Die folgenden Tabellen A und B veranschaulichen auf nichteinschränkende Art und Weise Beispiele für erfindungsgemäße fungizide Verbindungen. In den folgenden Beispielen bedeutet "Smp." "Schmelzpunkt" und wird in °Celsius (°C) ausgedrückt. M + 1 (bzw. M - 1) bedeutet den Molekülionen-Peak plus oder minus 1 a.m.u. (atomic mass units), wie er in der Massenspektroskopie beobachtet wird.

Tabelle I: Beispiele für Formel I-A:



Nr.	X	X1	X2	J	Q1	Q2	Mol. Ion	Schmelzpunkt
A-1	-H	-H	-H	O				
A-2	-H	-H	-H	S			M + 1 = 432	

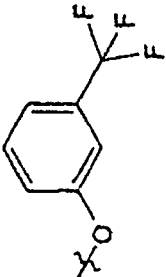
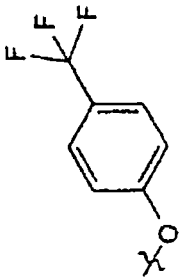
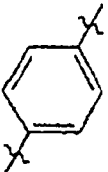
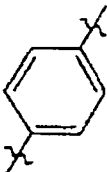






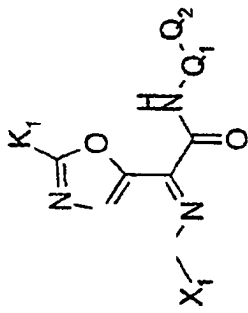
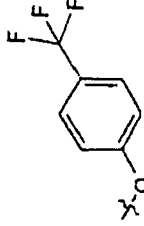
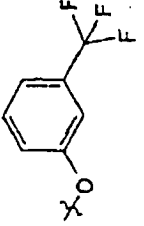

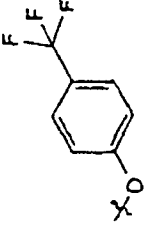
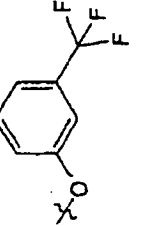
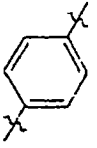
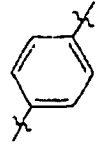
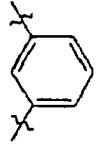
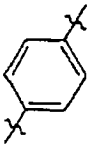
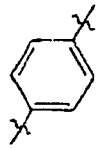



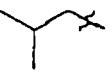
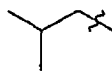
	M + 1= 432							
								
								
	S		O					
								
								
								
A-3			A-4					

Tabelle II: Beispiele für Formel I-B:



Nr.	X1	X2	K1	Q1	Q2	Mol. Ion	Schmelzpunkt
B-1	-H	-H				M + 1 = 456	
B-2	-H	-H				M + 1 = 456	
B-3	-H	-H			X ⁻ Br	M + 1 = 374	

	M + 1 = 442		M + 1 = 442		M + 1 = 360		M + 1 = 456	M + 1 = 456
								
								
								
	---H	---H	---H		---H	---H		
	---H	---H	---H		---H	---H		
B-4		B-5		B-6		B-7		B-8

M + 1 = 374	M + 1 = 446	M + 1 = 474	M + 1 = 471
X-Br			
-H	-H	-H	-H
-H	-H	-H	-H
B-9	B-10	B-11	B-12

Beispiele für das Herstellungsverfahren der Verbindungen der allgemeinen Formel(I)

Beispiel A: Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I-A) Nr. A-1

[0051] 1,3 g (3,3 mmol) 4-Amino-3-hydroxy-N-para-[4-(trifluormethyl)phenoxy]phenylpicolinamid (Herstellung gemäß den in WO 0 149 666) beschriebenen Verfahren in 20 ml Triethylorthoformiat wird mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure drei Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Triethylorthoformiat abgedampft und der Rückstand auf Silicagel chromatographiert. Man erhält 250 mg eines gelben Feststoffs (M + 1 = 400).

Beispiel B: Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I-B) Nr. B-3

[0052] Eine Lösung von 180 mg (1 mmol) 4-Azido-3-hydroxypicolinsäure (Herstellung gemäß den in WO 0 149 666) beschriebenen Verfahren in 2 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit 0,4 ml (3 mmol) Triethylamin und anschließend mit 0,27 ml (2,2 mmol) Pivaloylchlorid versetzt. Die erhaltene Lösung wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und mit 0,1 ml (0,9 mmol) 3-Bromanilin versetzt. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. 85 mg (0,2 mmol) des Rückstands werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wird mit 480 mg (0,4 mmol) PS-PPh₃ versetzt. Der Ansatz wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Das Harz wird gewaschen und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Durch Reinigung des Rückstand an Silica erhält man

35 mg (44% Ausbeute) eines cremefarbenen Feststoffs ($M + 1 = 374$).

Beispiele für die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen

Beispiel 1: In-vivo-Test an *Alternaria brassicae* (Kruziferen-Blattfleckenkrankheit):

[0053] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Radieschenpflanzen (Sorte Pernot) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 18–20°C herangezogen wurden, werden im Keimblattstadium dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0054] Nach 24 Stunden wurden die Pflanzen durch Besprühen mit einer wäßrigen Suspension von *Alternaria brassicae*-Sporen (40 000 Sporen pro cm^3) inokuliert. Die Sporen stammen von einer 12–13 Tage alten Kultur. Die inokulierten Radieschenpflanzen werden 6–7 Tage bei ungefähr 18°C unter hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. 6 bis 7 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen wird bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guter (mindestens 50%iger) oder vollständiger Schutz erzielt.

Beispiel 2: In-vivo-Test an *Septoria nodorum* (Spelzenbräune des Weizens):

[0055] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt.

[0056] Weizenpflanzen (Sorte Scipion) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht.

[0057] Nach 24 Stunden wurden die Pflanzen durch Besprühen mit einer wäßrigen Suspension von *Septoria nodorum*-Sporen (500 000 Sporen pro cm^3) inokuliert. Die Sporen stammen von einer 7 Tage alten Kultur. Die inokulierten Weizenpflanzen werden 72 Stunden bei ungefähr 18°C unter hoher Luftfeuchtigkeit und anschließend 14 Tage bei 90% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

[0058] 15 bis 20 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen wird bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guter (mindestens 50%iger) oder vollständiger Schutz erzielt.

Beispiel 3: In-vivo-Test an *Erysiphe graminis* f.sp. *tritici* (Echter Mehltau des Weizens)

[0059] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Weizenpflanzen (Sorte Audace) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht.

[0060] Nach 24 Stunden wurden die Pflanzen durch Bestäuben mit Sporen von *Erysiphe graminis* f.sp. *tritici* inokuliert, wobei das Bestäuben mit befallenen Pflanzen erfolgt.

[0061] 7 bis 14 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen wird bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guter (mindestens 50%iger) oder vollständiger Schutz erzielt.

Beispiel 4: In-vivo-Test an *Septoria tritici* (Septoria-Blattfleckenkrankheit des Weizens)

[0062] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten,

daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirksubstanzkonzentration gelangt. Weizenpflanzen (Sorte Audace) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0063] Nach 24 Stunden werden die Pflanzen dadurch inokuliert, daß man sie mit einer wäßrigen Suspension von *Septoria tritici*-Sporen (500 000 Sporen pro ml) besprüht. Die Sporen stammen von einer 15 Tage alten Kultur und werden in einer Nährlösung suspendiert, die aus folgendem besteht:

- 1,5 g/l Gelatine
- 0,5 g/l Natriumoleat
- 24 g/l PDB

[0064] Die inokulierten Weizenpflanzen werden 72 Stunden bei ungefähr 20°C und bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 15 Tage lang bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

[0065] 15 bis 20 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen wird bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guter (mindestens 50%iger) Schutz erzielt.

Beispiel 5: In-vivo-Test an *Drechslera teres* (Netzfleckenkrankheit der Gerste)

[0066] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirkstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Gerstenpflanzen (Sorte Express) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0067] Nach 24 Stunden werden die Pflanzen dadurch inokuliert, daß man sie mit einer wäßrigen Suspension von *Drechslera teres*-Sporen (12 000 Sporen pro ml) besprüht. Die Sporen stammen von einer 12 Tage alten Kultur. Die inokulierten Weizenpflanzen werden 24 Stunden bei ungefähr 20°C und bei 100 relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 12 Tage lang bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

[0068] 12 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guten (mindestens 50%igen) Schutz.

Beispiel 6: In-vivo-Test an *Rhynchosporium secalis* (*Rhynchosporium*-Blattdürre des Getreides):

[0069] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirkstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirksubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Gerstenpflanzen (Sorte Express oder Barrack) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0070] Nach 24 Stunden werden die Pflanzen dadurch inokuliert, daß man sie mit einer wäßrigen Suspension von *Rhynchosporium secalis*-Sporen (800 000 Sporen pro ml) besprüht. Die inokulierten Weizenpflanzen werden 48 Stunden bei ungefähr 20°C und bei 100 relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 12/14 Tage lang bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

[0071] 12/14 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen ein guten (mindestens 50%igen) Schutz.

Beispiel 7: In-vivo-Test an *Puccinia recondita* (Braunrost des Weizens):

[0072] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirkstoffsubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Weizenpflanzen (Sorte Scipion) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 12°C herangezogen wurden, werden im Ein-Blatt-Stadium (Länge 10 cm) dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0073] Nach 24 Stunden werden die Pflanzen dadurch inokuliert, daß man sie mit einer wäßrigen Suspension von *Puccinia recondita*-Sporen (150 000 Sporen pro ml) besprüht. Die inokulierten Weizenpflanzen werden 24 Stunden bei ungefähr 20°C und bei 100 relativer Luftfeuchtigkeit und anschließend 10 Tage lang bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

[0074] 10 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen einen guten (mindestens 50%igen) Schutz.

Beispiel 8: In-vivo-Test an *Botrytis cinerea* (Grauschimmel der Gurke):

[0075] Eine wäßrige Suspension mit einer Testwirksstoffkonzentration von 1,5% wird dadurch erhalten, daß man die Wirkstoffsubstanz fein in einer Formulierung des Suspensionskonzentratstyps vermahlt. Diese wäßrige Suspension wird anschließend so mit Wasser verdünnt, daß man zu der gewünschten Wirkstoffkonzentration gelangt. Gurkenpflanzen (Sorte Marketer) in Aufzuchtsschalen, die auf ein Torfsubstrat-Puzzolanerde-Substrat (50/50) ausgesät und bei 18–20°C herangezogen wurden, werden im Keimblattstadium Z11 dadurch behandelt, daß man sie mit der oben beschriebenen wäßrigen Suspension besprüht. Als Kontrollen verwendete Pflanzen werden mit einer wäßrigen Lösung, die keine Aktivsubstanz enthält, behandelt.

[0076] Nach 24 Stunden werden die Pflanzen dadurch inokuliert, daß man Tropfen einer wäßrigen Suspension von *Botrytis cinerea*-Sporen (150 000 Sporen pro ml) auf die Blattoberseite ablegt. Die Sporen stammen von einer 15 Tage alten Kultur und sind in einer Nährlösung suspendiert, die aus folgendem besteht:

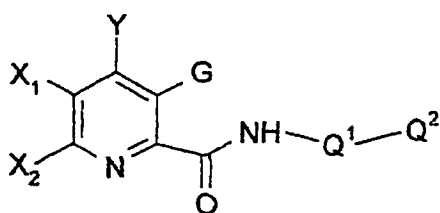
- 20 g/l Gelatine
- 50 g/l Rohrzucker
- 2 g/l NH₄NO₃
- 1 g/l KH₂PO₄

[0077] Die inokulierten Gurkenpflanzen werden 5/7 Tage in einer Klimakammer bei 15–11°C (Tag/Nacht) und 80% relativer Luftfeuchtigkeit stehen gelassen.

[0078] 5/7 Tage nach der Inokulation wird im Vergleich mit den Kontrollpflanzen bonitiert. Unter diesen Bedingungen beobachtet man bei einer Dosis von 500 g/ha bei einigen erfindungsgemäßen Verbindungen einen guten (mindestens 50%igen) Schutz.

Patentansprüche

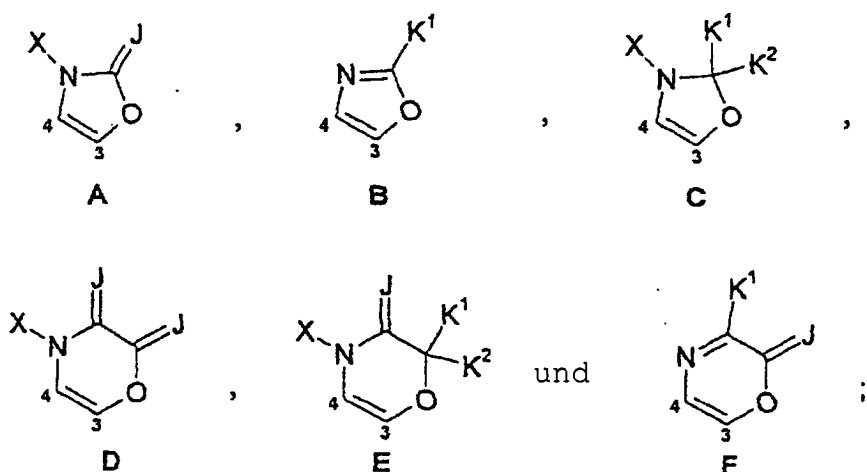
1. Verbindung der allgemeinen Formel (I):



(I)

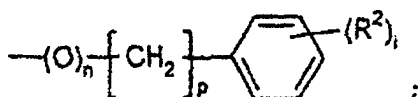
in der:

– Y und G gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen 3 und 4 einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der aus einer der folgenden Strukturen A bis F ausgewählt ist:

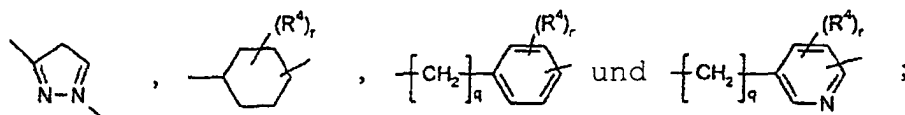
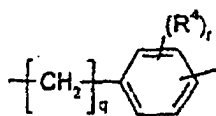


worin:

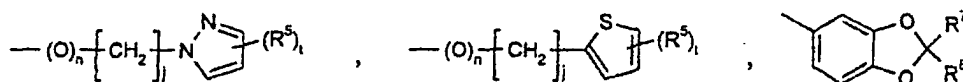
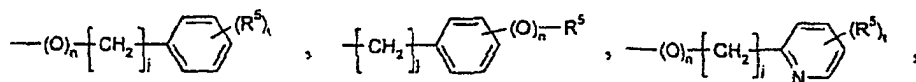
- J unabhängig Sauerstoff oder Schwefel bedeutet;
- X aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl und C₁₋₄-Halogenalkyl stammt;
- K¹ und K² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxyalkyl, C₁₋₄-Alkylthioalkyl, -OR¹, -SR¹, -SOR¹, -SO₂R¹, -NHR³, -NR¹R³ und



- X₁ und X₂ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, -CF₃, Cyanogruppe und Nitrogruppe stammen;
- Q aus der Gruppe -(CH₂)_q-



- Q² aus der Gruppe -(O)_n-R⁵, Cyanogruppe,



und stammt;

- R¹ aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Heterocyclyl, -CH=O, -(C=O)-Alkyl und -(C=O)-O-Alkyl stammt;
- R² aus der Gruppe Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl und Aryl stammt;
- R³ aus der Gruppe Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Heterocyclyl, -CH=O, -(C=O)-Alkyl und -(C=O)-O-Alkyl stammt;
- R⁴ aus der Gruppe Halogen, C₁₋₄-Alkyl und C₁₋₄-Alkoxyalkyl stammt;
- R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Halogenalkyl stam-

men;

– R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff und Halogen stammen;

– n 0 oder 1 bedeutet;

– i, j, p, q und t unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4 sein können;

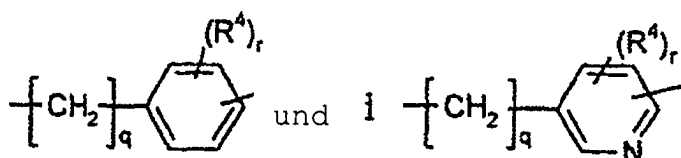
– r 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

sowie jegliche beliebige N-Oxyde, geometrische und/oder optische Isomere, Enantiomere und/oder Diastereomere, tautomere Formen, Salze und Metall- und Nichtmetallkomplexe der Verbindungen der oben definierten Formel (I).

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X¹ und X² ein Wasserstoffatom bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y und G mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen Ring aus der Gruppe der Strukturen A bis C bilden.

4. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Q¹ aus der Gruppe



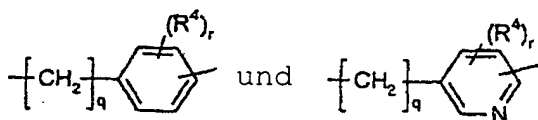
stammt.

5. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß:

– X¹ und X² jeweils Wasserstoff bedeuten,

– Y und G gemeinsam mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen 5-gliedrigen Ring aus der Gruppe der Strukturen A bis C bilden,

– Q¹ aus der Gruppe

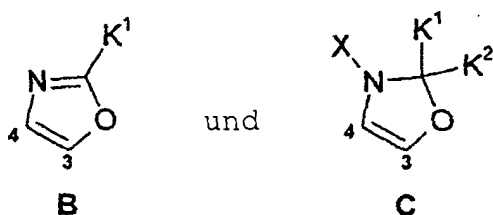


stammt.

6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß:

– X¹ und X² jeweils Wasserstoff bedeuten,

– Y und G gemeinsam mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen 5-gliedrigen Ring aus der Gruppe:



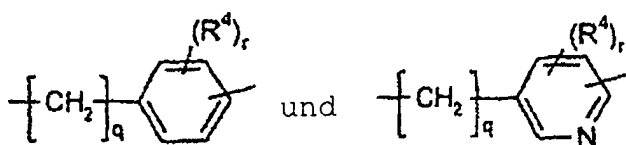
bedeuten,

worin:

– X Wasserstoff bedeutet

– K¹ und K² unabhängig voneinander aus der Gruppe Wasserstoff, Alkyl und N,N-Dialkylamino stammen;

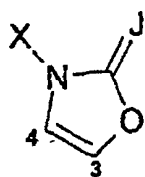
– Q¹ aus der Gruppe



stammt.

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß:

- X¹ und X² jeweils Wasserstoff bedeuten,
- Y und G gemeinsam mit dem Kohlenstoff 3 und 4 einen 5-gliedrigen Ring der Formel A

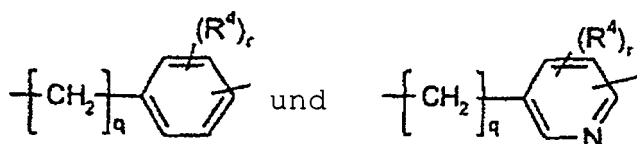


A

bilden können:

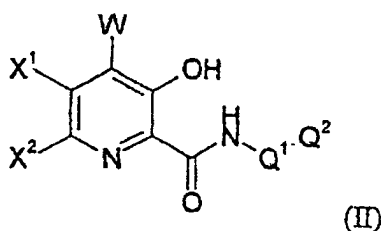
worin:

- J Sauerstoff bedeutet,
- X Wasserstoff bedeutet;
- Q¹ aus der Gruppe



stammt.

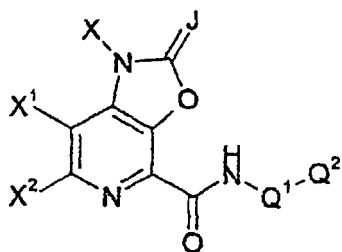
8. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



(II)

worin X¹, X², Q¹ und Q² wie oben definiert sind und W NH₂ oder N₃ bedeutet, mit einer Phosgen- oder Thiophosgenlösung, einem Säurehalogenid oder einem Keton in Gegenwart eines Lösungsmittels umsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8 zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I-A)

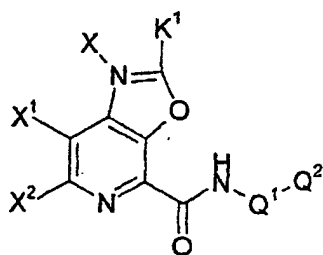


(I-A)

worin J, X, X¹, X², Q¹ und Q² wie oben definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH₂ bedeutet, in einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel umsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um ein Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Benzol und Toluol handelt und daß es bei Rückfluß oder bei einer Temperatur zwischen 20°C und 200°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 zur Herstellung der Verbindung der allgemeinen Formel (I-B):

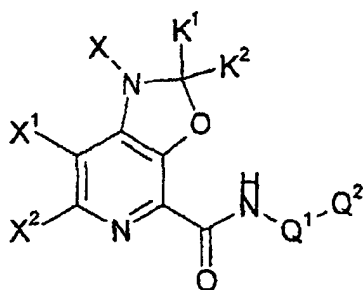


(I-B)

worin K^1 , X , X^1 , X^2 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH_2 bedeutet, mit Säurechlorid und einer Base wie Triethylamin in einem chlorhaltigen Lösungsmittel umsetzt, wobei die anschließende Reduktion des Zwischenprodukts mit einem Reduktionsmittel wie Triphenylphosphin oder Natriumborhydrid in einem alkoholischen Lösungsmittel wie Ethanol oder THF erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um Dichlormethan handelt und daß das Verfahren bei Raumtemperatur oder bei einer Temperatur zwischen $-10^\circ C$ und $+50^\circ C$ durchgeführt wird und anschließend mit einem Amin versetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 8 zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I-C):



(I-C)

in der X , K^1 , K^2 , X^3 , Q^1 und Q^2 wie oben definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei die Verbindung der allgemeinen Formel (II), in der W NH_2 bedeutet, mit Alkyl- oder Arylketon in einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel umsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lösungsmittel um ein Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Benzol und Toluol handelt und daß es bei Rückfluß oder bei einer Temperatur zwischen $20^\circ C$ und $200^\circ C$ durchgeführt wird.

15. Fungizide Zusammensetzung, die eine wirksame Menge einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 sowie einen landwirtschaftlich unbedenklichen Träger enthält.

16. Fungizide Zusammensetzung nach Anspruch 15, die weiterhin ein Tensid enthält.

17. Fungizide Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 und 16, die 0,05 Gew.-% bis 99 Gew.-% Wirkstoff enthält.

18. Verfahren für die vorbeugende oder kurative Bekämpfung der pflanzenpathogenen Pilze in Kulturpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Pflanzensamen oder auf die Pflanzenblätter und/oder die Früchte der Pflanzen oder auf den Boden, in dem die Pflanzen wachsen oder wachsen sollen, eine wirksame, nicht-phytotoxischen Menge einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 18 ausbringt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Aufwandmenge des ausgebrachten Wirkstoffs bei Blattbehandlungen zwischen 10 g und 800 g Wirkstoff pro Hektar beträgt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Aufwandmenge des ausgebrachten Wirkstoffs bei Blattbehandlungen zwischen 50 g und 300 g Wirkstoff pro Hektar beträgt.

21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Aufwandmenge des ausgebrachten Wirkstoffs bei Saatgutbehandlungen zwischen 2 g und 200 g Wirkstoff pro 100 kg Saatgut beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Aufwandmenge des ausgebrachten Wirkstoffs bei Saatgutbehandlungen zwischen 3 g und 150 g pro 100 kg Saatgut beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen