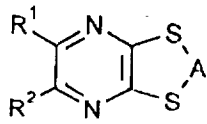



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 495/04, A01N 43/90 // (C07D 495/04, 339:00, 241:00)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/04562</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Februar 1998 (05.02.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03746</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1997 (14.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 30 229.3 26. Juli 1996 (26.07.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHR, Hermann [DE/DE]; Bodenschwinghstrasse 12, D-47800 Krefeld (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markweg 85, D-56566 Neuwied (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Weißenstein 95, D-40764 Langenfeld (DE). SCHRAGE, Heinrich [DE/DE]; Haberlandstrasse 55, D-47829 Krefeld (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: PYRAZINE DERIVATIVES AND THEIR USE FOR MATERIAL AND PLANT PROTECTION</p> <p>(54) Bezeichnung: PYRAZINDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG IM MATERIAL- UND PFLANZENSCHUTZ</p>		
 <p style="margin-left: 200px;">(I)</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>New and partially known pyrazine derivatives have the formula (I), in which R¹, R² and A have the meanings given in the description. Also disclosed are a process for preparing the same and their use for protecting technical materials from microbial infestation.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue und teilweise bekannte Pyrazinderivate der Formel (I), in welcher R¹, R², und A die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung zum Schutz von technischen Materialien vor mikrobiellem Befall.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

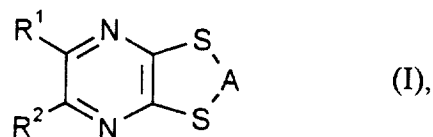
PYRAZINDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG IM MATERIAL- UND PFLANZENSCHUTZ

Die Erfindung betrifft neue und teilweise bekannte Pyrazinderivate, Verfahren zu
5 ihrer Herstellung und die Verwendung im Material- und Pflanzenschutz.

Es ist bereits bekannt geworden, daß 1,3-Dithiolo- und 1,4-Dithiinochinoxaline
eine antifungische und eine Antifoulingwirkung besitzen (s. WO 93/13106; US
3 761 475). Diese Verbindungen haben aber eine intensiv gelbe bis orange Farbe,
weshalb sie zum Schutz von farblosen, weißen oder hellen technischen
10 Materialien, wie z.B. Dispersionsfarben nicht geeignet sind.

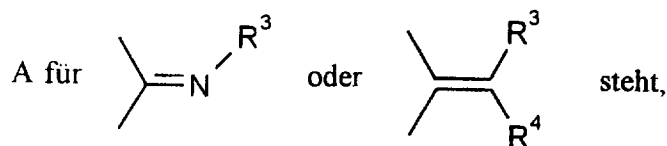
2-(1,3-Dithia-4,7-diaza-indan-2-ylidene)-malononitril ist ebenfalls bekannt. Für
diese Verbindung ist eine Wirkung als Antifoulingmittel, als Malariamittel und als
Schutz gegen Strahlung beschrieben (s. US-PA 4 168 174; Foye, W.O. et al., J.
Pharm. Sci. 64, 211 (1975); Foye, W.O., J. Pharm. Sci. 57, 1611 (1968)).

15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen
Formel (I)



in welcher

20 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder
Halogenalkyl stehen und



wobei

R^3 und R^4 für $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2R^5$, $-COOR^5$, $-COR^5$ und $-CONR^5R^6$
stehen, wobei

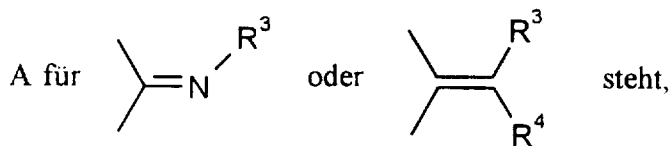
R^5 und R^6 für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

sehr gut als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien und Pflanzen geeignet sind. Sie sind außerdem farblos oder nur sehr schwach gefärbt, was sie zum Einsatz als Materialschutzmittel besonders geeignet macht.

- 5 Die erfindungsgemäß verwendbaren Pyrazinderivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

in welcher

- 10 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen stehen und



wobei

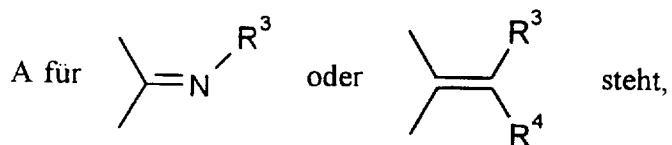
- 15 R^3 und R^4 für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, wobei

R^5 und R^6 für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welcher

- 20 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Fluor und/oder Chloratomen stehen.

R^1 und R^2 stehen insbesondere für Wasserstoff und Chlor.



wobei

R^3 und gegebenenfalls R^4 für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, bei denen

5 R^5 und gegebenenfalls R^6 für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, t-, s-Butyl oder gegebenenfalls 1 bis 3fach mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Acyl, Acyloxy, CN, NO_2 substituier-
10 tes Phenyl steht.

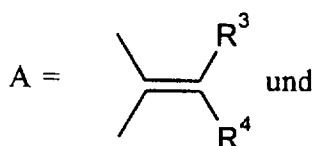
R^3 steht insbesondere für CN oder COO-Alkyl.

R^4 steht insbesondere für CN, SO_2 -Alkyl, SO_2 -Phenyl, COO-Alkyl oder CONH-Alkyl.

15 Alkyl steht in der vorliegenden Anmeldung, soweit als Rest einzeln oder zusammengesetzt genannt, wie z.B. in Halogenalkyl oder Alkoxy, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl. Phenyl ist gegebenenfalls und vorzugsweise substituiert durch Alkyl.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind neu, bis auf den Vertreter, bei dem

20 $R^1 = R^2 = \text{H}$,

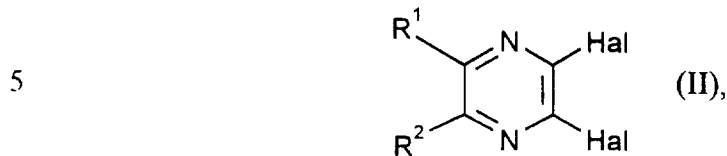


$R^3 = R^4 = \text{CN}$ (siehe auch US-PA 4 168 174) ist.

Man erhält die bekannten und neuen Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (I), in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und A die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (II)



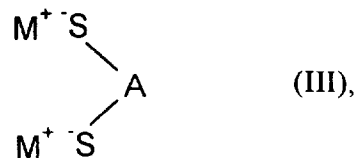
in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Säurebindemitteln mit Salzen der Formel (III)

10



in welcher

A, R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die oben angegebene Bedeutung haben und M^+ für ein ein- oder mehrwertiges Kation, bevorzugt für K^+ , Na^+ und NH_4^+ steht, umgesetzt.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei diesem Verfahren in einem größeren Temperaturbereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen $0^\circ C$ und $250^\circ C$, vorzugsweise zwischen $+20^\circ C$ und $+150^\circ C$. Die Umsetzungen werden gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindemitteln durchgeführt, hierbei können alle üblichen säurebindenden Mittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugs-

20 weise tertiäre Amine wie Triethylamin und Pyridin; Alkalihydroxide wie Natrium-

und Kaliumhydroxid und Alkalicarbonate und Hydrogencarbone wie Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

5 Als gegebenenfalls verwendete Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Chloroform; Ketone wie Aceton; Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Dioxan; Nitrile wie Acetonitril, Amide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, sowie Dimethylsulfoxid.

10 Die Pyrazinderivate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (siehe z.B. J. Adachi et al., J. Org. Chem. 37, 221 (1972); Yudin, I.L. Mendeleev Commun. 196 (1995); GB 1 342 598).

15 Die Salze der allgemeinen Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (siehe z.B. W.O. Foye et al., J. Pharm. Sci, 64, 211 (1975); R. Gompper et al., Chem. Ber. 99, 2885 (1966), US-PA 4 970 228; K.A. Jensen et al., Acta Chem. Scand. 22, 1107 (1968)).

20 Die Wirkstoffe der Formel (I) weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe der Formel (I) sind zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen geeignet.

25 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht lebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung
30 seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und

Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Kühlkreisläufe genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten), sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
- 10 Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
- Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
- Coniophora, wie *Coniophora puteana*,
- Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
- Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
- 15 Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
- Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
- Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
- Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
- Escherichia, wie *Escherichia coli*,
- 20 Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
- Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Die Wirkstoffe der Formel (I) können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen bzw. Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkyl-naphthaline, chlorierte

5 Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylo-
10 butylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste
15 Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit
20 sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfatablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche
25 Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
30 Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel (I) bzw. die daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder ganz allgemein Formulierungen können erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe

zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. des zusätzlichen Schutzes vor Insekten zugesetzt werden. Diese Mischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum besitzen als die erfindungsgemäßen Verbindungen.

- 5 In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

- 10 Amitrole, Azocyclotin, BAS 480F, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Epoxyconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

15 **Imidazole wie:**

- Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.
- 20

Methyl (E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[6(2-thioamidophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

- 25 Methyl(E)-2-[2-[6-(2-fluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[6-(2,6-difluorophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

- Methyl(E)-2-[2-[3-(pyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3-(5-methylpyrimidin-2-yloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3-(phenyl-sulphonyloxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

- 30 Methyl(E)-2-[2-[3-[4-nitrophenoxy]phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-phenoxyphenyl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[3,5-dimethylbenzoyl]pyrrol-1-yl]-3-methoxyacrylate,

Methyl(E)-2-[2-[3-methoxyphenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,

- Methyl(E)-2-[2-[2-phenylethen-1-yl]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-(2-[3,5-dichlorophenoxy]pyridin-3-yl)-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenoxy)phenyl)-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-(2-[3-(α -hydroxybenzyl)phenoxy]phenyl)-3-methoxyacrylate,
5 Methyl(E)-2-(2-(4-phenoxy-pyridin-1-yloxy)phenyl)-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-(3-n-propyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-(3-isopropyloxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3-(2-fluorophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-(3-ethoxyphenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
10 Methyl(E)-2-[2-(4-tert.-butylpyridin-2-yloxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[3-(3-cyanophenoxy)phenoxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-(3-methylpyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[6(2-emthylphenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-(5-bromopyridin-2-yloxymethyl)phenyl]-3-methoxyacrylate,
15 Methyl(E)-2-[2-(3-(3-iodopyridin-2-yloxy)phenoxy)phenyl]-3-methoxyacrylate,
Methyl(E)-2-[2-[6-(2-chloropyridin-3-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxy-
acrylate,
(E),(E)-Methyl-2-[2-(5,6-dimethylpyrazin-2-ylmethyloximinomethyl)phenyl]-3-methoxy-
acrylate,
20 (E)-Methyl-2-(2-[6-(6-methylpyridin-2-yloxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl)-3-methoxy-
acrylate,
(E),(E)-Methyl-2-{2-(3-methoxyphenyl)methyloximinomethyl}phenyl}-3-methoxy-
acrylate,
(E)-Methyl-2-{2-[6-(2-azidophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxy-
25 acrylate,
(E),(E)-Methyl-2-{2-[6-phenylpyrimidin-4-yl)-methyloximinomethyl]phenyl}-3-
methoxyacrylate,
(E),(E)-Methyl-2-{2-[(4-chlorophenyl)-methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxy-
acrylate,
30 (E)-Methyl-2-{2-[6-(2-n-propylphenoxy)-1,3,5-triazin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxy-
acrylate,
(E),(E)-Methyl-2-{2-[(3-nitrophenyl)methyloximinomethyl]phenyl}-3-methoxyacry-
late.

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclofluramid, Furfurcyclohex, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut)

5 Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in) Sulfenamide wie Dichlorfluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol,

10 Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Aldimorph, Fenpropidin und ihre Arylsulfonsäuren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

15 Dithiocarbamate, Cufuran, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram;

Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide, wie Benzothiophen-2-carbonsäurecyclohexylamindioxid,

Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;

Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

20 Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformaldehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazoniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-kupfer.

25 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone, N-Methylolchloracetamid;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutaraldehyd, β -Bromzimtaldehyd;

Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw;

30 quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyltrimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyltrimethylammoniumchlorid;

Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbammat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbammat,

35 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbammat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbammat;

- Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze.
- 5 Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, β -Brom- β -nitrostyrol;
- Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze),
 10 Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;
- Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;
- Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat,
 15 Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat.
- Oxide wie Tributylzinnoxid, Cu_2O , CuO , ZnO ;
- Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;
- 20 Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;
- Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;
- Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;
- 4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon,
 25 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion, N-(2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,
- 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,
 Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon,
 30 Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;
- Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe.
- Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit
- Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole,
 35 Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Methyl-(E)-methoximino[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanphen-

oxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat, Methfuroxam, Carboxin, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafine, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on, Benzisothiazolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol,
 5 Benzylalkohol-(hemi)-formal, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

Desweiteren werden auch gut wirksame Mischungen mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide:

10 Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin
 15 Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluomide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Tri-
 20 chlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α -1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos,
 25 Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon;
 Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α -2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamate, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb,
 30 Isoprocab, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;
 Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder

- (Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl)]dimethyl-silan, Silafluofen;
- 5 Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;
- 10 Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl-]N²-cyano-N¹-methylacetamide (NI-25);
- Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon,
- 15 Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthion, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diacacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron,
- 25 Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, Chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion,
- 30 Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methylisothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine,

Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate;

Molluscicides:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb.

5 **Algicides:**

Coppersulfate, Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine.

Herbicides:

acetochlor, acifluorfen, aclonifen, acrolein,alachlor, alloxydim, ametryn,
 amidosulfuron, amitrole, ammonium sulfamate, anilofos, asulam atrazine,
 10 aziptrotryne, benazlin, benfluralin, benfuresate, bensulfuron, bensulfide,
 benztazone, benzofencap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, borax, dichlorprop,
 dichlorprop-P, diclofop, diethatyl, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican,
 dimefuron, dimepiperate, dimethachlor, dimethametryn, dimethipin, dimethylarsinic
 acid, dinitramine, dinoseb, dinoseb acetate, dinoseb, bromacil,
 15 bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, butachlor, butamifos, fuenachlor,
 butralin, butylate, carbetamide, CGA 184927, chlormethoxyfen, chloramben,
 chlorbromuron, chlorbutam, chlorfurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen,
 chloroacetic acid, achloropicrin, chlorotoluron, chloroxuron, chlorprepham,
 chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, cinmethylin, cinofulsuron, clethodim,
 20 clomazone, chlomeprop, clopyralid, cyanamide, cyanazine, dinoseb acetate,
 dinoterb, diphenamid, dipropetryn, diquat, dithiopyr, diduron, DNOC, PPX-A 788,
 DPX-E96361, DSMA, eglinazine, endothal, EPTC, esprocarb, ethalfluralin,
 ethidimuron, ethofumesate, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenuron, flamprop,
 flamprop-M, flazasulfuron, fluazifop, fluazifop-P, fluchloralin, flumeturon,
 25 fluorocyclofen, fluoronitrofen, flupropanate, flurenol, fluridone, flurochloridone,
 fluroxypyr, cycloate, cycloxydin, 2,4-D, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB,
 desmedipham, desmetryn, dicamba, dichlorbenil, isoproturon, isouron, isoxaben,
 isoxapyrifop, lactofen, lenacil, linuron, LS830556, MCPA, MCPA-thioethyl,
 MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidide, metam, metamitron,
 30 metazachlor, methabenzthiazuron, methazole, methoroptryne, methylmymron,
 methylisothiocyanate, metobromuron, fomosafen, fosamine, furyloxyfen,
 glufosinate, glyphosate, haloxyfop, hexazinone, imazamethabenz, imazapyr,
 imazaquin, imazethapyr, ioxynil, isopropalin, propyzamide, prosulfocab,
 pyrazolynate, pyrazolsulfuron, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridate, quinclorac,

5 quinmerac, quincloamine, quizalofop, quizalofop-P, S-23121, sethoxydim,
 sifuron, simazine, simetryn, SMY 1500, sodium chlorate, sulfometuron, tar oils,
 TCA, metolachlor, metoxuron, metribzin, metsulfuron, molinate, monalide,
 monolinuron, MSMA, naproanilide, napropamide, naptalam, neburon, nicosulfuron,
 10 nipyraclufen, norflurazon, orbencarb, oaryzalin, oxadiazon, oxyfluorfen, paraquat,
 pebulate, pendimethalin, pentachlorophenol, pentaochlor, petroleum oils,
 phenmedipham, picloram, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine,
 proglinazine, propmeton, prometryn, propachlor, tebutam, tebuthiuron, terbacil,
 15 terbumeton, terbuthylazine, terbutryn, thiazafuoron, thifensulfuron, thiobencarb,
 20 thiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, tribenzuron, triclopyr,
 tridiphane, trietazine, trifluralin, IBI-C4874 vernolate, propanil, propaquizafob,
 propazine, propham.

Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in diesen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

15 Vorzugsweise erhalten die Wirkstoffkombinationen den Wirkstoff zu 0,1 bis
 99,9 %, insbesondere zu 1 bis 75 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, wobei der
 Rest zu 100 % durch einen oder mehrere der obengenannten Mischungspartner
 ausgefüllt wird.

20 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder
 Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Kon-
 zentration von 0,01 und 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

25 Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirk-
 stoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu be-
 kämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützen-
 den Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden.
 Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis
 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende
 Material.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise,
 die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zei-
 gen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungs-
 spektrum.

Die Wirkstoffe sind auch für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als Fungizide geeignet.

5 Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Bakterizide mittel werden im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

10 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
15 Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
20 Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
Podospaera-Arten, wie beispielsweise *Podospaera leucotricha*;
25 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

- Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
5 Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
10 Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

- 15 Dabei werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-, Cochliobolus-, und Pyrenophora-Arten oder von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Phytophthora- und Botrytis-Arten, oder auch von Reiskrankheiten, wie beispielsweise Pyricularia-Arten, eingesetzt. Die er-
20 findungsgemäßen Wirkstoffe weisen ferner eine sehr starke und breite in vitro-Wirkung auf.

- Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten,
25 Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls
30 unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesent-

lichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, 5 Neumatiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

10 **Fungizide:**

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazole-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-15 phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino [alpha-(o-tolyloxy)-o-yl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, 20 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat., Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb. Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, 25 Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Feniclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, 30 Fumecycloz, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,
 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
 Kupferoxychlorid]kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
 5 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram Metsulfovax, Myclobutanil,
 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
 Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
 Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb,
 10 Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
 Quintozen (PCNB),
 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
 Tebuconazol, Teclotalam, Tecnazen, tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
 Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon,
 15 Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
 Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin,
 Zineb, Ziram

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-diemthyldithiocarbamat, Kasugamycin,
 20 Octhililon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,
 Teclotalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
 Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 25 Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoro-
 methyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Beta-
 cyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,
 Butocarboxin, Butylpyridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chlo-
 30 ethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-
 Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos,
 Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cyclo-
 prothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
- 5 Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
- Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,
- Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron,
- 10 Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
- HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
- Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron,
- 15 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,
- Naled, NC 184, Nitenpyram,
- Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
- 20 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
- 25 Quinalphos,
- Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
- Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen,
- 30 Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

35 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche, in Form ihren handelsüblichen Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie ge-

5 brauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder der Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

10 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

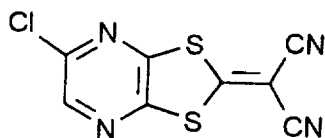
Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

15 Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

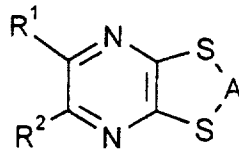


5 8,73 g (40 mmol) Dimercaptomethylenmalonsäurenitril-di-Na-Salz werden in 60 ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 7,34 g (40 mmol) Trichlorpyrazin in 20 ml DMF versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur nach, engt ein und chromatographiert den Rückstand über Kieselgel (Toluol).

Ausbeute: 6,4 g (Δ 63 % der Theorie),

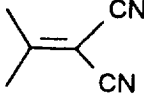
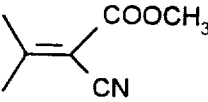
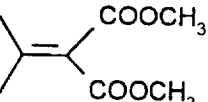
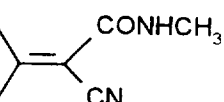
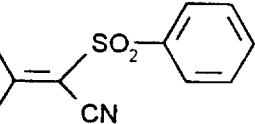
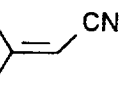
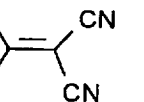
10 Fp = 194°C.

Analog zu diesem Beispiel und entsprechend den obigen allgemeinen Angaben werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel I hergestellt:

Tabelle 1:

(I)

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	A	Physikalische Konstanten
1	Cl	H		Fp = 194°C
2	H	H		Fp = 200°C
3	Cl	H		
4	Cl	H		Fp = 70°C
5	Cl	H		
6	Cl	H		
7	H	H		
8	Cl	H		

Beisp.- Nr.	R ¹	R ²	A	Physikalische Konstanten
9	Cl	Cl	 <chem>C#CC=C(C)C#N</chem>	
10	H	H	 <chem>C#CC=C(C)C(=O)OC</chem>	
11	H	H	 <chem>COC(=O)C=C(C)C(=O)OC</chem>	
12	Cl	H	 <chem>C#CC=C(C)C(=O)NC</chem>	
13	Cl	H	 <chem>C#CC=C(C)C(=O)Oc1ccccc1</chem>	
14	H	H	 <chem>C#CC=C(C)C</chem>	
15	H/Cl=1:1	H	 <chem>C#CC=C(C)C#N</chem>	Fp = 209°C

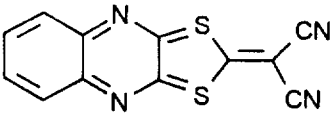
Anwendungsbeispiel

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze werden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von erfindungsgemäßen Mitteln bestimmt:

Beispiel A

- 5 Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 1 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt, sie ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2

Verbindung	MHK/ppm Penicillin brevicule	MHK/ppm Ghaetomiu m Globosum	MHK/ppm Aspergillus Niger
1	< 200	< 200	< 200
2	< 200	< 200	< 200
 <p>Vergleichsverbindung aus Foye W.E. et al. J. Pharm.Sci. 64, 211 (1975)</p>	> 600	> 600	> 600

- 20 Zur Prüfung von Dispersionsfarbenanstrichen auf Schimmelfestigkeit wird wie folgt verfahren:

Das zu prüfende Anstrichmittel wird beidseitig auf eine geeignete Unterlage gestrichen.

Um praxisnahe Ergebnisse zu erhalten, wird ein Teil der Prüflinge vor dem Test auf Schimmelfestigkeit mit fließendem Wasser (24 h; 20°C) ausgelaugt; ein anderer Teil wird mit einem warmen Frischluftstrom behandelt (7 Tage; 40°C).

Beispiel B

Die so vorbereiteten Prüflinge werden auf einen Agar-Nährboden gelegt. Prüflinge und Nährboden werden mit Pilzsporen kontaminiert. Nach 2- bis 3-wöchiger Lagerung bei $29 \pm 1^\circ\text{C}$ und 80 bis 90 % rel. Luftfeuchte wird abgemustert. Der Anstrich ist dauerhaft schimmelfest, wenn der Prüfling pilzfrei bleibt oder

5 höchstens einen geringen Randbefall erkennen läßt.

Zur Kontamination werden Pilzsporen folgender Schimmelpilze verwendet, die als Anstrichzerstörer bekannt sind oder häufig auf Anstrichen angetroffen werden:

1. Alternaria tenuis
- 10 2. Aspergillus flavus
3. Aspergillus niger
4. Aspergillus ustus
5. Cinosporium horbarum
6. Paecilomyces variotii
- 15 7. Penicillium citrinum
8. Aureobasidium pullulans
9. Stachybotrys atra Corda.

Schimmelfest sind Anstriche gemäß Rezeptur A (auch nach Auslaugung und Windkanalexposition) wenn sie beispielsweise 0,6 % (bezogen auf Feststoff) der Verbindung 15 enthalten.

20

Rezeptur A:

Außendispersionsfarbe auf Basis von Acroal 290 D (Styrolacrylat)

Handelsname	Gew.-Teile	chemische Bezeichnung
Bayer Titan RKB2	40	Titandioxid
25 Talkum V58 neu	10	Magnesiumsilikat wasserhaltig
Durcal 5	45	Calcit CaCO_3
Walsroder MC 3000 S 2%ig	30	Methylcellulose

Handelsname	Gew.-Teile	chemische Bezeichnung
H ₂ O	6,5	dest. Wasser
Calgon N 10%ig	3	Polyphosphat
Pigmentverteiler A 10%ig	1	Polyacrylsäuresalz
Agitan 281, 1:1 in Texanol	1	
5 Testbenzin	5	verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe
Butylglykolacetat	1,5	Butylglykolacetat
Acronal 290 D (Bindem.)	71	Polyacrylsäureester
Gesamt	219,0	

Feststoffgehalt: 135,5 = 61,6 %.

Beispiel C

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

- 10 Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Leptosphaeria nodorum* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

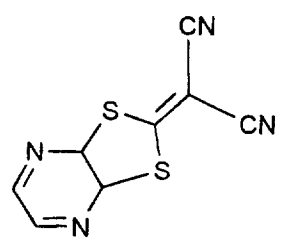
- 15 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Die Beispielverbindung Nr. 2 (Tabelle 1) zeigt bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 83 %.

Tabelle C

Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

5

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Erfindungsgemäß:</u>  <chem>N#CC1=CN2C(S1)C(S2)C(C#N)=C(C#N)</chem>	250	83

Beispiel D

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel: 10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge.

- 10 Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit Sporen von *Erysiphe graminis f.sp.hordei* bestäubt.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

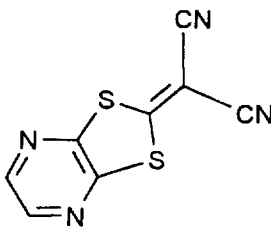
- 15 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der unbehandelten Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Die Beispielverbindung Nr. 2 (Tabelle 1) zeigt bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 84 %.

Tabelle D

Erysiphe-Test (Gerste) / protektiv

5

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
<u>Erfindungsgemäß:</u>  <chem>N#Cc1nc2c(ncn2S1)C(=C)C#N</chem>	250	84

Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile

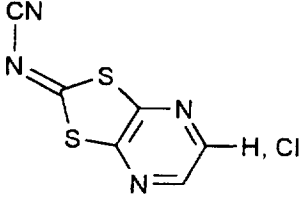
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigen Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe *Tetranychus urticae* befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.
- 15 Bei diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen 15 der Herstellungsbeispiele eine überlegene Wirksamkeit.

Tabelle E

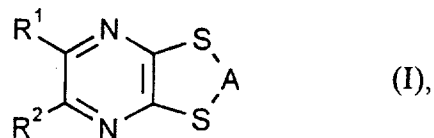
(pflanzenschädigende Milben)

5 Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Wirkungsgrad in % nach 13 d
<u>Erfindungsgemäß:</u> 	0,1	95

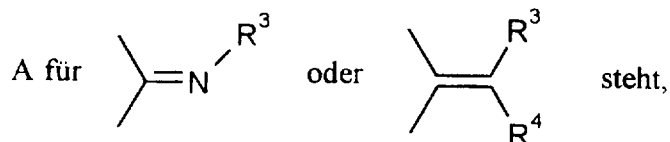
Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen und



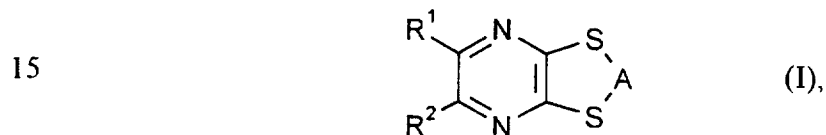
wobei

- 10 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

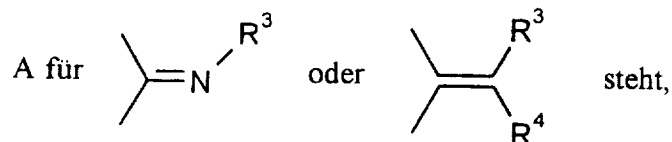
als Mikrobizide zum Schutz von technischen Materialien und Pflanzen.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen und



wobei

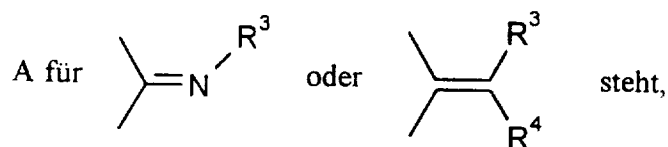
5 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl steht,

10 ausgenommen die Verbindung 2 (1,3-Dithia-4,7-diazoa-indan-2-ylidene)-malononitril.

3. Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gemäß Anspruch 2, in welcher

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, jeweils verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen stehen und



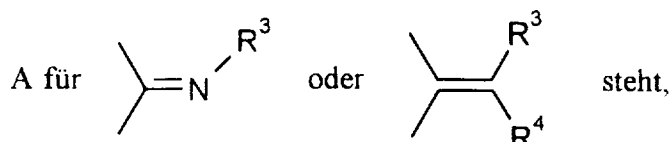
wobei

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 2, in welcher

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, jeweils verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Fluor und/oder Chloratomen stehen und



10 wobei

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{COR}^5$ und $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ stehen, bei denen

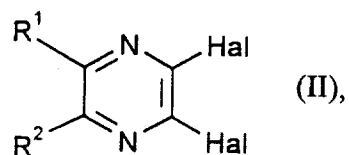
15 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, verzweigtes oder lineares Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls 1 bis 3fach mit Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Acyl, Acyloxy, CN, NO_2 substituiertes Phenyl steht.

5. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

20 6. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Mikroorganismen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

25 7. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (I) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Pyrazinderivate der allgemeinen Formel (II)



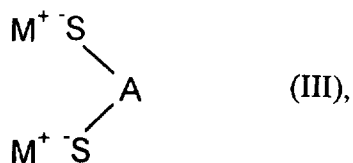
5 in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Säurebindemitteln mit Salzen der Formel (III)

10



in welcher

A , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und M^+ für ein ein- oder mehrwertiges Kation, steht, umgesetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 97/03746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D495/04 A01N43/90 //(C07D495/04,339:00,241:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D A01N

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 052 394 A (MIXAN CRAIG E ET AL) 4 October 1977 see the whole document ---	1-7
Y	US 5 200 409 A (ROMER DUANE R ET AL) 6 April 1993 see the whole document ---	1-7
Y	US 4 168 174 A (MIXAN CRAIG E) 18 September 1979 cited in the application see the whole document ---	1-7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 1997

Date of mailing of the international search report

21.11.97

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Henry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/EP 97/03746

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WILLAM O.FOYE ET AL: "Antiradiation compounds X.Derivatives of 3,3-dimercatoacrylonitrile" JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES., vol. 57, no. 9, September 1968, WASHINGTON US, pages 1611-1613, XP002046693 cited in the application see the whole document -----</p>	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4052394 A	04-10-77	NONE	
US 5200409 A	06-04-93	CA 2101845 A	01-07-93
		DE 573635 T	31-03-94
		EP 0573635 A	15-12-93
		EP 0784083 A	16-07-97
		WO 9313106 A	08-07-93
US 4168174 A	18-09-79	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/03746

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D495/04 A01N43/90 //(C07D495/04, 339:00, 241:00)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 052 394 A (MIXAN CRAIG E ET AL) 4. Oktober 1977 siehe das ganze Dokument ---	1-7
Y	US 5 200 409 A (ROMER DUANE R ET AL) 6. April 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-7
Y	US 4 168 174 A (MIXAN CRAIG E) 18. September 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21. 11. 97

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

Henry, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WILLAM O.FOYE ET AL: "Antiradiation compounds X.Derivatives of 3,3-dimercatoacrylonitrile" JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES., Bd. 57, Nr. 9, September 1968, WASHINGTON US, Seiten 1611-1613, XP002046693 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----</p>	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03746

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4052394 A	04-10-77	KEINE	

US 5200409 A	06-04-93	CA 2101845 A	01-07-93
		DE 573635 T	31-03-94
		EP 0573635 A	15-12-93
		EP 0784083 A	16-07-97
		WO 9313106 A	08-07-93

US 4168174 A	18-09-79	KEINE	
