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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C07D 285/15, 417/00, A01N 43/88

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/29400

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07242

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1997 (22.12.97)

(30) Prioritätsdaten:
197 00 062.2 3. Januar 1997 (03.01.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: UHR, Hermann [DE/DE]; Bodelschwinghstrasse 12, D–47800 Krefeld (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D–42799 Leichlingen (DE). WACHTLER, Peter [DE/DE]; Morgengraben 4, D–51061 Köln (DE).

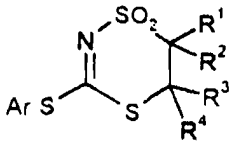
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(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, GM, GW, HU, ID, 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, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, 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).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ARYLTHIO–DITHIAZINDIOXIDES AND THEIR USE AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: ARYLTHIO–DITHIAZINDIOXIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



(I)

(57) Abstract

Compounds are disclosed having general formula (I), in which R^1, R^2, R^3 and R^4 independently represent hydrogen, optionally substituted alkyl, alkenyl, alkinyl or aryl; and Ar stands for optionally substituted aryl. These compounds have a strong microbicidal action and can be used for controlling undesirable micro–organisms, preferably fungi and bacteria, and thus for protecting plants and materials.

(57) Zusammenfassung

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in welcher R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl stehen und Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, vorzugsweise Pilze und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

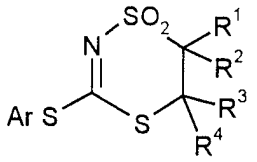
AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco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

ARYLTHIO-DITHIAZINDIOXIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die Erfindung betrifft neue S-Aryl-dithiazindioxide, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung im Pflanzen- und Materialschutz.

Dithiazindioxide mit Alkylsubstitution am S sind bereits beschrieben, eine biologische Wirkung ist nicht erwähnt (s. Nakahashi, K. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 3217 (1972); Masegawa, K. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 1567 (1972)).

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



(I)

in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

hervorragend zum Schutz von Pflanzen und Materialien geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 ist 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls ein-

bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder Aryl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,oder

für Aryl, welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, stehen

und

Ar für Aryl steht,

welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlen-

stoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano.

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

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils

für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Acyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl, Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder für Phenyl stehen, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkyl-

resten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, stehen

und

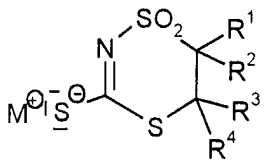
Ar für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach, vorzugsweise ein- bis zweifach, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie vorzugsweise Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen wie vorzugsweise Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluorchlormethyl, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, u- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen wie vorzugsweise Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkylresten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano.

R^1, R^2, R^3 und R^4 stehen besonders bevorzugt für Wasserstoff und/oder Methyl.

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig

von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.

Es wurde außerdem gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I) erhält, wenn man die Salze der allgemeinen Formel (II)



(II)

in welcher

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

$M^{\oplus}$ für ein Alkali- oder Erdalkaliion, im besonderen Na^+, K^+ steht,

mit Diazoniumsalzen der allgemeinen Formel (III)

$$Ar\text{-}N{\equiv}N^{\oplus}A^{\ominus} \qquad (III)$$

in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

$A^{\ominus}$ für das Anion einer Mineralsäure steht, in wäßrig/alkalischer Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

Vorzugsweise gibt man zu einer Lösung von (II) eine Base und gegebenenfalls einen Katalysator und dann die Diazoniumsalzlösung (III). Als Basen werden vorzugsweise Alkalihydroxide wie beispielsweise Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid eingesetzt.

Als Katalysatoren kann man alle Katalysatoren einsetzen, die den Austausch der Diazoniumfunktion gegen schwefelhaltige Reste fördert.

Vorzugsweise werden Cu(I)-Salze oder Kupferpulver eingesetzt. Die Temperatur während der Zugabe der Diazoniumsalzlösung kann über einen breiten Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -30°C und +60°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +40°C. Die Herstellung der Diazoniumsalzlösung aus Anilinen erfolgt nach Literaturmethoden.

Die Salze der allgemeinen Formel (II) sind teilweise bekannt oder lassen sich analog literaturbekannter (siehe hierzu Literaturstellen S. 1) Methoden herstellen. Man kann entweder in fester Form isolierte Salze der Formel (II) einsetzen oder in situ hergestellte Lösungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, vorzugsweise Pilze und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

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 seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten 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 bzw. Mittel gegen Bakterien, Pilze, insbesondere Schimmelpilze, sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

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

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Krankheiten, die unter die oben aufgezählten Oberbegriff fallen, genannt:

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubense;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder Peronospora brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder Pyrenophora graminea (Konidienform: Drechslera, Synonym: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Synonym: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

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;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe erlaubt auch eine Behandlung von Pflanzen in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen, wobei eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, sowie auch eine Behandlung von Pflanz- und Saatgut und des Bodens durchgeführt werden kann.

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 schaumerzeugenden 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, 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 Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon 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 Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quartz, 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 sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkyl-

arylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfitablaugen 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 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.

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:

Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazole, Diclobutrazole, Difenoconazole, Diniconazole, Epoxyconazole, Etaconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Furconazole, Hexaconazole,

Imibenconazole, Ipconazole, Isozofos, Myclobutanil, Metconazole, Paclobutrazol, Penconazole, Propioconazole, (±)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Imidazole wie:

Clotrimazole, Bifonazole, Climbazole, Econazole, Fenapamil, Imazalil, Isoconazole, Ketoconazole, Lombazole, Miconazole, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole, Thiazolcar, 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobate, Fenarimol, Nuarimol, Triamirol ;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclafluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcarbanil, Furmecyclox, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie:

Dichlorfluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

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

Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

Benzamide wie:

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

Borverbindungen wie:

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, n-Butanol-hemiformal, Dazomet, Ethylenglycol-hemiformal, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxymethyl-N´-methylthioharnstoff, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformaldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol;

Isothiazolinone wie:

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

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd;

Thiocyanate wie:

Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen wie:

Benzalkoniumchlorid, Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-alkyl-ammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid, 1-Hexadecyl-pyridinium-chlorid;

Iodderivate wie:

Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iod-propargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäureester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazoldinone, ß-Brom-ß-nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetrametyl-2-imidazoldinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Halane, Halazone, Mucochlorsäure,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder ähnliches wie:

Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat,
(E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)acetamid,
(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,
O-Methyl-2-[([3-methoximino-2-butyl)imino]oxy)o-tolyl]-2-methoximinoacetimidate,
2-[[[[1-(2,5-dimethylphenyl)ethylidene]amino]oxy]methyl]-.alpha.-(methoximino)-N-metyl-benzeneacetamide,
alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneacetamide,
alpha-(methoxyimino)-2-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneaceticacid-methylester,
alpha-(methoxymethylene)-2-[[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethylidene]amino]oxy]methyl]-benzeneaceticacid-methylester,
2-[[[5-chloro-3-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]oxy]methyl]-.alpha.-(methoxyimino)-N-methyl-benzeneacetamide,
2-[[[cyclopropyl[(4-ethoxyphenyl)imino]methyl]thio]methyl]-.alpha.-(methoxyimino)-benzeneaceticacid-methylester,
alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl)-benzeneacetamide,
alpha-(methoxymethylene)-2-(4-methyl-5-phenyl-2,7-dioxa-3,6-diazaocta-3,5-dien-1-yl)-benzeneaceticacid-methylester,

alpha-(methoxyimino)-N-methyl-2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-ethoxy]imino]methyl]-benzeneacetamide,

2-[[(3,5-dichloro-2-pyridinyl)oxy]methyl]-.alpha.-(methoxyimino)-N-methyl-benzeneacetamide,

2-[4,5-dimethyl-9-(4-morpholinyl)-2,7-dioxa-3,6-diazanona-3,5-dien-1-yl]-.alpha.-(methoxymethylene)-benzeneaceticacid-methylester;

Metallseifen wie:

Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat;

Metallsalze wie:

Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

Tributylzinnoxid, Cu_2O, CuO, ZnO;

Dithiocarbamate wie:

Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N´-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acet-hydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazenium-dioxy)-kupfer;

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werk-stoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexaconazole, Metaconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Dichlo-fluanid, Tolylfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, 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, Dichlor-N-octyliso-thiazolinon, Mercaptobenthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol Benzisothia-zolinone, N-(2-Hydroxypropyl)-amino-methanol, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N-Methylolchloracetamid, N-(2-Hydroxypropyl)-amin-methanol, Glutaraldehyd, Omadine, Dimethyldicarbonat, und/oder 3-Iodo-2-propinyl-n-butylcarbamate.

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Aza-dirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Cloethocarb, Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cypophenothrin Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos,

Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-

Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofen-carb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb,

Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfo-thion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydroprene,

Imidacloprid, Iodfenfos, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos, Iso-procarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin, Lama-cyhalothrin, Lufenuron, Kadedrin

Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

Naled, NC 184, NI 125, Nicotin, Nitenpyram,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-ethylcarbamat, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos,

Resmethrin, RH-7988, Rotenone,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiafenox, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscizide:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb. Niclosamide;

Herbizide und Algizide

Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Aziptrotryne, Azimsulfuron,

Benazolin, Benfluralin, Benfuresate, Bensulfuron, Bensulfide, Bentazone, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Borax, Bromacil, Bromobutide,

Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylate, Bialaphos, Benzoyl-prop, Bromobutide,

Carbetamide, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloroacetic acid, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloate, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, CGA 248757, Clometoxyfen, Cyhalofop, Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,

Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn,

Eglinazine, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethidimuron, Ethofumesate, Ethobenzanid, Ethoxyfen, ET 751, Ethametsulfuron,

Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flumeturon, Fluorocglycofen, Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtatone, Flumioxzim,

Glyphosate, Glufosinate-ammonium

Haloxyfop, Hexazinone,

Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron,

KUH 911, KUH 920

Lactofen, Lenacil, Linuron, LS830556,

MCPA, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide, Metam, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Methazole,

Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothiocyanate, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinate, Monalide, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,

Naproanilide, Napropamide, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natriumchlorat,

Oxadiazon, Oxyfluorfen, Orbencarb, Oryzalin, Quinchlorac, Quinmerac,

Propyzamide, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Paraquat, Pebulate, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentanochlor, Petroleum oils, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Pyrithiobac,

Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P,

Rimsulfuron

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

Teeröle, TCA, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbuthylazine, Terbutryn, Thiazafluoron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron, Vernolate.

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

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.

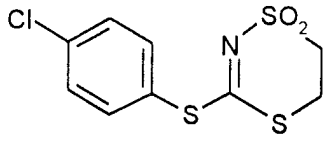
Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der zu verwendenden Wirkstoffe bzw. der Wirkstoffkombinationen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden 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.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

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

Beispiel 1



4,97 g (0,024 mol) 1,1-Dioxo-(1,4,2)dithiazinane-3-thion-Natriumsalz werden in 26 ml H_2O und 130ml Aceton vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Hierzu tropft man innerhalb von 8 Min. die Diazoniumsalzlösung I. Man rührt zunächst 0,5 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemperatur nach. Der Ansatz wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit 1N HCl und H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert.

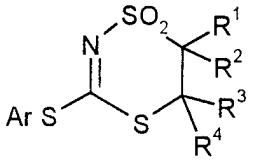
Ausbeute 2,6 g ($\hat{=}$ 34 % d.Th.).

Fp.: = 166°C

Diazoniumsalzlösung I

4,97 g (0,024 mol) 4-Chloranilin werden in 46,8 ml H_2O und 6,5 ml HCl (konz.) vorgelegt, auf 0°C gekühlt und eine Lösung von 1,9 g $NaNO_2$ in 15,6ml H_2O zugetropft. Die Mischung wird 1 h nachgerührt und mit 6,3 g Natriumacetat pH auf 4,5 eingestellt

Analog werden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt.



(I)

Tabelle 1

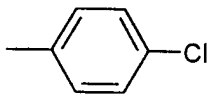
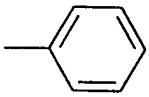
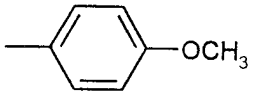
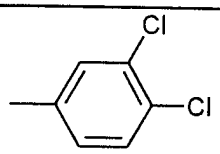
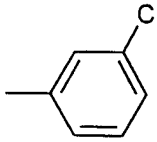
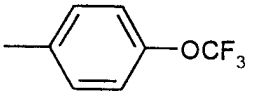
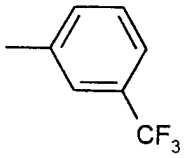
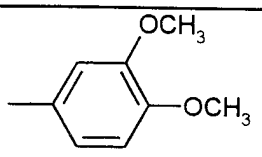
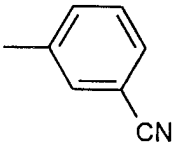
Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Ar	physik. Konstanten
1	H	H	H	H		Fp. = 166°C
2	H	H	H	H		Fp. = 143°C
3	H	H	H	H		Fp. = 152°C
4	H	H	H	H		Fp. = 175°C
5	H	H	H	H		Fp. = 136°C
6	H	H	H	H		Fp. = 124°C
7	H	H	H	H		Fp. = 128°C
8	H	H	H	H		Fp. = 184°C
9	H	H	H	H		Fp. = 179°C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

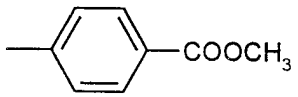
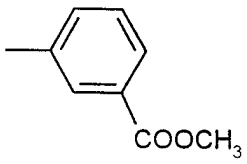
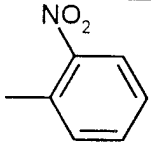
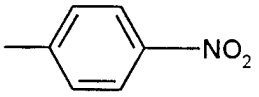
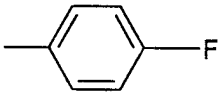
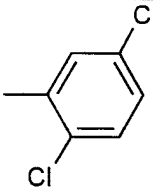
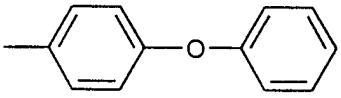
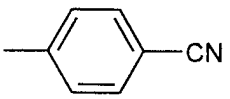
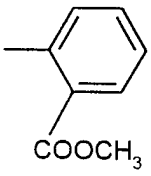
Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Ar	physik. Konstanten
10	H	H	H	H		Fp. = 161°C
11	H	H	H	H		Fp. = 132°C
12	H	H	H	H		Fp. = 162°C
13	H	H	H	H		Fp. = 166°C
14	H	H	H	H		^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 3.37 (2H, m), 3.57 (2H, m), 7.16 (2H,d), 7.55 (2H,d)
15	H	H	H	H		^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 3.44 (2H, m), 3.61 (2H, m), 7,4-7.5 (2H, m), 7,65 (1H, d).
16	H	H	H	H		^{1}H-NMR ($CDCl_3$/DMSO) δ = 3.45 (2H, m), 3.59 (2H, m), 7.0-7.8 (9H, m)
17	H	H	H	H		^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ =

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Ar	physik. Konstanten
18	H	H	H	H		Öl

Anwendungsbeispiel A

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

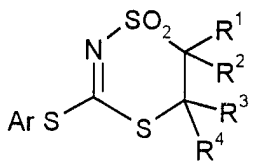
Ein Agar, der unter Verwendung von Malzextrakt hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5 000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle 2 aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 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 2 angegeben.

Tabelle 2 Minimale Hemmkonzentrationen (ppm) von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I)

Beispiel Nr.	1	2	5
Penicillium brevicaule	<40	<40	<40
Chaetomium globosum	<40	<40	<40
Aspergillus niger	<40	200	<40

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl stehen

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 ist 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Acyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, (Alkoxy)carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl oder

Aryl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl oder Pyridyloxy, Nitro oder Cyano,oder

für Aryl, welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, stehen

und

Ar für Aryl steht,

welches gegebenenfalls ein- bis fünffach substituiert ist durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 8 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Amino, Monoalkylamino mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen, geradkettigen oder

verzweigten Alkylresten mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano.

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils

für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Fluor- und/oder Chloratomen, Acyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Acyloxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Amino, welches gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiert ist durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Aryl, Pyridyl, Pyridyloxy, Nitro oder Cyano, oder für Phenyl stehen, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach substituiert ist durch Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkylresten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffato-

men, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano, stehen

und

Ar für Phenyl steht, welches gegebenenfalls ein- bis vierfach, substituiert ist durch Fluor, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Alkylthio mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Fluor- und/oder Chloratomen, Amino, Monoalkylamino mit Alkylresten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Difluormethylendioxy, Chlorfluormethylendioxy, Dichlormethylendioxy, Nitro oder Cyano.

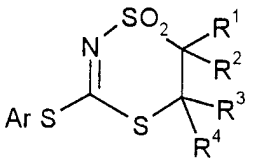
4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.

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

6. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) bzw. Mitteln nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Schädlingen.

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

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I)



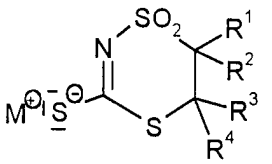
(I)

in welcher

R^1, R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Aryl stehen und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze der allgemeinen Formel (II)



(II)

in welcher

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

$M^{\oplus}$ für ein Alkali- oder Erdalkaliion, im besondere Na^+, K^+ steht,

mit Diazoniumsalzen der allgemeinen Formel (III)

$$Ar\text{-}N{\equiv}N^{\oplus}A^{\ominus} \qquad (III)$$

in welcher

Ar die oben angegebene Bedeutung hat und

$A^{\ominus}$ für das Anion einer Mineralsäure steht, in wäßrig/alkalischer Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 97/07242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D285/15 C07D417/00 A01N43/88

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.
A	DE 26 08 488 A (CIBA-GEIGY AG) 16 September 1976 see the whole document	1-8
P,X	DE 195 45 635 A (BAYER AG) 12 June 1997 see the whole document	1-8
P,X	DE 195 32 061 A (BAYER AG) 6 March 1997 see the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 May 1998	22/05/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ional Application No
PCT/EP 97/07242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2608488 A	16-09-76	CH 601993 A	14-07-78
		AT 342367 B	28-03-78
		AU 504303 B	11-10-79
		AU 1168976 A	08-09-77
		BE 839168 A	06-09-76
		CA 1069920 A	15-01-80
		FR 2303002 A	01-10-76
		GB 1537926 A	10-01-79
		JP 51113843 A	07-10-76
		MX 3218 E	28-07-80
		NL 7602362 A	07-09-76
		US 4017638 A	12-04-77
		ZA 7601329 A	23-02-77
DE 19545635 A	12-06-97	AU 1031497 A	27-06-97
		WO 9720830 A	12-06-97
DE 19532061 A	06-03-97	AU 6925396 A	19-03-97
		WO 9708140 A	06-03-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07242

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D285/15 C07D417/00 A01N43/88

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.
A	DE 26 08 488 A (CIBA-GEIGY AG) 16.September 1976 siehe das ganze Dokument	1-8
P,X	DE 195 45 635 A (BAYER AG) 12.Juni 1997 siehe das ganze Dokument	1-8
P,X	DE 195 32 061 A (BAYER AG) 6.März 1997 siehe das ganze Dokument	1-8

☐ 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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6.Mai 1998	22/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07242

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2608488 A	16-09-76	CH 601993 A	14-07-78
		AT 342367 B	28-03-78
		AU 504303 B	11-10-79
		AU 1168976 A	08-09-77
		BE 839168 A	06-09-76
		CA 1069920 A	15-01-80
		FR 2303002 A	01-10-76
		GB 1537926 A	10-01-79
		JP 51113843 A	07-10-76
		MX 3218 E	28-07-80
		NL 7602362 A	07-09-76
		US 4017638 A	12-04-77
		ZA 7601329 A	23-02-77
DE 19545635 A	12-06-97	AU 1031497 A	27-06-97
		WO 9720830 A	12-06-97
DE 19532061 A	06-03-97	AU 6925396 A	19-03-97
		WO 9708140 A	06-03-97