

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
17. November 2016 (17.11.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/180802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 207/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/060376

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2016 (10.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15167558.4 13. Mai 2015 (13.05.2015) EP

(71) Anmelder: **BAYER CROPSCIENCE**
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str.
50, 40789 Monheim am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **JESCHKE, Peter**; Kalmüntener Straße 44a,
51467 Bergisch Gladbach (DE). **JANSEN, Johannes-**
Rudolf; Knippratherstr.47, 40789 Monheim (DE).
BRÜCHNER, Peter; Rembertstr. 86, 47809 Krefeld (DE).
JOERGES, Wolfgang; Kuckucksweg 3, 51519 Odenthal
(DE). **LÖSEL, Peter**; Am Schokker 5, 51371 Leverkusen
(DE). **ILG, Kerstin**; Neusser Wall 32, 50670 Köln (DE).
EILMUS, Sascha; Neuenkamp 9a, 42799 Leichlingen
(DE). **GÖRGENS, Ulrich**; Fester Str. 37, 40882 Ratingen
(DE). **MIHARA, Jun**;
Ruishatoresakai.komeiieoashisutawa 1110-gou, 2-6-1
Kamotanidai, Minami-ku, Sakai-shi, Osaka 590-0138 (JP).
DOMON, Kei; Keiaihukudokushinryou 202-gou, 132
Higashikojima, Iwata-shi, Shizuoka 437-1208 (JP).
YAMAZAKI, Daiei; 3-8-23 Iwabatake, Hofu-shi,
Yamaguchi 747-0001 (JP). **TURBERG, Andreas**;
Sinterstr.86, 42781 Haan (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: INSECTICIDAL ARYLPYRROLIDINES, METHOD FOR SYNTHESIZING SAME, AND USE THEREOF AS
AGENTS FOR CONTROLLING ANIMAL PESTS

(54) Bezeichnung : INSEKTIZIDE ARYLPYRROLIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE
VERWENDUNG ALS WIRKSTOFFE ZUR BEKÄMPFUNG TIERISCHER SCHÄDLINGE

(57) Abstract: The invention relates to *N*-[[2-fluoro-4-[3-(3,4,5-trichlorophenyl)-3-(trifluoromethyl)-1- pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-
cyclopropane-carboxamides in an enantiopure or enantiomerically enriched form, methods for synthesizing same, and the use thereof
for controlling animal pests.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-
pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropane-carboxamide in enantiomerenreiner oder in einer enantiomeren-angereicherten Form,
Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.



WO 2016/180802 A1

Insektizide Arylpyrrolidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Wirkstoffe zur Bekämpfung tierischer Schädlinge

Die vorliegende Erfindung betrifft *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamide der weiter unten gezeigten Formel (I) in enantiomerenreiner oder in einer enantiomeren-angereicherten Form, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.

Die Verbindung *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (I) und ihre pestiziden Eigenschaften sind bereits bekannt geworden (vgl. WO 2012/035011 A1). Ihre chemische Synthese führt zu einer racemischen Mischung.

Die Enantiomeren, ihre Trennung und die Synthese von *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamiden in enantiomerenreiner oder in einer enantiomeren-angereicherten Form sind bisher nicht beschrieben.

Bestimmte enantiomerenreine chirale Arylpyrrolidine und entsprechende Derivate sind in der pharmazeutischen (WO 2014/039489 A1) und agrochemischen Industrie (WO 2008/128711 A1, WO 2010/043315 A1, WO 2013/135724 A1) jedoch von Interesse, da es vorteilhaft sein kann, das biologisch wirksame oder wirksamere Enantiomer oder Diastereomer eines Arzneimittels oder chemischen Pflanzenschutzmittels bereitzustellen. Dies schließt nicht nur Abfall beim Herstellungsverfahren aus, sondern umgeht auch mögliche Nebenwirkungen, die durch das unerwünschte Enantiomer entstehen können (Nugent et al., *Science* **1993**, 259, 479; Noyori et al., *CHEMTECH* **1992**, 22, 360).

Die enantioselektive Synthese einzelner Arylpyrrolidine, beispielsweise dem (3*S*)-4-[3-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)pyrrolidin-1-yl]-2-carbonsäuremethylester, wurde bereits beschrieben (WO 2013/050301 A1).

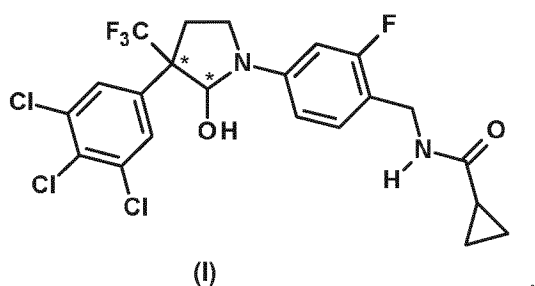
Auch eine Synthese von chiralen Trifluormethyl-substituierten Diarylpyrrolinen und Diarylpyrrolidinen mittels asymmetrischer Konjugat Cyanierung von β -Aryl- β -trifluormethyl-substituierten Enonen, unter Bildung von (3*R*)-3,4-Dihydro-3,5-diphenyl-3-(trifluormethyl)-2*H*-pyrrol, (2*S*,4*R*)-2,4-diphenyl-4-(trifluormethyl)-pyrrolidin und (2*R*,4*R*)-2,4-diphenyl-4-(trifluor-methyl)-pyrrolidin ist bekannt (vgl. H. Kawai et al., *Angew. Chem., Intern. Ed.* 51(20), 4959-4962, **2012**).

Bisher wurden vereinzelt Enantiomere von Arylpyrrolidinen, die nach literaturbekannten Verfahren racemisch anfielen, durch eine aufwendige Trennung mittels HPLC an chiralen Phasen erhalten. Die chromatographische Trennung von Enantiomeren an chiralen stationären Phasen ist jedoch in der Regel

- 2 -

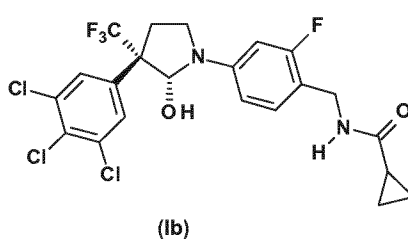
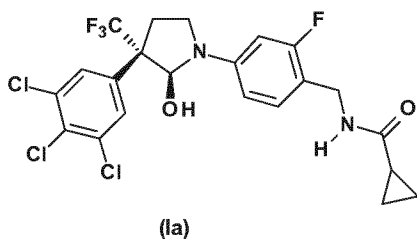
für größere Wirkstoffmengen nicht geeignet, sondern dient lediglich zur Bereitstellung kleinerer Mengen. Die Nutzung der HPLC an chiralen Phasen ist aufgrund des hohen Preises der verwendeten Materialien und des erheblichen zeitlichen Aufwandes, insbesondere im präparativen Maßstab, extrem kostenintensiv.

- 5 Im Hinblick auf die vorstehend geschilderten Nachteile und Probleme bestand ein dringender Bedarf für ein einfaches, technisch und ökonomisch durchführbares Verfahren zur Bereitstellung enantiomer angereicherter *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidiny]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamide der Formel (I)



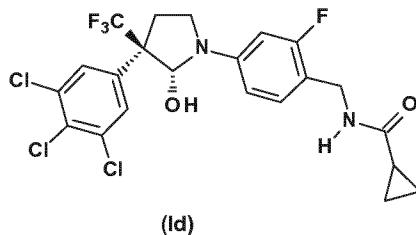
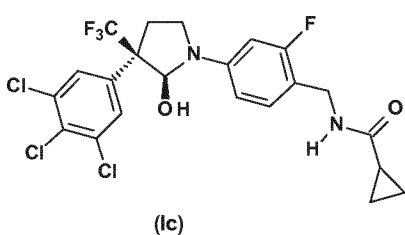
- 10 in der stereogene Kohlenstoffatome mit * gekennzeichnet sind.

Die Verbindungen der Formel (I) können als (2*S*,3*S*)-Diastereomer der Formel (Ia), (2*R*,3*S*)-Diastereomer der Formel (Ib), (2*S*,3*R*)-Diastereomer der Formel (Ic) und (2*R*,3*R*)-Diastereomer der Formel (Id) vorliegen:



- 15 (2*S*,3*S*)-Diastereomer

- (2*R*,3*S*)-Diastereomer

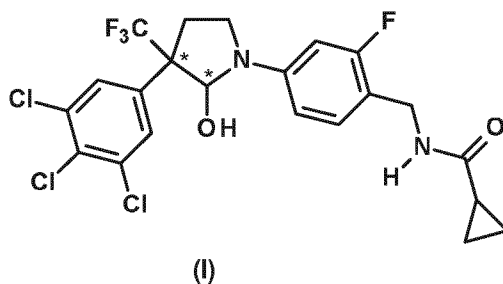


- (2*S*,3*R*)-Diastereomer

- (2*R*,3*R*)-Diastereomer

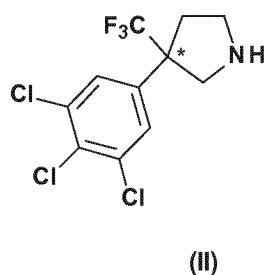
- 3 -

Die Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Herstellung von enantiomer-angereicherten *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidiny]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamiden der Formel (I)



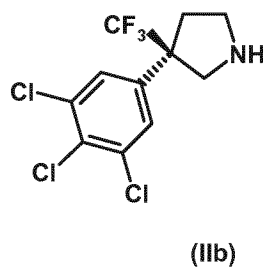
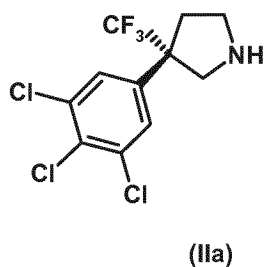
5 in der stereogene Kohlenstoffatome mit * gekennzeichnet sind, gelöst,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in einem ersten Schritt racemisches 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II)



in der das stereogene Kohlenstoffatom mit * gekennzeichnet ist,

10 mit Hilfe einer geeigneten enantiomerenreinen Säure in die Enantiomeren der Formeln (IIa) und (IIb)



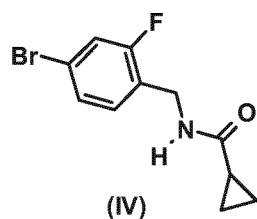
trennt und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt

entweder

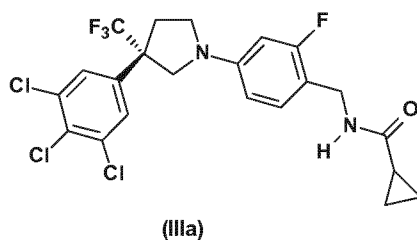
die Verbindung der Formel (IIa) in Gegenwart eines Katalysators mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV)

15

- 4 -

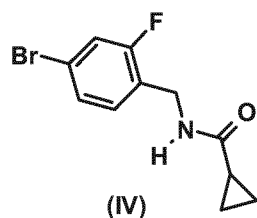


zum (S)-Enantiomer der Verbindung *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa)

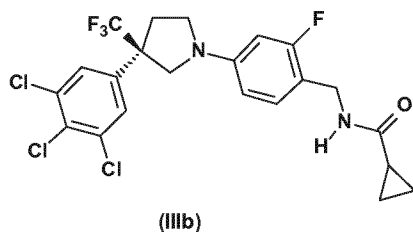


5 umsetzt, und dieses anschließend in einem dritten Reaktionsschritt in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels in der 2-Position hydroxyliert, wobei als Hauptkomponente (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) erhalten wird, oder

10 die Verbindung der Formel (IIb) in Gegenwart eines Katalysators mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV)



zum (R)-Enantiomer der Verbindung *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIb)



- 5 -

umsetzt, und dieses anschließend in einem dritten Reaktionsschritt in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels in der 2-Position hydroxyliert, wobei als Hauptkomponente (2R,3R)-(-)-N-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Id) erhalten wird.

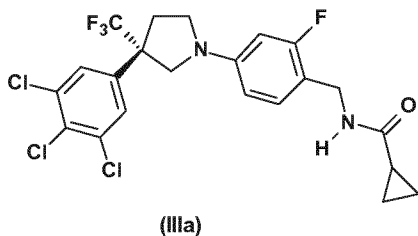
- 5 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die als (2S,3S)-Diastereomer (Ia) oder als (2R,3S)-Diastereomer (Ib) vorliegen.

Besonders bevorzugt sind auch (2S,3S)-Diastereomer-angereicherte Gemische, bestehend aus dem (2S,3S)-(+)-N-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid (Ia) und dem (2R,3S)-Diastereomer (Ib).

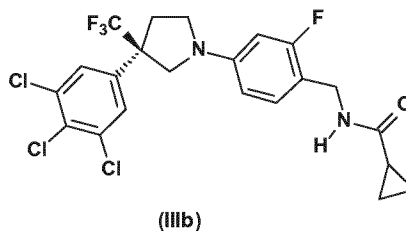
- 10 Ganz besonders bevorzugt ist das (2S,3S)-(+)-N-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia).

Aufgrund der Halbaminalstruktur können die Verbindungen der Formel (I) als (2S,3S)-Diastereomer (Ia) oder als (2R,3S)-Diastereomer (Ib) bzw. als (2S,3R)-Diastereomer (Ic) oder als (2R,3R)-Diastereomer (Id) vorliegen (vgl. auch B. B. Snyder et al., *J. Org. Chem.* 65, 793-800, **2000**).

- 15 Die Verbindungen der Formel (III) können als (S)-Enantiomer (IIIa) und (R)-Enantiomer (IIIb) vorliegen.



(S)-Enantiomer



(R)-Enantiomer

Bevorzugt ist das (S)-Enantiomer der Formel (IIIa).

- 20 Die enantiomer-angereicherten N-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamide der Formel (I) lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren mit guten Ausbeuten in hoher Enantiomerenreinheit herstellen. Darüber hinaus ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine Variation des Enantiomerenverhältnisses. Insbesondere werden die gewünschten Verbindungen ohne den Einsatz chiraler Chromatographie oder
- 25 ähnlich komplexer Aufreinigungsmethoden erhalten.

- 6 -

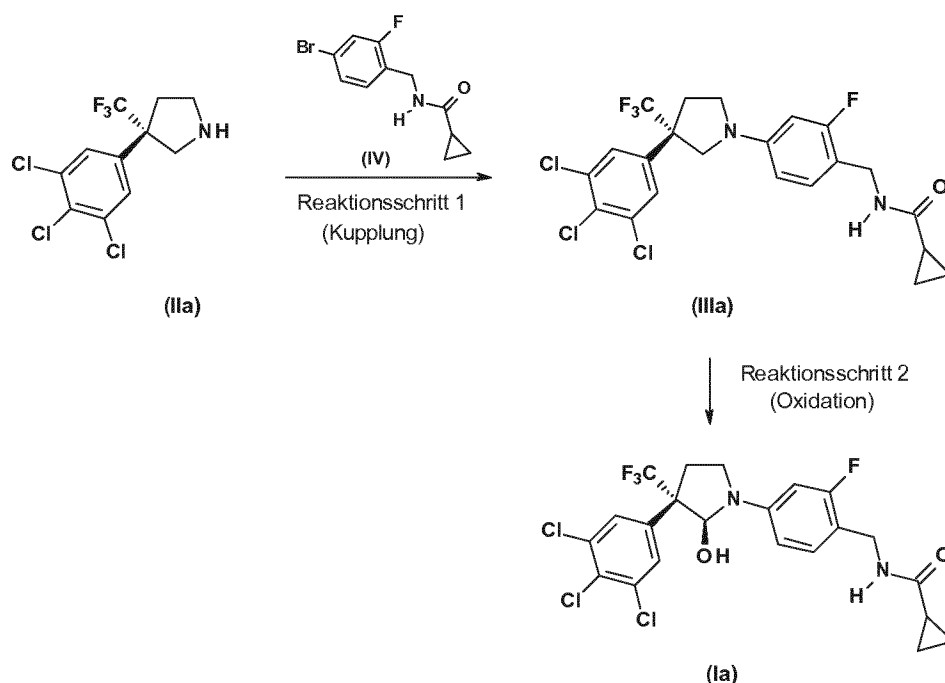
Es wurde gefunden, dass das (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) eine bessere Wirksamkeit aufweist als das racemische *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid (bekannt aus WO 2012/035011 A1).

Es wurde weiter gefunden, dass (2*S*,3*S*)-Diastereomer-angereicherte Gemische, bestehend aus dem (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) und dem (2*R*,3*S*)-Diastereomer der Formel (Ib), eine bessere Wirksamkeit gegen tierische Schädlinge aufweisen als das racemische *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl] phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid.

Dabei können die Mischungsverhältnisse, in denen (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) und (2*R*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ib) vorliegen, 51:49 bis 61:39, 71:29 bis 81:19 oder 91:9 bis 99:1 betragen.

Darüber hinaus wurde gefunden, dass ein (2*S*,3*S*)-(+)-Diastereomer-angereichertes Gemisch, bestehend aus der Hauptkomponente (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) und dem (2*R*,3*S*)-Diastereomer der Formel (Ib) sowie den Nebenkomponten (2*S*,3*R*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ic) und dem (2*R*,3*R*)-Diastereomer der Formel (Id) eine bessere Wirksamkeit aufweist als das racemische *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid.

Im Reaktionsschema I ist beispielhaft die Herstellung des (*S*,*S*)-Diastereomers der Formel (Ia) dargestellt:

Reaktionsschema I

Das (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) wird mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV) zu (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) umgesetzt.

Es wurde gefunden, dass sich das (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) mit einem geeigneten Oxidationsmittel, beispielsweise mit Iod in Gegenwart von Kaliumacetat und einer geeigneten Sauerstoffquelle wie Wasser oder Sauerstoff, bevorzugt in die Hauptkomponente (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) überführen lässt (vgl. Herstellungsbeispiel 1).

3-Aryl-3-(trifluormethyl)-pyrrolidine sind bekannt und können nach üblichen Verfahren erhalten werden. Die Herstellung des racemischen 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (II) wurde bereits beschrieben (vgl. WO 2008/128711 A1, WO 2010/043315 A1, WO 2013/135724 A1, WO 2014/039489 A1). Optisch aktives 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin wird in WO 2013/050301 genannt (vgl. Verbindung 1 in Tabelle A auf Seite 74), allerdings ohne Angabe von physikochemischen Daten.

Darüber hinaus ist die Enantiomerentrennung eines racemischen 3-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins mittels *L*-(+)-Weinsäure oder säulenchromatographischer Auftrennung in

die entsprechenden (3*R*)- und (3*S*)-Enantiomere bekannt geworden (vgl. WO 2012/045700 A1, WO 2013/050301 A1).

Es wurde jetzt gefunden, dass sich das racemische 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II) mit Hilfe einer geeigneten enantiomerenreinen Säure in das (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) und das (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluor-methyl)-pyrrolidin der Formel (IIb) trennen lässt.

Als enantiomerenreine Säuren für diese Trennung sind geeignet Mandelsäuren, beispielsweise *D*- und *L*-Mandelsäure, (*R*)-*O*-Acetyl-mandelsäure, (*S*)-*O*-Acetyl-mandelsäure, (*S*)- und (*R*)-(-)-3-Chlor-mandelsäure; (*R*)- und (*S*)-Methoxy-phenyl-essigsäure; Weinsäurederivate, beispielsweise *L*- und *D*-Weinsäure, Di-*para*-toluoyl-*L*-weinsäure, Dibenzoyl-*L*-weinsäure, Dibenzoyl-*D*-weinsäure, N,N-dimethyl(-) und (+)-*O*,*O*'-Dibenzoyl-*L*-weinsäure-amide; (2*R*,3*R*)-Weinsäure; Arylpropionsäuren, beispielsweise (*R*)- und (*S*)-Naproxen, (*R*)- und (*S*)-Ibuprofen; Phthalsäurederivate, beispielsweise (*R*)- und (*S*)-*N*-(1-Phenylethyl)-phthalsäuren; oder andere Säuren wie beispielsweise (*S*)- und (*R*)-2-[(Phenyl-amino)carbonyloxy]propionsäuren; (-)-Menthoxxyessigsäure; *L*-Maleinsäure; (*R*)-2-Hydroxy-2-methyl-bernsteinsäure; *L*-Pyroglutaminsäure, (*S*)-(-)-2-Acetoxy-propionsäure, (*S*)-(+)-Phenylbernsteinsäure; Phosphor-säurederivate, beispielsweise Anicyphos P, Anicyphos N, (*S*)- und (*R*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl-hydrogenphosphat); Sulfonsäuren, beispielsweise (+)- und (-)-Campher-10-sulfonsäure; und Säurederivate aus Zucker, beispielsweise (-)-2,2:4,6-Di-*O*-isopropyliden-2-keto-*L*-gulonsäuremonohydrat.

Besonders bevorzugt können (*S*)-(+)- und (*R*)-(-)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propionsäure der Formeln (Va) und (Vb) zur Trennung des racemischen 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (II) verwendet werden (vgl. Reaktionsschema II).

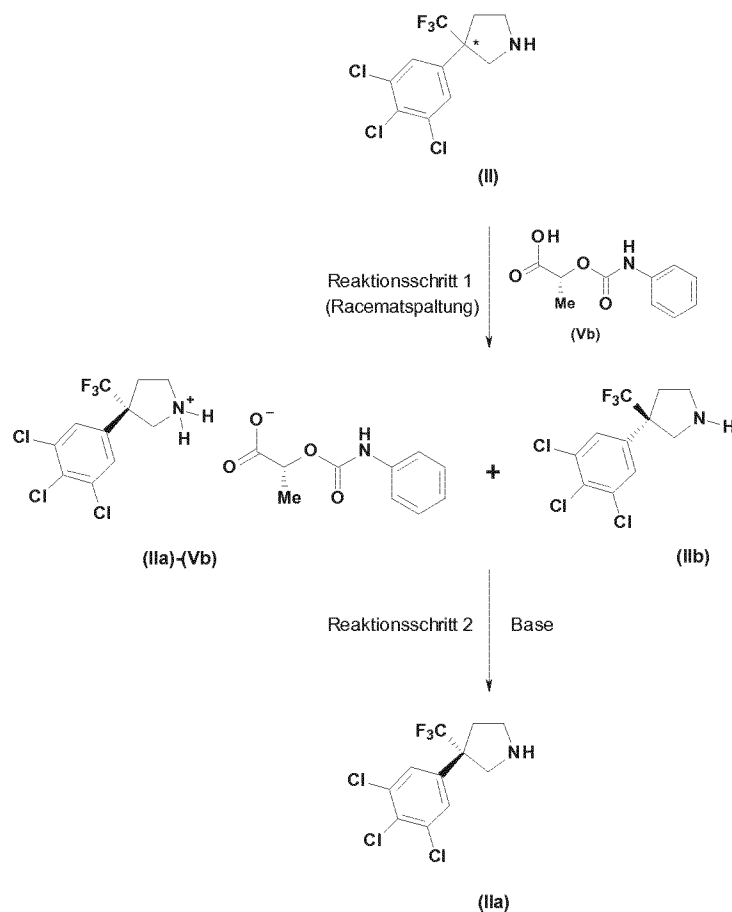
Ganz besonders bevorzugt wird (*R*)-(-)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propionsäure der Formel (Vb) zur Trennung des racemischen 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (II) verwendet.

Für die Trennung wird in einem ersten Reaktionsschritt 1 Mol des racemischen 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (II) in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und mit 0,5 Mol (*R*)-(-)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propionsäure der Formel (Vb), gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, versetzt. Das gebildete (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz der Formel (IIa)-(Vb) fällt aus und kann in einfacher Weise abgetrennt werden. Das (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIb) verbleibt in Lösung. Zur Freisetzung des (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa) wird das Salz der Formel (IIa)-(Vb) in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem geeigneten basischen

Hilfsstoff (Base) verrührt und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert (vgl. Reaktionsschema II sowie Herstellungsbeispiel 1, Reaktionsschritte 1 und 2).

Günstig ist hierbei, daß der Zeitbedarf für das Auskristallisieren des Salzes der Formel (IIa)-(Vb) vergleichsweise gering ist und das Salz sehr gut filtrierbar ist.

5 Reaktionsschema II



Die (*S*)-(+)- und (*R*)-(-)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propionsäuren der Formeln (Va) und (Vb) sind kommerziell erhältlich (z. B. (*S*)-Enantiomer: Acros Organics, Alfa Aesar; (*R*)-Enantiomer: Aurora Building Blocks) bzw. sind nach allgemein bekannten Verfahren zugänglich (vgl. für das (*S*)-Enantiomer DE 19619445 C1).

Geeignete Lösungsmittel für den Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema II) sind Dimethylsulfoxid, *N*-Methyl-pyrrolididon, *N,N*-Dimethylacetamid, *N,N*-Dimethylformamid, Sulfolan, Tetramethylharnstoff, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise *n*-Heptan, Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, *tert*-butylmethyl-ether (MTBE) und Diethylenglycol-dimethylether, beispielsweise

Pentaethylenglycol, Hexaethylenglycol und Polyethylenglycol, und Mischungen der genannten Lösungsmitteln.

Bevorzugt werden als Lösungsmittel für den Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema II) Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, *tert*-butylmethyl-ether (MTBE) und
5 Diethylenglycol-dimethylether eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel für den Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema II) *tert*-Methyl-butylether (MTBE) eingesetzt.

Geeignete basische Hilfsstoffe (Basen) für den Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema II) sind anorganische Carbonate, beispielsweise Kalium- oder Natriumcarbonat, basische quartäre
10 Ammoniumsalze, beispielsweise Benzyltrimethylammonium-hydroxid, anorganische Hydride, beispielsweise Lithium-, Kalium oder Natriumhydrid, Alkalimetall-diisopropylamid, Alkalimetallhexamethyldisilazide, beispielsweise Lithium- und Natrium Hexamethyldisilazid, Alkalimetallalkanoate, beispielsweise Lithium, Kalium oder Natrium-*tert*-butanolat, Lithium-, Kalium oder Natrium-*iso*-propanolat, Lithium-, Kalium oder Natriummethanolat, Amine, beispielsweise
15 Ammoniak, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-oktan und 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalen und Mischungen aus den genannten basischen Hilfsstoffen.

Besonders geeignete basische Hilfsstoffe (Basen) für den Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema II) sind wässrige oder nicht-wässrige anorganische Basen wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat.

20 *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV) ist bekannt und kommerziell erhältlich (vgl. CAS-Registry Number: 1389737-44-3; Akos Out of Stock Catalog, Germany; Aurora Screening Library, USA) bzw. kann nach üblichen Herstellungsmethoden erhalten werden, beispielsweise mittels *N*-Acylierung aus 4-Brom-2-fluorbenzylamin (erhältlich bei: ABCR, ACROS) und Cyclopropan-carbonsäurechlorid gemäß WO 2008/070447 A1 (vgl. die darin
25 beschriebene Herstellung von *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid aus 4-Brombenzylamin und Cyclopropan-carbonsäurechlorid in Methylenchlorid und in Gegenwart von *N*-Ethyl-diisopropylamin).

Die *N*-Arylierung des (3*S*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa) mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV) unter Bildung des
30 (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) kann nach literaturbekannten Methoden erfolgen, beispielsweise nach der in WO 2012/035011 A1 für die racemische Verbindung beschriebenen Variante

- 11 -

in Gegenwart eines Lösungsmittels, eines basischen Hilfsstoffes (Base) und eines geeigneten Katalysatorsystems.

Als Lösungsmittel für die *N*-Arylierung im Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema I) wird Toluol und als basischer Hilfsstoff Natrium-*tert*-butylat verwendet (vgl. auch Herstellungsbeispiel 1, Reaktionsschritt 3 für das (3*S*)-Enantiomer der Formel (IIa)). Ein geeignetes Katalysatorsystem ist beispielsweise

5

Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) in Gegenwart von 4,5-Bis(diphenyl-phosphino)-9,9-dimethylxanthen.

Alternativ lassen sich die Verbindungen der Formel (I) auch durch eine mehrstufige Reaktion, ausgehend vom racemischen 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II) (vgl.

10

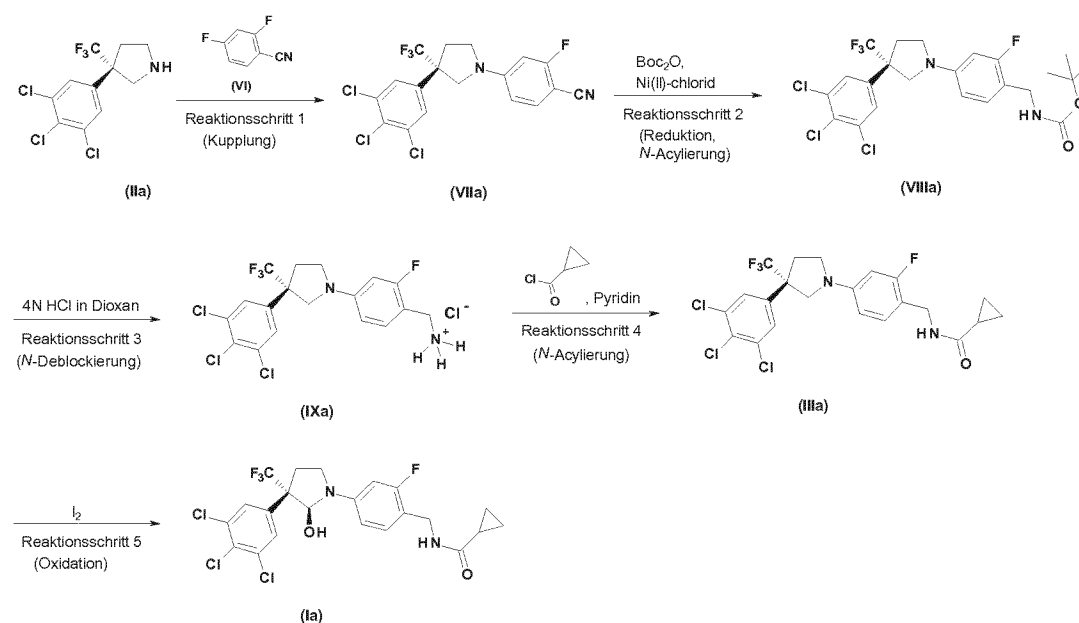
Diese Herstellungsvariante kann ebenfalls unter Verwendung des (3*S*)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa), unter Verwendung des (3*S*)-(+)-Enantiomerangereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IIb), und unter Verwendung des

15

(3*R*)-(-)-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIb) durchgeführt werden (vgl. auch Herstellungsbeispiele 2 und 3).

Im Reaktionsschema III ist beispielhaft die Herstellung des (*S,S*)-Diastereomers der Formel (Ia) ausgehend von (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) gezeigt.

Reaktionsschema III



20

Bei dieser Vorgehensweise wird das (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluor-methyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) im Reaktionsschritt 1 mit 2,4-Difluorbenzonitril der Formel (VI) nach literaturbekannten Verfahren zum (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIa) umgesetzt (*N*-Arylierung), das anschließend in Gegenwart von Di-(*tert*-Butylcarbonyl)-anhydrid (Boc₂O) und Nickel(II)-chlorid zum (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamid der Formel (VIIIa) reagiert.

Nachfolgende *N*-Deblockierung (Boc-Abspaltung) und *N*-Acylierung mit Cyclopropyl-carbonsäurechlorid führt zum (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa), dass mittels Oxidation (C-2 Hydroxylierung) in das (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) überführt wird (vgl. Herstellungsbeispiel 3).

Das im Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema III) verwendete 2,4-Difluorbenzonitril der Formel (VI) ist kommerziell erhältlich.

Die *N*-Arylierung des (3*S*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa) unter Bildung des (3*S*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitrils der Formel (VIIa) kann nach literaturbekannten Methoden erfolgen, beispielsweise nach der in WO 2010/043315 A1 beschriebenen Variante für die racemische Verbindung in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines basischen Hilfsstoffes (Base).

Als Lösungsmittel kann bei der *N*-Arylierung im Reaktionsschritt 1 (Reaktionsschema III) *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und als basischer Hilfsstoff Triethylamin verwendet werden (vgl. auch Herstellungsbeispiele 2, Reaktionsschritt 3 für das (3*R*)-Enantiomer der Formel (VIIb)).

Die Reduktion der Nitrilfunktion in der Verbindung der Formel (VIIa) und die anschließende *N*-Acylierung des *in-situ* entstandenen (3*S*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethanamins unter Bildung von (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamid der Formel (VIIIb) gemäß Reaktionsschritt 2 wird in Gegenwart eines Lösungsmittels, eines geeigneten Reduktionsmittels und in Gegenwart eines Acylierungsmittels durchgeführt.

Als Lösungsmittel bei der Reduktion der Nitrilfunktion in der Verbindung der Formel (VIIa) und der anschließenden *N*-Acylierung *in-situ* im Reaktionsschritt 2 (Reaktionsschema III) wird beispielsweise ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol und 1,4-Dioxan verwendet. Als Reduktionsmittel kann

Nickel(II)-chlorid eingesetzt werden und die nachfolgende *N*-Acylierung kann beispielsweise in Gegenwart von Di-*tert*-butyldicarbonat durchgeführt werden.

Die *N*-Deblockierung (Abspaltung der Boc-Schutzgruppe) des (3*S*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamids der Formel (VIIIa) im Reaktionsschritt 3 (Reaktionsschema III) kann in Gegenwart von sauren Hilfsstoffen, beispielsweise 4N Salzsäure in 1,4-Dioxan, bei Raumtemperatur erfolgen.

Anschließend wird (3*S*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethan ammoniumchlorid der Formel (IXa) in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und in Gegenwart eines basischen Hilfsstoffs mit Cyclopropyl-carbonsäurechlorid acyliert.

Als Lösungsmittel wird bei der *N*-Acylierung im Reaktionsschritt 3 (Reaktionsschema III) Dichlormethan und als basischer Hilfsstoff Pyridin eingesetzt (vgl. auch Herstellungsbeispiele 2, Reaktionsschritt 6 für das (3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb)).

Die abschließende Oxidation (C-2 Hydroxylierung) des (3*S*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIa) zum (2*S*,3*S*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Ia) ist in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels möglich.

Als Lösungsmittel wird bei der Oxidation (C-2 Hydroxylierung) der Verbindung der Formel (IIIa) im Reaktionsschritt 3 (Reaktionsschema III) Methanol und als Oxidationsmittel Iod in Gegenwart von Kaliumacetat eingesetzt (vgl. auch Herstellungsbeispiel 2, Reaktionsschritt 7 für das (2*R*,3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb)).

Die Oxidationsmittel, welche für die Hydroxylierungsreaktion verwendet werden können, unterliegen keinen besonderen Anforderungen. Es können grundsätzlich alle Oxidationsmittel verwendet werden, die in der Lage sind, *N*-Aryl-pyrrolidine in 2-Position zu oxidieren. Als Oxidationsmittel zur Herstellung der *N*-Aryl-(2-hydroxy)-pyrrolidine sind zum Beispiel Wasserstoffperoxid; Mangandioxid, Kaliumpermanganat, Ruthenium(VIII)-oxid; Persäuren, beispielsweise *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA); Chinone, beispielsweise 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ), Tetrachlor-1,2-benzochinon (*o*-Chloranil), Tetrachlor-1,4-benzochinon (Chloranil); Cer(IV)-Salze, beispielsweise Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN); Silbersalze, beispielsweise anorganische oder organische Silber(II)-salze wie Silber(II)-fluorid, Bis(α,α' -bipyridin)silber(II)-nitrat, Bis(α,α' -bipyridin)silber(II)-peroxodisulfat, Silber(II)-picolinat und Tetrakis(pyridin)silber(II); hypervalente Iodverbindungen, beispielsweise [Bis(trifluoracetoxyl)iodo]benzen, [Bis(acetoxyl)iodo]benzen, Iodosobenzen,

Pentafluoriodosobenzen, 2-Iodoxybenzoesäure, Iod in Gegenwart von Kaliumacetat und/oder Wasser, in Gegenwart von Wasser und Acetonitril oder Sauerstoff geeignet (vgl. auch WO2012/035011).

Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Iod in Gegenwart von Kaliumacetat und Wasser. Das molare Verhältnis von Oxidationsmittel zum *N*-Aryl-pyrrolidin liegt im Bereich von 3,5:1 bis 5,5:1, bevorzugt zwischen 4,0:1 und 5,0:1.

Die Oxidation der Verbindung der Formel (III) zur Verbindung der Formel (I) kann in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen: Ether wie THF, Dioxan, Diethylether, Diglyme, Methyl-tert-butylether (MTBE), tert-Amyl-methylether (TAME), Dimethylether (DME), 2-Methyl-THF, Acetonitril, Butyronitril, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylacetat, Isopropylacetat, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglycol, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Halogenkohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethylen, Tetrachlor-ethan, Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan, Trichlorethylen, Pentachlorethan, Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Chlortoluol, Trichlorbenzol; 4-Methoxybenzol, fluorierte Aliphaten und Aromaten wie Trichlortrifluorethan, Benzotrifluorid, 4-Chlorbenzotrifluorid, und Wasser. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden.

Die Oxidation (C-2 Hydroxylierung) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 80°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 50°C und 60°C, sowie bei Normaldruck, durchgeführt.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) kann beispielsweise in Anlehnung an WO 2012/035011 A1 durchgeführt werden.

Die Isolierung der gewünschten Verbindungen der Formel (I) kann beispielsweise durch Abtrennen nach der Aufarbeitung (vgl. Herstellungsbeispiel 1) oder durch chromatographische Reinigung (vgl. Herstellungsbeispiele 2 bis 4) erfolgen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen die anfallenden Verbindungen der Formel (III) ein Enantiomerenverhältnis von 50,5:49,5 bis 99,5:0,5, bevorzugt von 60:40 bis 95:5, besonders bevorzugt von 75:25 bis 90:10 (+):(-)-Enantiomer, ganz besonders bevorzugt von 80:20 bis 85:15 (+):(-)-Enantiomer auf. Damit sind in den angegebenen Bereichen diejenigen Enantiomerenverhältnisse bevorzugt, welche einen Überschuss am (+)-Enantiomeren aufweisen.

Somit kann der Enantiomerenüberschuß zwischen 0% ee und 99% ee liegen. Der Enantiomerenüberschuss ist ein indirektes Maß für die Enantiomerenreinheit einer Verbindung und gibt den Anteil eines reinen Enantiomers in einem Gemisch an, dessen übriger Teil das Racemat der Verbindung ist.

- 5 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel (I) weisen ein Diastereomerenverhältnis von 65:35 bis 99,5:0,5, bevorzugt von 75:25 bis 95:5, besonders bevorzugt von 80:20 bis 90:10 (+):(-)-Diastereomer, ganz besonders bevorzugt von 84:16 bis 88:12 (+):(-)-Diastereomer auf. Damit sind in den angegebenen Bereichen diejenigen Enantiomerenverhältnisse bevorzugt, welche einen Überschuss am (+)-Diastereomere aufweisen.

10 Verfahren und Verwendungen

- Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, bei dem man Verbindungen der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt. Bevorzugt wird die Bekämpfung der tierischen Schädlinge in der Land- und Forstwirtschaft und im Materialschutz durchgeführt. Hierunter vorzugsweise ausgeschlossen sind Verfahren zur chirurgischen
15 oder therapeutischen Behandlung des menschlichen oder tierischen Körpers und Diagnostizierverfahren, die am menschlichen oder tierischen Körper vorgenommen werden.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Pflanzenschutzmittel.

- Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung umfasst der Begriff Schädlingsbekämpfungsmittel immer
20 auch den Begriff Pflanzenschutzmittel.

- Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen vor biotischen und abiotischen Stressfaktoren, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten,
25 Spinnentieren, Helminthen, Nematoden und Mollusken, die in der Landwirtschaft, im Gartenbau, bei der Tierzucht, in Aquakulturen, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.

- Im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung wird unter dem Begriff „Hygiene“ die Gesamtheit aller Maßnahmen, Verfahren und Verhaltensweisen verstanden, die das Ziel haben, Erkrankungen –
30 insbesondere Infektionskrankheiten - zu vermeiden und der Gesunderhaltung des Menschen, Tieres und/oder der Umwelt zu dienen und/oder die Sauberkeit zu erhalten. Hierunter fallen erfindungsgemäß insbesondere Maßnahmen zur Reinigung, Desinfektion und Sterilisation beispielsweise von Textilien

oder harten Oberflächen, vornehmlich aus Glas, Holz, Beton, Porzellan, Keramik, Kunststoff oder auch aus Metall(en), und deren Reinhaltung von Hygieneschädlingen bzw. deren Fäkalien. Erfindungsgemäß ausgeschlossen sind diesbezüglich wiederum Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des menschlichen oder tierischen Körpers und Diagnostizierverfahren, die am menschlichen oder tierischen Körper vorgenommen werden.

Der Begriff „Hygienesektor“ umfasst demnach alle Bereiche, technischen Gebiete und gewerblichen Nutzungen, in denen derartige Maßnahmen, Verfahren und Verhaltensweisen zur Hygiene von Wichtigkeit sind, wie beispielsweise die Hygiene in Küchen, Bäckereien, Flughäfen, Bädern, Schwimmbädern, Einkaufshäusern, Hotels, Krankenhäusern, Stallungen, etc.

- 10 Unter dem Begriff „Hygieneschädling“ werden folglich ein oder mehrere tierischer(e) Schädling(e) verstanden, deren Vorhandensein im Hygienesektor insbesondere aus gesundheitlichen Gründen problematisch ist. Es ist folglich das vornehmliche Ziel, Hygieneschädlinge bzw. den Kontakt mit ihnen im Hygienesektor zu vermeiden bzw. zu minimieren. Dies kann insbesondere durch die Anwendung eines Schädlingsbekämpfungsmittels erfolgen, wobei das Mittel sowohl prophylaktisch als auch erst bei
- 15 Befall zur Bekämpfung des Schädlings eingesetzt werden kann. Es ist ebenfalls möglich, Mittel einzusetzen, die bewirken, dass ein Kontakt mit dem Schädling vermieden oder reduziert wird. Als Hygieneschädlinge kommen beispielsweise die nachstehend genannten Organismen in Betracht.

Der Begriff „Hygieneschutz“ umfasst demnach alle Handlungen zur Aufrechterhaltung und/oder Verbesserung von derartigen Maßnahmen, Verfahren und Verhaltensweisen zur Hygiene.

- 20 Die Verbindungen der Formel (I) können vorzugsweise als Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Schädlinge aus dem Stamm der Arthropoda, insbesondere aus der Klasse der Arachnida z.B. *Acarus* spp., z.B. *Acarus siro*, *Aceria kuko*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., z.B. *Aculus fockeui*,
- 25 *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Amphitetranychus viennensis*, *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., z.B. *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia graminum*, *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Choriotptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermacentor* spp., *Eotetranychus* spp., z.B. *Eotetranychus hicoriae*, *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., z.B. *Eutetranychus banksi*, *Eriophyes* spp., z.B. *Eriophyes pyri*, *Glycyphagus domesticus*,
- 30 *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus* spp., z.B. *Hemitarsonemus latus* (=Polyphagotarsonemus latus), *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus* spp., *Loxosceles* spp., *Neutrombicula autumnalis*, *Nuphessa* spp., *Oligonychus* spp., z.B. *Oligonychus coffeae*, *Oligonychus coniferarum*, *Oligonychus ilicis*, *Oligonychus indicus*, *Oligonychus mangiferus*, *Oligonychus pratensis*, *Oligonychus punicae*, *Oligonychus yothersi*, *Ornithodorus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Panonychus* spp., z.B. *Panonychus citri*

- (=Metatetranychus citri), Panonychus ulmi (=Metatetranychus ulmi), Phyllocoptruta oleivora, Platytetranychus multidigituli, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Scorpio maurus, Steneotarsonemus spp., Steneotarsonemus spinki, Tarsonemus spp., z.B. Tarsonemus confusus, Tarsonemus pallidus, Tetranychus spp., z.B. Tetranychus canadensis, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus turkestani, Tetranychus urticae, Trombicula alfreddugesi, Vaejovis spp., Vasates lycopersici;

aus der Klasse der Chilopoda z.B. Geophilus spp., Scutigera spp.;

aus der Ordnung oder der Klasse der Collembola z.B. Onychiurus armatus; Sminthurus viridis;

aus der Klasse der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus;

- 10 aus der Klasse der Insecta, z.B. aus der Ordnung der Blattodea z.B. Blatta orientalis, Blattella asahinai, Blattella germanica, Leucophaea maderae, Loboptera decipiens, Neostylopyga rhombifolia, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta spp., z.B. Periplaneta americana, Periplaneta australasiae, Pycnoscelus surinamensis, Supella longipalpa;

- aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Acalymma vittatum, Acanthoscelides obtectus, Adoretus spp.,
 15 Aethina tumida, Agelastica alni, Agriotes spp., z.B. Agriotes linneatus, Agriotes mancus, Alphitobius diaperinus, Amphimallon solstitialis, Anobium punctatum, Anoplophora spp., Anthonomus spp., z.B. Anthonomus grandis, Anthrenus spp., Apion spp., Apogonia spp., Atomaria spp., z.B. Atomaria linearis, Attagenus spp., Baris caerulescens, Bruchidius obtectus, Bruchus spp., z.B. Bruchus pisorum, Bruchus rufimanus, Cassida spp., Cerotoma trifurcata, Ceutorrhynchus spp., z.B. Ceutorrhynchus assimilis,
 20 Ceutorrhynchus quadridens, Ceutorrhynchus rapae, Chaetocnema spp., z.B. Chaetocnema confinis, Chaetocnema denticulata, Chaetocnema ectypa, Cleonus mendicus, Conoderus spp., Cosmopolites spp., z.B. Cosmopolites sordidus, Costelytra zealandica, Ctenicera spp., Curculio spp.,

- z.B. Curculio caryae, Curculio caryatipes, Curculio obtusus, Curculio sayi, Cryptolestes ferrugineus, Cryptolestes pusillus, Cryptorhynchus lapathi, Cryptorhynchus mangiferae, Cyllindrocopturus spp.,
 25 Cyllindrocopturus adspersus, Cyllindrocopturus furnissi, Dermestes spp., Diabrotica spp., z.B. Diabrotica balteata, Diabrotica barberi, Diabrotica undecimpunctata howardi, Diabrotica undecimpunctata undecimpunctata, Diabrotica virgifera virgifera, Diabrotica virgifera zea, Dichocrocis spp., Dieladyspa armigera, Diloboderus spp., Epicaerus spp., Epilachna spp., z.B. Epilachna borealis, Epilachna varivestis, Epitrix spp., z.B. Epitrix cucumeris, Epitrix fuscata, Epitrix hirtipennis, Epitrix subcrinita,
 30 Epitrix tuberis, Faustinus spp., Gibbium psyllodes, Gnathocerus cornutus, Hellula undalis, Heteronychus arator, Heteronyx spp., Hylamorpha elegans, Hylotrupes bajulus, Hypera postica, Hypomeces squamosus, Hypothenemus spp., z.B. Hypothenemus hampei, Hypothenemus obscurus, Hypothenemus pubescens, Lachnosterna consanguinea, Lasioderma serricorne, Latheticus oryzae,

- Lathridius spp., Lema spp., Leptinotarsa decemlineata, Leucoptera spp., z.B. Leucoptera coffeella, Lissorhoptrus oryzophilus, Listrionotus (= Hyperodes) spp., Lixus spp., Luperodes spp., Luperomorpha xanthodera, Lyctus spp., Megascelis spp., Melanotus spp., z.B. Melanotus longulus oregonensis, Meligethes aeneus, Melolontha spp., z.B. Melolontha melolontha, Migdolus spp., Monochamus spp.,
- 5 Naupactus xanthographus, Necrobia spp., Neogalerucella spp., Niptus hololeucus, Oryctes rhinoceros, Oryzaephilus surinamensis, Oryzaphagus oryzae, Otiorhynchus spp., z.B. Otiorhynchus cribricollis, Otiorhynchus ligustici, Otiorhynchus ovatus, Otiorhynchus rugosostriatus, Otiorhynchus sulcatus, Oulema spp., z.B. Oulema melanopus, Oulema oryzae, Oxycetonia jucunda, Phaedon cochleariae, Phyllophaga spp., Phyllophaga helleri, Phyllotreta spp., z.B. Phyllotreta armoraciae, Phyllotreta pusilla,
- 10 Phyllotreta ramosa, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Premnotypes spp., Prostephanus truncatus, Psylliodes spp., z.B. Psylliodes affinis, Psylliodes chrysocephala, Psylliodes punctulata, Ptinus spp., Rhizobius ventralis, Rhizopertha dominica, Rhynchophorus spp., Rhynchophorus ferrugineus, Rhynchophorus palmarum, Sinoxylon perforans, Sitophilus spp., z.B. Sitophilus granarius, Sitophilus linearis, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Sphenophorus spp., Stegobium paniceum, Sternechus spp., z.B. Sternechus paludatus, Symphyletes spp., Tanymericus spp., z.B. Tanymericus dilaticollis,
- 15 Tanymericus indicus, Tanymericus palliatus, Tenebrio molitor, Tenebrioides mauretanicus, Tribolium spp., z.B. Tribolium audax, Tribolium castaneum, Tribolium confusum, Trogoderma spp., Tychius spp., Xylotrechus spp., Zabrus spp., z.B. Zabrus tenebrioides;

aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Anisolabis maritime, Forficula auricularia, Labidura riparia;

- 20 aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes sticticus, Aedes vexans, Agromyza spp., z.B. Agromyza frontella, Agromyza parvicornis, Anastrepha spp., Anopheles spp., z.B. Anopheles quadrimaculatus, Anopheles gambiae, Asphondylia spp., Bactrocera spp., z.B. Bactrocera cucurbitae, Bactrocera dorsalis, Bactrocera oleae, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Calliphora vicina, Ceratitis capitata, Chironomus spp., Chrysomya spp., Chrysops
- 25 spp., Chrysozona pluvialis, Cochliomya spp., Contarinia spp., z.B. Contarinia johnsoni, Contarinia nasturtii, Contarinia pyrivora, Contarinia schulzi, Contarinia sorghicola, Contarinia tritici, Cordylobia anthropophaga, Cricotopus sylvestris, Culex spp., z.B. Culex pipiens, Culex quinquefasciatus, Culicoides spp., Culiseta spp., Cuterebra spp., Dacus oleae, Dasineura spp., z.B. Dasineura brassicae, Delia spp., z.B. Delia antiqua, Delia coarctata, Delia florilega, Delia platura, Delia radicum, Dermatobia
- 30 hominis, Drosophila spp., z.B. Drosophila melanogaster, Drosophila suzukii, Echinocnemus spp., Euleia heraclei, Fannia spp., Gasterophilus spp., Glossina spp., Haematopota spp., Hydrellia spp., Hydrellia griseola, Hylemya spp., Hippobosca spp., Hypoderma spp., Liriomyza spp., z.B. Liriomyza brassicae, Liriomyza huidobrensis, Liriomyza sativae, Lucilia spp., z.B. Lucilia cuprina, Lutzomyia spp., Mansonia spp., Musca spp., z.B. Musca domestica, Musca domestica vicina, Oestrus spp., Oscinella frit,
- 35 Paratanytarsus spp., Paralauterborniella subcineta, Pegomya oder Pegomyia spp., z.B. Pegomya betae,

- Pegomya hyoscyami, Pegomya rubivora, Phlebotomus spp., Phorbia spp., Phormia spp., Piophilina casei, Platyparea poeciloptera, Prodiptosis spp., Psila rosae, Rhagoletis spp., z.B. Rhagoletis cingulata, Rhagoletis completa, Rhagoletis fausta, Rhagoletis indifferens, Rhagoletis mendax, Rhagoletis pomonella, Sarcophaga spp., Simulium spp., z.B. Simulium meridionale, Stomoxys spp., Tabanus spp.,
- 5 Tetanops spp., Tipula spp., z.B. Tipula paludosa, Tipula simplex, Toxotrypana curvicauda;
- aus der Ordnung der Hemiptera z.B. Acizzia acaciaebaileyanae, Acizzia dodonaeae, Acizzia uncatoides, Acrida turrata, Acyrthosiphon spp., z.B. Acyrthosiphon pisum, Acrogonia spp., Aeneolamia spp., Agonosceles spp., Aleurocanthus spp., Aleyrodes proletella, Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus floccosus, Allocaridara malayensis, Amrasca spp., z.B. Amrasca bigutulla, Amrasca devastans,
- 10 Anuraphis cardui, Aonidiella spp., z.B. Aonidiella aurantii, Aonidiella citrina, Aonidiella inornata, Aphanostigma piri, Aphis spp., z.B. Aphis citricola, Aphis craccivora, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis glycines, Aphis gossypii, Aphis hederarum, Aphis illinoisensis, Aphis middletoni, Aphis nasturtii, Aphis nerii, Aphis pomi, Aphis spiraeicola, Aphis viburniphila, Arboridia apicalis, Azygastera spp., Aspidiotus spp., Aspidiotus nerii, Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia tabaci,
- 15 Blastopsylla occidentalis, Boreioglycaspis melaleucae, Brachycaudus helichrysi, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp., z.B. Cacopsylla pyricola, Calligypona marginata, Capulnia spp., Carneiocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chondracis rosea, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus aonidum, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., z.B.
- 20 Coccus hesperidum, Coccus longulus, Coccus pseudomagnoliarum, Coccus viridis, Cryptomyzus ribis, Cryptoneossa spp., Ctenarytaina spp., Dalbulus spp., Dialeurodes chittendeni, Dialeurodes citri, Diaphorina citri, Diaspis spp., Diuraphis spp., Doralis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., z.B. Dysaphis apiifolia, Dysaphis plantaginea, Dysaphis tulipae, Dysmicoccus spp., Empoasca spp., z.B. Empoasca abrupta, Empoasca fabae, Empoasca maligna, Empoasca solana, Empoasca
- 25 stevensi, Eriosoma spp., z.B. Eriosoma americanum, Eriosoma lanigerum, Eriosoma pyricola, Erythroneura spp., Eucalyptolyma spp., Euphyllura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Fiorinia spp., Furcaspis oceanica, Geococcus coffeae, Glycaspis spp., Heteropsylla cubana, Heteropsylla spinulosa, Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Hyalopterus pruni, Icerya spp., z.B. Icerya purchasi, Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., z.B. Lecanium corni
- 30 (=Parthenolecanium corni), Lepidosaphes spp., z.B. Lepidosaphes ulmi, Lipaphis erysimi, Lopholeucaspis japonica, Lycorma delicatula, Macrosiphum spp., z.B. Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphum lili, Macrosiphum rosae, Macrosteles facifrons, Mahanarva spp., Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., z.B. Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus ligustri, Myzus ornatus, Myzus persicae, Myzus nicotianae, Nasonovia ribisnigri, Neomaskellia spp., Nephotettix spp., z.B. Nephotettix cincticeps, Nephotettix nigropictus, Nottigonicella spectra, Nilaparvata lugens, Oncometopia spp.,

- Orthezia praelonga*, *Oxya chinensis*, *Pachypsylla* spp., *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., z.B. *Paratrioza cockerelli*, *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., z.B. *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenae*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella* spp., *Phenacoccus* spp., z.B. *Phenacoccus madeirensis*, *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., z.B. *Phylloxera devastatrix*, *Phylloxera notabilis*, *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., z.B. *Planococcus citri*, *Prosopidopsylla flava*, *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., z.B. *Pseudococcus calceolariae*, *Pseudococcus comstocki*, *Pseudococcus longispinus*, *Pseudococcus maritimus*, *Pseudococcus viburni*, *Psyllopsiopsis* spp., *Psylla* spp., z.B. *Psylla buxi*, *Psylla mali*, *Psylla pyri*, *Pteromalus* spp., *Pulvinaria* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidiotus* spp., z.B. *Quadraspidiotus juglansregiae*,
 5 *Quadraspidiotus ostreaeformis*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., z.B. *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum oxyacanthae*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum rufiabdominale*, *Saissetia* spp., z.B. *Saissetia coffeae*, *Saissetia miranda*, *Saissetia neglecta*, *Saissetia oleae*, *Scaphoideus titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sipha flava*, *Sitobion avenae*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*,
 10 *Siphoninus phillyreae*, *Tenalaphara malayensis*, *Tetragnonocephala* spp., *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., z.B. *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricidus*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza* spp., z.B. *Trioza diospyri*, *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina* spp.;

- aus der Unterordnung der Heteroptera z.B. *Aelia* spp., *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Boisea* spp.,
 20 *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., z.B. *Cimex adjunctus*, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Cimex pilosellus*, *Collaria* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., z.B. *Euschistus heros*, *Euschistus servus*, *Euschistus tristigma*, *Euschistus variolarius*, *Eurydema* spp., *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptocoris varicornis*,
 25 *Leptoglossus occidentalis*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygocoris* spp., z.B. *Lygocoris*

- pabulinus*, *Lygus* spp., z.B. *Lygus elisus*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Macropes excavatus*, *Megacopta cribraria*, *Miridae*, *Monalonion atratum*, *Nezara* spp., z.B. *Nezara viridula*, *Nysius* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., z.B. *Piezodorus guildinii*, *Psallus* spp., *Pseudacysta persea*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp.,
 30 *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.;

aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Acromyrmex* spp., *Athalia* spp., z.B. *Athalia rosae*, *Atta* spp., *Camponotus* spp., *Dolichovespula* spp., *Diprion* spp., z.B. *Diprion similis*, *Hoplocampa* spp., z.B. *Hoplocampa cookei*, *Hoplocampa testudinea*, *Lasius* spp., *Linepithema (Iridomyrmex) humile*, *Monomorium pharaonis*, *Paratrechina* spp., *Paravespula* spp., *Plagiolepis* spp., *Sirex* spp., *Solenopsis*

invicta, *Tapinoma* spp., *Technomyrmex albipes*, *Urocerus* spp., *Vespa* spp., z.B. *Vespa crabro*, *Wasmannia auropunctata*, *Xeris* spp.;

aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*;

aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Coptotermes* spp., z.B. *Coptotermes formosanus*, *Cornitermes cumulans*, *Cryptotermes* spp., *Incisitermes* spp., *Kaloterme*s spp., *Microtermes obesi*, *Nasutitermes* spp.,
 5 *Odontotermes* spp., *Porotermes* spp., *Reticulitermes* spp., z.B. *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes hesperus*;

aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp., z.B. *Adoxophyes orana*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., z.B. *Agrotis segetum*, *Agrotis ipsilon*, *Alabama*
 10 spp., z.B. *Alabama argillacea*, *Amyelois transitella*, *Anarsia* spp., *Anticarsia* spp., z.B. *Anticarsia gemmatalis*, *Argyroplote* spp., *Autographa* spp., *Barathra brassicae*, *Blastodacna atra*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp., *Caloptilia theivora*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Carposina niponensis*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., z.B. *Chilo plejadellus*, *Chilo suppressalis*, *Choreutis pariana*, *Choristoneura* spp., *Chrysodeixis chalcites*, *Clysia*
 15 *ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cnaphalocrocis medinalis*, *Cnephasia* spp., *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Cydia* spp., z.B. *Cydia nigricana*, *Cydia pomonella*, *Dalaca noctuides*, *Diaphania* spp., *Diparopsis* spp., *Diatraea saccharalis*, *Earias* spp., *Ecdytolopha aurantium*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eldana saccharina*, *Ephestia* spp., z.B. *Ephestia elutella*, *Ephestia kuehniella*, *Epinotia* spp., *Epiphyas postvittana*, *Erannis* spp., *Erschoviella musculana*, *Etiella* spp., *Eudocima* spp.,
 20 *Eulia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., z.B. *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Gracillaria* spp., *Grapholitha* spp., z.B. *Grapholita molesta*, *Grapholita prunivora*, *Hedylepta* spp., *Helicoverpa* spp., z.B. *Helicoverpa armigera*, *Helicoverpa zea*, *Heliethis* spp., z.B. *Heliethis virescens*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Homocosoma* spp., *Homona* spp., *Hyponomeuta padella*, *Kakivoria flavofasciata*, *Lampides* spp., *Laphygma* spp., *Laspeyresia molesta*, *Leucinodes orbonalis*, *Leucoptera* spp., z.B. *Leucoptera coffeella*, *Lithocolletis* spp., z.B. *Lithocolletis blancardella*,
 25 *Lithophane antennata*, *Lobesia* spp., z.B. *Lobesia botrana*, *Loxagrotis*

albicosta, *Lymantria* spp., z.B. *Lymantria dispar*, *Lyonetia* spp., z.B. *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Maruca testulalis*, *Mamestra brassicae*, *Melanitis leda*, *Mocis* spp., *Monopis obviella*, *Mythimna separata*, *Nemapogon cloacellus*, *Nymphula* spp., *Oiketicus* spp., *Omphisa* spp., *Operophtera*
 30 spp., *Oria* spp., *Orthaga* spp., *Ostrinia* spp., z.B. *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Pectinophora* spp., z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Perileucoptera* spp., *Phthorimaea* spp., z.B. *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., z.B. *Phyllonorycter blancardella*, *Phyllonorycter crataegella*, *Pieris* spp., z.B. *Pieris rapae*, *Platynota stultana*, *Plodia interpunctella*, *Plusia* spp., *Plutella xylostella* (= *Plutella maculipennis*), *Prays* spp., *Prodenia* spp., *Protoparce* spp.,

- Pseudaletia spp., z.B. Pseudaletia unipuncta, Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., z.B. Schoenobius bipunctifer, Scirpophaga spp., z.B. Scirpophaga innotata, Scotia segetum, Sesamia spp., z.B. Sesamia inferens, Sparganothis spp., Spodoptera spp., z.B. Spodoptera eradiana, Spodoptera exigua, Spodoptera frugiperda, Spodoptera praefica, Stathmopoda spp., Stenoma spp., Stomopteryx subsecivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thaumetopoea spp., Thermesia gemmatilis, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix spp., Trichophaga tapetzella, Trichoplusia spp., z.B. Trichoplusia ni, Tryporyza incertulas, Tuta absoluta, Virachola spp.;
- aus der Ordnung der Orthoptera oder Saltatoria z.B. Acheta domesticus, Dichroplus spp., Gryllotalpa spp., z.B. Gryllotalpa gryllotalpa, Hieroglyphus spp., Locusta spp., z.B. Locusta migratoria, Melanoplus spp., z.B. Melanoplus devastator, Paratlanticus ussuriensis, Schistocerca gregaria;
- aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phylloxera vastatrix, Phthirus pubis, Trichodectes spp.;
- aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinotus spp., Liposcelis spp.;
- aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp., z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis;
- aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Chaetanaphothrips leeuweni, Drepanothrips reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., z.B. Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella schultzei, Frankliniella tritici, Frankliniella vaccinii, Frankliniella williamsi, Haplothrips spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Kakothrips spp., Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamomi, Thrips spp., z.B. Thrips palmi, Thrips tabaci;
- aus der Ordnung der Zygentoma (= Thysanura), z. B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus, Thermobia domestica;
- aus der Klasse der Symphyla z.B. Scutigera spp., z.B. Scutigera immaculata;
- Schädlinge aus dem Stamm der Mollusca, insbesondere aus der Klasse der Bivalvia, z.B. Dreissena spp.;
- sowie aus der Klasse der Gastropoda z.B. Arion spp., z.B. Arion ater rufus, Biomphalaria spp., Bulinus spp., Deroceras spp., z.B. Deroceras laeve, Galba spp., Lymnaea spp., Oncomelania spp., Pomacea spp., Succinea spp.;
- Tier- und Humanparasiten aus den Stämmen der Platyhelminthes und Nematoda, z.B. Aelurostrongylus spp., Amidostomum spp., Ancylostoma spp., z.B. Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Ancylostoma braziliensis, Angiostrongylus spp., Anisakis spp., Anoplocephala spp., Ascaris spp.,

- Ascaridia* spp., *Baylisascaris* spp., *Brugia* spp., z. B. *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp.,
Capillaria spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Crenosoma* spp., *Cyathostoma* spp.,
Dicrocoelium spp., *Dictyocaulus* spp., z. B. *Dictyocaulus filaria*, *Diphylobothrium* spp., z. B.
5 *Diphylobothrium latum*, *Dipylidium* spp., *Dirofilaria* spp., *Dracunculus* spp., z. B. *Dracunculus*
medinensis, *Echinococcus* spp., z.B. *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*,
Echinostoma spp., *Enterobius* spp., z.B. *Enterobius vermicularis*, *Eucoleus* spp., *Fasciola* spp.,
Fascioloides spp., *Fasciolopsis* spp., *Filaroides* spp., *Gongylonema* spp., *Gyrodactylus* spp., *Habronema*
spp., *Haemonchus* spp., *Heligmosomoides* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis* spp., z.B. *Hymenolepis*
nana, *Hyostrongylus* spp., *Litomosoides* spp., *Loa* spp., z.B. *Loa Loa*, *Metastrongylus* spp., *Metorchis*
10 *spp.*, *Mesocestoides* spp., *Moniezia* spp., *Muellerius* spp., *Necator* spp., *Nematodirus* spp.,
Nippostrongylus spp., *Oesophagostomum* spp., *Ollulanus* spp., *Onchocerca* spp, z.B. *Onchocerca*
volvulus, *Opisthorchis* spp., *Oslerus* spp., *Ostertagia* spp., *Oxyuris* spp., *Paracapillaria* spp., *Parafilaria*
spp., *Paragonimus* spp., *Paramphistomum* spp., *Paranoplocephala* spp., *Parascaris* spp., *Passalurus* spp.,
Protostrongylus spp., *Schistosoma* spp., *Setaria* spp., *Spirocerca* spp., *Stephanofilaria* spp., *Stephanurus*
15 *spp.*, *Strongyloides* spp., z.B. *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongylus* spp.,
Syngamus spp., *Taenia* spp., z.B. *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Teladorsagia* spp., *Thelazia* spp.,
Toxascaris spp., *Toxocara* spp., *Trichinella* spp., z.B. *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella*
britovi, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudospiralis*, *Trichobilharzia* spp., *Trichostrongylus* spp.,
Trichuris spp., z.B. *Trichuris trichuria*, *Uncinaria* spp., *Wuchereria* spp., z.B. *Wuchereria bancrofti*;
20 *Pflanzenschädlinge aus dem Stamm der Nematoda, d.h. pflanzenparasitäre Nematoden, insbesondere*
Aglenchus spp., z.B. *Aglenchus agricola*, *Anguina* spp., z.B. *Anguina tritici*, *Aphelenchoides* spp., z.B.
Aphelenchoides arachidis, *Aphelenchoides fragariae*, *Belonolaimus* spp., z.B. *Belonolaimus gracilis*,
Belonolaimus longicaudatus, *Belonolaimus nortoni*, *Bursaphelenchus* spp., z.B. *Bursaphelenchus*
cocophilus, *Bursaphelenchus eremus*, *Bursaphelenchus xylophilus*, *Cacopaurus* spp., z.B. *Cacopaurus*
25 *pestis*, *Criconemella* spp., z.B. *Criconemella curvata*, *Criconemella onoensis*, *Criconemella ornata*,
Criconemella rusium, *Criconemella xenoplax* (= *Mesocriconema xenoplax*), *Criconemoides* spp., z.B.
Criconemoides ferniae, *Criconemoides onoense*, *Criconemoides ornatum*, *Ditylenchus* spp., z.B.
Ditylenchus dipsaci, *Dolichodorus* spp., *Globodera* spp., z.B. *Globodera pallida*, *Globodera*
rostochiensis, *Helicotylenchus* spp., z.B. *Helicotylenchus dihystra*, *Hemicriconemoides* spp.,
30 *Hemicycliophora* spp., *Heterodera* spp., z.B. *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera*
schachtii, *Hoplolaimus* spp., *Longidorus* spp., z.B. *Longidorus africanus*, *Meloidogyne* spp., z.B.
Meloidogyne chitwoodi, *Meloidogyne fallax*, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloinema*
spp., *Nacobbus* spp., *Neotylenchus* spp., *Paralongidorus* spp., *Paraphelenchus* spp., *Paratrichodorus* spp.,
z.B. *Paratrichodorus minor*, *Pratylenchus* spp., z.B. *Pratylenchus penetrans*, *Pseudohalenchus* spp.,
35 *Psilenchus* spp., *Punctodera* spp., *Quinisulcius* spp., *Radopholus* spp., z.B. *Radopholus citrophilus*,
Radopholus similis, *Rotylenchulus* spp., *Rotylenchus* spp., *Scutellonema* spp., *Subanguina* spp.,

Trichodorus spp., z.B. Trichodorus obtusus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus spp., z.B. Tylenchorhynchus annulatus, Tylenchulus spp., z.B. Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp., z.B. Xiphinema index.

5 Weiterhin lässt sich aus dem Unterreich der Protozoa die Ordnung der Coccidia, z.B. Eimeria spp., bekämpfen.

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Mittel zur Verbesserung der Pflanzeigenschaften, als Mikrobizide oder Gametozide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika, Bakterizide, Virizide (einschließlich Mittel gegen Viroide) oder als Mittel gegen MLO (Mycoplasma-
10 like-organism) und RLO (Rickettsia-like-organism) verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Formulierungen und daraus bereitete Anwendungsformen als Schädlingsbekämpfungsmittel wie z. B. Drench-, Drip- und Spritzbrühen, umfassend mindestens
15 eine Verbindung der Formel (I). Gegebenenfalls enthalten die Anwendungsformen weitere Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder die Wirkung verbessernde Adjuvantien wie Penetrationsförderer, z. B. vegetative Öle wie beispielsweise Rapsöl, Sonnenblumenöl, Mineralöle wie beispielsweise Paraffinöle, Alkylester vegetativer Fettsäuren wie beispielsweise Rapsöl- oder Sojaölmethylester oder Alkanol-alkoxylate und/oder Spreitmittel wie beispielsweise Alkylsiloxane
20 und/oder Salze z.B. organische oder anorganische Ammonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Ammoniumsulfat oder Diammonium-hydrogenphosphat und/oder die Retention fördernde Mittel wie z. B. Dioctylsulfosuccinat oder Hydroxypropyl-guar Polymere und/oder Humectants wie z.B. Glycerin und/oder Dünger wie beispielsweise Ammonium-, Kalium- oder Phosphor-enthaltende Dünger.

25 Übliche Formulierungen sind beispielsweise wasserlösliche Flüssigkeiten (SL), Emulsionskonzentrate (EC), Emulsionen in Wasser (EW), Suspensionskonzentrate (SC, SE, FS, OD), in Wasser dispergierbare Granulate (WG), Granulate (GR) und Kapselkonzentrate (CS); diese und weitere mögliche Formuliertypen sind beispielsweise durch Crop Life International und in Pesticide Specifications, Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides, FAO Plant Production
30 and Protection Papers – 173, prepared by the FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications, 2004, ISBN: 9251048576 beschrieben. Gegebenenfalls enthalten die Formulierungen neben einem oder mehreren Verbindungen der Formel (I) weitere agrochemische Wirkstoffe.

Vorzugsweise handelt es sich um Formulierungen oder Anwendungsformen, welche Hilfsstoffe wie beispielsweise Streckmittel, Lösemittel, Spontanitätsförderer, Trägerstoffe, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Frostschutzmittel, Biozide, Verdicker und/oder weitere Hilfsstoffe wie beispielsweise Adjuvantien enthalten. Ein Adjuvant in diesem Kontext ist eine Komponente, die die biologische Wirkung der Formulierung verbessert, ohne dass die Komponente selbst eine biologische Wirkung hat. Beispiele für Adjuvantien sind Mittel, die die Retention, das Spreitverhalten, das Anhaften an der Blattoberfläche oder die Penetration fördern.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) mit Hilfsstoffen wie beispielsweise Streckmitteln, Lösemitteln und/oder festen Trägerstoffen und/oder weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise oberflächenaktive Stoffe. Die Herstellung der Formulierungen erfolgt entweder in geeigneten Anlagen oder auch vor oder während der Anwendung.

Als Hilfsstoffe können solche Stoffe Verwendung finden, die geeignet sind, der Formulierung der Verbindungen der Formel (I) oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen (wie z.B. gebrauchsfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln wie Spritzbrühen oder Saatgutbeizen)

besondere Eigenschaften, wie bestimmte physikalische, technische und/oder biologische Eigenschaften zu verleihen.

Als Streckmittel eignen sich z.B. Wasser, polare und unpolare organische chemische Flüssigkeiten z.B. aus den Klassen der aromatischen und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe (wie Paraffine, Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline, Chlorbenzole), der Alkohole und Polyole (die ggf. auch substituiert, verethert und/oder verestert sein können), der Ketone (wie Aceton, Cyclohexanon), Ester (auch Fette und Öle) und (Poly-)Ether, der einfachen und substituierten Amine, Amide, Lactame (wie N-Alkylpyrrolidone) und Lactone, der Sulfone und Sulfoxide (wie Dimethylsulfoxid).

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösemittel als Hilfslösemittel verwendet werden. Als flüssige Lösemittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser.

Grundsätzlich können alle geeigneten Lösemittel verwendet werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte

aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chlorbenzol, Chlorethylen, oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan, Paraffine, Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösemittel wie Dimethylsulfoxid sowie Wasser.

Grundsätzlich können alle geeigneten Trägerstoffe eingesetzt werden. Als Trägerstoffe kommen insbesondere infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehl, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse und /oder feste Düngemittel. Mischungen solcher Trägerstoffe können ebenfalls verwendet werden. Als 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, Papier, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel.

Auch verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Lösemittel können eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich solche Streckmittel oder Trägerstoffe, welche bei normaler Temperatur und unter

Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Beispiele für Emulgier- und/oder Schaum erzeugende Mittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel mit ionischen oder nicht-ionischen Eigenschaften oder Mischungen dieser oberflächenaktiven Stoffe sind Salze von Polyacrylsäure, Salze von Lignosulphonsäure, Salze von Phenolsulphonsäure oder Naphthalinsulphonsäure, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, mit substituierten Phenolen (vorzugsweise Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von Sulphobernsteinsäureestern, Taurinderivate (vorzugsweise Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyethoxylierten Alkoholen oder Phenole, Fettsäureester von Polyolen und Derivate der Verbindungen enthaltend Sulphate, Sulphonate und Phosphate, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, Eiweißhydrolysate, Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. Die Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz ist vorteilhaft, wenn eine der Verbindungen der Formel (I) und/oder einer der inerten Trägerstoffe nicht in Wasser löslich ist und wenn die Anwendung in Wasser erfolgt.

Als weitere Hilfsstoffe können in den Formulierungen und den daraus abgeleiteten Anwendungsformen Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Nähr- und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink vorhanden sein.

Weiterhin enthalten sein können Stabilisatoren wie Kältestabilisatoren, Konservierungsmittel, Oxidationsschutzmittel, Lichtschutzmittel oder andere die chemische und / oder physikalische Stabilität verbessernde Mittel. Weiterhin enthalten sein können schaum erzeugende Mittel oder Entschäumer.

5 Ferner können die Formulierungen und daraus abgeleiteten Anwendungsformen als zusätzliche Hilfsstoffe auch Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere enthalten wie Gummiarabikum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie natürliche Phospholipide wie Kephaleine und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Hilfsstoffe können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Gegebenenfalls können noch weitere Hilfsstoffe in den Formulierungen und den daraus abgeleiteten Anwendungsformen enthalten sein. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Duftstoffe, schützende Kolloide, Bindemittel, Klebstoffe, Verdicker, thixotrope Stoffe, Penetrationsförderer, Retentionsförderer, Stabilisatoren, Sequestermittel, Komplexbildner, Humectans, Spreitmittel. Im Allgemeinen können die Verbindungen der Formel (I) mit jedem festen oder flüssigen Zusatzstoff, welches für Formulierungszwecke gewöhnlich verwendet wird, kombiniert werden.

15 Als Retentionsförderer kommen alle diejenigen Substanzen in Betracht, die die dynamische Oberflächenspannung verringern wie beispielsweise Dioctylsulfosuccinat oder die die Visko-Elastizität erhöhen wie beispielsweise Hydroxypropyl-guar Polymere.

Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Penetrationsförderer werden in diesem Zusammenhang dadurch definiert, dass sie aus der (in der Regel wässrigen) Applikationsbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula der Pflanze eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) der Wirkstoffe in der Kutikula erhöhen können. Die in der Literatur (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) beschriebene Methode kann zur Bestimmung dieser Eigenschaft eingesetzt werden. Beispielfhaft werden genannt 25 Alkoholalkoxylate wie beispielsweise Kokosfettethoxylat (10) oder Isotridecylethoxylat (12), Fettsäureester wie beispielsweise Rapsöl- oder Sojaölmethylester, Fettamine Alkoxylate wie beispielsweise Tallowamine-ethoxylat (15) oder Ammonium- und/oder Phosphonium-Salze wie beispielsweise Ammoniumsulfat oder Diammonium-hydrogenphosphat.

Die Formulierungen enthalten bevorzugt zwischen 0,00000001 und 98 Gew.-% der Verbindung der Formel (I), besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 95 Gew.-% der Verbindung der Formel (I), ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 90 Gew.-% der Verbindung der Formel (I), bezogen auf das Gewicht der Formulierung.

Der Gehalt an der Verbindung der Formel (I) in den aus den Formulierungen bereiteten Anwendungsformen (insbesondere Schädlingsbekämpfungsmittel) kann in weiten Bereichen variieren. Die Konzentration der Verbindung der Formel (I) in den Anwendungsformen kann üblicherweise zwischen 0,00000001 und 95 Gew.-% der Verbindung der Formel (I), vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Anwendungsform, liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Mischungen

Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Mischung mit einem oder mehreren geeigneten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Molluskiziden, Nematiziden, Insektiziden, Mikrobiologika, Nützlingen, Herbizide, Düngemitteln, Vogelrepellentien, Phytotonics, Sterilantien, Safenern, Semiochemicals und/oder Pflanzenwachstumsregulatoren verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern, die Wirkdauer zu verlängern, die Wirkgeschwindigkeit zu steigern, Repellenz zu verhindern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. Desweiteren können solche Wirkstoffkombinationen das Pflanzenwachstum und/oder die Toleranz gegenüber abiotischen Faktoren wie z. B. hohen oder niedrigen Temperaturen, gegen Trockenheit oder gegen erhöhten Wasser- bzw. Bodensalzgehalt verbessern. Auch lässt sich das Blüh- und Fruchtverhalten verbessern,

die Keimfähigkeit und Bewurzelung optimieren, die Ernte erleichtern und Ernteerträge steigern, die Reife beeinflussen, die Qualität und/oder den Ernährungswert der Ernteprodukte steigern, die Lagerfähigkeit verlängern und/oder die Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte verbessern.

Weiterhin können die Verbindungen der Formel (I) in Mischung mit weiteren Wirkstoffen oder Semiochemicals, wie Lockstoffen und/oder Vogelrepellentien und/oder Pflanzenaktivatoren und/oder Wachstumsregulatoren und/oder Düngemitteln vorliegen. Gleichfalls können die Verbindungen der Formel (I) in Mischungen mit Mitteln zur Verbesserung der Pflanzeigenschaften wie zum Beispiel Wuchs, Ertrag und Qualität des Erntegutes eingesetzt werden.

In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform liegen die Verbindungen der Formel (I) in Formulierungen bzw. in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit weiteren Verbindungen vor, vorzugsweise solchen wie nachstehend beschrieben.

Wenn eine der im Folgenden genannten Verbindungen in verschiedenen tautomeren Formen vorkommen kann sind auch diese Formen mit umfasst, auch wenn sie sie nicht in jedem Fall explizit genannt wurden.

Insektizide / Akarizide / Nematizide

Die hier mit ihrem „common name“ genannten Wirkstoffe sind bekannt und beispielsweise im Pestizidhandbuch („The Pesticide Manual“ 16th Ed., British Crop Protection Council 2012) beschrieben oder im Internet recherchierbar (z.B. <http://www.alanwood.net/pesticides>).

- 5 (1) Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren, wie beispielsweise Carbamate, z.B. Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC und Xylylcarb oder organophosphate, z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Cadusafos, 10 Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Coumaphos, Cyanophos, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenthion, Fosthiazate, Heptenophos, Imicyafos, Isufenphos, Isopropyl O-(methoxyaminothio-phosphoryl) salicylat, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, 15 Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Sulfotep, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon und Vamidothion.

- (2) GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten, wie beispielsweise Cyclodien-organochlorine, z.B. 20 Chlordane und Endosulfan oder Phenylpyrazole (Fiprole), z.B. Ethiprole und Fipronil.

- (3) Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker, wie beispielsweise Pyrethroide, z.B. Acrinathrin, Allethrin, d-cis-trans Allethrin, d-trans Allethrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin S-cyclopentenyl Isomer, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, beta-Cyfluthrin, Cyhalothrin, lambda-Cyhalothrin, gamma-Cyhalothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta- 25 Cypermethrin, theta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Cyphenothrin [(1R)-trans-Isomere], Deltamethrin, Empenthrin [(EZ)-(1R)-Isomere), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, tau-Fluvalinate, Halfenprox, Imiprothrin, Kadethrin, Momfluorothrin, Permethrin, Phenothrin [(1R)-trans-Isomer), Prallethrin, Pyrethrine (pyrethrum), Resmethrin, Silafluofen, Tefluthrin, Tetramethrin, Tetramethrin [(1R)- Isomere)], Tralomethrin und Transfluthrin 30 oder DDT oder Methoxychlor.

- (4) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor (nAChR) Agonisten, wie beispielsweise Neonikotinoide, z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid und Thiamethoxam oder Nikotin oder Sulfoxaflor oder Flupyradifurone.

- 30 -

- (5) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor (nAChR) allosterische Aktivatoren, wie beispielsweise Spinosine, z.B. Spinetoram und Spinosad.
- (6) Chlorid-Kanal-Aktivatoren, wie beispielsweise Avermectine/Milbemycine, z.B. Abamectin, Emamectin-benzoat, Lepimectin und Milbemectin.
- 5 (7) Juvenilhormon-Imitatoren, wie beispielsweise Juvenilhormon-Analoga, z.B. Hydroprene, Kinoprene und Methoprene oder Fenoxycarb oder Pyriproxyfen.
- (8) Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen, wie beispielsweise Alkylhalide, z.B. Methylbromid und andere Alkylhalide; oder Chloropicrin oder Sulfurylfluorid oder Borax oder Brechweinstein.
- 10 (9) Selektive Fraßhemmer, z.B. Pymetrozine oder Flonicamid.
- (10) Milbenwachstumsinhibitoren, z.B. Clofentezine, Hexythiazox und Diflovidazin oder Etoxazole.
- (11) Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran, z.B. *Bacillus thuringiensis* Subspezies israelensis, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* Subspezies aizawai, *Bacillus thuringiensis* Subspezies kurstaki, *Bacillus thuringiensis* Subspezies tenebrionis und BT Pflanzenproteine: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.
- 15 (12) Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren, wie beispielsweise Diafenthiuron oder Organozinnverbindungen, z.B. Azocyclotin, Cyhexatin und Fenbutatin-oxid oder Propargite oder Tetradifon.
- (13) Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten, wie beispielsweise Chlorfenapyr, DNOC und Sulfluramid.
- 20 (14) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor-Antagonisten, wie beispielsweise Bensultap, Cartap-hydrochlorid, Thiocyclam und Thiosultap-Natrium.
- (15) Inhibitoren der Chitinbiosynthese, Typ 0, wie beispielsweise Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Teflubenzuron und Triflumuron.
- 25 (16) Inhibitoren der Chitinbiosynthese, Typ 1, wie beispielsweise Buprofezin.
- (17) Häutungshemmer (insbesondere bei Dipteren, d.h. Zweiflüglern), wie beispielsweise Cyromazine.

- (18) Ecdyson-Rezeptor Agonisten, wie beispielsweise Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide und Tebufenozide.
- (19) Oktopaminerge Agonisten, wie beispielsweise Amitraz.
- (20) Komplex-III-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Hydramethylnon oder Acequinocyl oder Fluacrypyrim.
- (21) Komplex-I-Elektronentransportinhibitoren, beispielsweise METI-Akarizide, z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad und Tolfenpyrad oder Rotenone (Derris).
- (22) Spannungsabhängige Natriumkanal-Blocker, z.B. Indoxacarb oder Metaflumizone.
- (23) Inhibitoren der Acetyl-CoA-Carboxylase, wie beispielsweise Tetron- und Tetramsäurederivate, z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen und Spirotetramat.
- (24) Komplex-IV-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Phosphine, z.B. Aluminiumphosphid, Calciumphosphid, Phosphin und Zinkphosphid oder Cyanid.
- (25) Komplex-II-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Cyenopyrafen und Cyflumetofen.
- (28) Ryanodinrezeptor-Effektoren, wie beispielsweise Diamide, z.B. Chlorantraniliprole, Cyantraniliprole und Flubendiamide.
- Weitere Wirkstoffe mit unbekanntem oder nicht eindeutigem Wirkmechanismus, wie beispielsweise Afidopyropen, Afoxolaner, Azadirachtin, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Broflanilide, Bromopropylate, Chinomethionat, Cryolite, Cyclaniliprole, Cycloxaprid, Cyhalodiamide, Dicloromezotiaz, Dicofof, Diflovidazin, Flometoquin, Fluazaindolizine, Fluensulfone, Flufenerim, Flufenoxystrobin, Flufiprole, Fluhexafon, Fluopyram, Fluralaner, Fluxametamide, Fufenozide, Guadipyr, Heptafluthrin, Imidaclothiz, Iprodione, Lotilaner, Meperfluthrin, Paichongding, Pyflubumide, Pyridalyl, Pyrifluquinazon, Pyriminostrobin, Sarolaner, Tetramethylfluthrin, Tetraniliprole, Tetrachlorantraniliprole, Tioxazafen, Thiofluoximate, Triflumezopyrim und Iodmethan; desweiteren Präparate auf Basis von Bacillus firmus (I-1582, BioNeem, Votivo), sowie folgende bekannte wirksame Verbindungen:
- 1-{2-Fluor-4-methyl-5-[(2,2,2-trifluorethyl)sulfinyl]phenyl}-3-(trifluormethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-amin (bekannt aus WO2006/043635), {1'-[(2E)-3-(4-Chlorphenyl)prop-2-en-1-yl]-5-fluorspiro[indol-3,4'-piperidin]-1(2H)-yl}(2-chlorpyridin-4-yl)methanon (bekannt aus WO2003/106457), 2-Chlor-N-[2-{1-[(2E)-3-(4-chlorphenyl)prop-2-en-1-yl]piperidin-4-yl}-4-(trifluormethyl)phenyl]isonicotinamid (bekannt aus WO2006/003494), 3-(2,5-Dimethylphenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-2-on (bekannt aus WO2009/049851), 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ethylcarbonat (bekannt aus

- WO2009/049851), 4-(But-2-in-1-yloxy)-6-(3,5-dimethylpiperidin-1-yl)-5-fluorpyrimidin (bekannt aus WO2004/099160), 4-(But-2-in-1-yloxy)-6-(3-chlorphenyl)pyrimidin (bekannt aus WO2003/076415), PF1364 (CAS-Reg.No. 1204776-60-2), Methyl-2-[2-({[3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl}amino)-5-chlor-3-methylbenzoyl]-2-methylhydrazincarboxylat (bekannt aus
- 5 WO2005/085216), Methyl-2-[2-({[3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl}amino)-5-cyan-3-methylbenzoyl]-2-ethylhydrazincarboxylat (bekannt aus WO2005/085216), Methyl-2-[2-({[3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl}amino)-5-cyan-3-methylbenzoyl]-2-methylhydrazincarboxylat (bekannt aus WO2005/085216), Methyl-2-[3,5-dibrom-2-({[3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl}amino)benzoyl]-2-ethylhydrazincarboxylat (bekannt aus
- 10 WO2005/085216), N-[2-(5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-chlor-6-methylphenyl]-3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-carboxamid (bekannt aus CN102057925), 4-[5-(3,5-Dichlorphenyl)-5-(trifluormethyl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-2-methyl-N-(1-oxidothietan-3-yl)benzamid (bekannt aus WO2009/080250), N-[(2E)-1-[(6-Chlorpyridin-3-yl)methyl]pyridin-2(1H)-yliden]-2,2,2-trifluoracetamid (bekannt aus WO2012/029672), 1-[(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)methyl]-4-oxo-3-phenyl-
- 15 4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-1-ium-2-olat (bekannt aus WO2009/099929), 1-[(6-Chlorpyridin-3-yl)methyl]-4-oxo-3-phenyl-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-1-ium-2-olat (bekannt aus WO2009/099929), 4-(3-{2,6-Dichlor-4-[(3,3-dichlorprop-2-en-1-yl)oxy]phenoxy}propoxy)-2-methoxy-6-(trifluormethyl)pyrimidin (bekannt aus CN101337940), N-[2-(tert-Butylcarbonyl)-4-chlor-6-methylphenyl]-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-3-(fluormethoxy)-1H-pyrazol-5-carboxamid (bekannt aus
- 20 WO2008/134969, Butyl-[2-(2,4-dichlorphenyl)-3-oxo-4-oxaspiro[4.5]dec-1-en-1-yl]-carbonat (bekannt aus CN 102060818), 3E)-3-[1-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl]-2-pyridyliden]-1,1,1-trifluor-propan-2-on (bekannt aus WO2013/144213, N-(Methylsulfonyl)-6-[2-(pyridin-3-yl)-1,3-thiazol-5-yl]pyridin-2-carboxamid (bekannt aus WO2012/000896), N-[3-(Benzylcarbonyl)-4-chlorphenyl]-1-methyl-3-(pentafluorethyl)-4-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-5-carboxamid (bekannt aus WO2010/051926), 5-Brom-
- 25 4-chlor-N-[4-chlor-2-methyl-6-(methylcarbonyl)phenyl]-2-(3-chlor-2-pyridyl)pyrazole-3-carboxamid (bekannt aus CN103232431).

Fungizide

Die hier mit ihrem "common name" spezifizierten Wirkstoffe sind bekannt, beispielsweise beschrieben im "Pesticide Manual" oder im Internet (beispielsweise: <http://www.alanwood.net/pesticides>).

- 30 Alle aufgeführten fungiziden Mischpartner der Klassen (1) bis (15) können optional Salze mit entsprechenden Basen oder Säuren bilden, sofern geeignete funktionelle Gruppen vorliegen. Außerdem sind für die aufgeführten fungiziden Mischpartner der Klassen (1) bis (15) auch tautomere Formen eingeschlossen, sofern Tautomerie möglich ist.

- 1) Inhibitoren der Ergosterolbiosynthese, zum Beispiel (1.01) Aldimorph, (1.02) Azaconazol, (1.03) Bitertanol, (1.04) Bromuconazol, (1.05) Cyproconazol, (1.06) Diclobutrazol, (1.07) Difenconazol, (1.08) Diniconazol, (1.09) Diniconazol-M, (1.10) Dodemorph, (1.11) Dodemorphacetat, (1.12) Epoxiconazol, (1.13) Etaconazol, (1.14) Fenarimol, (1.15) Fenbuconazol, (1.16) Fenhexamid, (1.17) Fenpropidin, (1.18) Fenpropimorph, (1.19) Fluquinconazol, (1.20) Flurprimidol, (1.21) Flusilazol, (1.22) Flutriafol, (1.23) Furconazol, (1.24) Furconazol-cis, (1.25) Hexaconazol, (1.26) Imazalil, (1.27) Imazalilsulfat, (1.28) Imibenconazol, (1.29) Ipconazol, (1.30) Metconazol, (1.31) Myclobutanil, (1.32) Naftifin, (1.33) Nuarimol, (1.34) Oxpoconazol, (1.35) Paclobutrazol, (1.36) Pefurazoat, (1.37) Penconazol, (1.38) Piperalin, (1.39) Prochloraz, (1.40) Propiconazol, (1.41) Prothioconazol, (1.42) Pyributicarb, (1.43) Pyrifenox, (1.44) Quinconazol, (1.45) Simeconazol, (1.46) Spiroxamin, (1.47) Tebuconazol, (1.48) Terbinafin, (1.49) Tetraconazol, (1.50) Triadimefon, (1.51) Triadimenol, (1.52) Tridemorph, (1.53) Triflumizol, (1.54) Triforin, (1.55) Triticonazol, (1.56) Uniconazol, (1.57) Uniconazol-p, (1.58) Viniconazol, (1.59) Voriconazol, (1.60) 1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, (1.61) 1-(2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carbonsäuremethylester, (1.62) N'-{5-(Difluormethyl)-2-methyl-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}-N-ethyl-N-methylimidiformamid, (1.63) N-Ethyl-N-methyl-N'-{2-methyl-5-(trifluormethyl)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}imidiformamid, (1.64) O-[1-(4-Methoxyphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-yl]-1H-imidazol-1-carbothioat, (1.65) Pyrisoxazol, (1.66) 2-{{[3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.67) 1-{{[3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-ylthiocyanat, (1.68) 5-(Allylsulfanyl)-1-{{[3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.69) 2-[1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.70) 2-{{[rel(2R,3S)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.71) 2-{{[rel(2R,3R)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)-oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.72) 1-{{[rel(2R,3S)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-ylthiocyanat, (1.73) 1-{{[rel(2R,3R)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-ylthiocyanat, (1.74) 5-(Allylsulfanyl)-1-{{[rel(2R,3S)-3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.75) 5-(Allylsulfanyl)-1-{{[rel(2R,3R)-3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.76) 2-[(2S,4S,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.77) 2-[(2R,4S,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.78) 2-[(2R,4R,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.79) 2-[(2S,4R,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.80) 2-[(2S,4S,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.81) 2-[(2R,4S,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.82) 2-[(2R,4R,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-

- trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.83) 2-[(2S,4R,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.84) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.85) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.86) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pentan-2-ol, (1.87) 2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.88) 2-[2-Chlor-4-(2,4-dichlorphenoxy)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.89) (2R)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1R)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.90) (2R)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1S)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.91) (2S)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1S)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.92) (2S)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1R)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.93) (1S,2R,5R)-5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chloromethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol, (1.94) (1R,2S,5S)-5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chloromethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol, (1.95) 5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chloromethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol.
- 2) Inhibitoren der Atmungskette am Komplex I oder II, zum Beispiel (2.01) Bixafen, (2.02) Boscalid, (2.03) Carboxin, (2.04) Diflumetorim, (2.05) Fenfuram, (2.06) Fluopyram, (2.07) Flutolanil, (2.08) Fluxapyroxad, (2.09) Furametpyr, (2.10) Furmecyclox, (2.11) Isopyrazam (Mischung von syn-epimerem Racemat 1RS,4SR,9RS und anti-epimerem Racemat 1RS,4SR,9SR), (2.12) Isopyrazam (anti-epimeres Racemat 1RS,4SR,9SR), (2.13) Isopyrazam (anti-epimeres Enantiomer 1R,4S,9S), (2.14) Isopyrazam (anti-epimeres Enantiomer 1S,4R,9R), (2.15) Isopyrazam (syn-epimeres Racemat 1RS,4SR,9RS), (2.16) Isopyrazam (syn-epimeres Enantiomer 1R,4S,9R), (2.17) Isopyrazam (syn-epimeres Enantiomer 1S,4R,9S), (2.18) Mepronil, (2.19) Oxycarboxin, (2.20) Penflufen, (2.21) Penthiopyrad, (2.22) Sedaxan, (2.23) Thifluzamid, (2.24) 1-Methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.25) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.26) 3-(Difluormethyl)-N-[4-fluor-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)phenyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.27) N-[1-(2,4-Dichlorphenyl)-1-methoxypropan-2-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.28) 5,8-Difluor-N-[2-(2-fluor-4-{[4-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]oxy}phenyl)ethyl]chinazolin-4-amin, (2.29) Benzovindiflupyr, (2.30) N-[(1S,4R)-9-(Dichlormethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-5-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.31) N-[(1R,4S)-9-(Dichlormethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin-5-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.32) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.33) 1,3,5-Trimethyl-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.34) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.35) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-

- carboxamid, (2.36) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.37) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.38) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.39) 1,3,5-Trimethyl-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.40) 1,3,5-Trimethyl-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.41) Benodanil, (2.42) 2-Chlor-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)pyridin-3-carboxamid, (2.43) Isofetamid, (2.44) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-N-[2'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.45) N-(4'-Chlorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.46) N-(2',4'-Dichlorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.47) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[4'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.48) N-(2',5'-Difluorbiphenyl-2-yl)-1-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.49) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[4'-(prop-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.50) 5-Fluor-1,3-dimethyl-N-[4'-(prop-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.51) 2-Chlor-N-[4'-(prop-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]nicotinamid, (2.52) 3-(Difluormethyl)-N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.53) N-[4'-(3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.54) 3-(Difluormethyl)-N-(4'-ethinylbiphenyl-2-yl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.55) N-(4'-Ethinylbiphenyl-2-yl)-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.56) 2-Chlor-N-(4'-ethinylbiphenyl-2-yl)nicotinamid, (2.57) 2-Chlor-N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]nicotinamid, (2.58) 4-(Difluormethyl)-2-methyl-N-[4'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1,3-thiazol-5-carboxamid, (2.59) 5-Fluor-N-[4'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.60) 2-Chlor-N-[4'-(3-hydroxy-3-methylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]nicotinamid, (2.61) 3-(Difluormethyl)-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.62) 5-Fluor-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.63) 2-Chlor-N-[4'-(3-methoxy-3-methylbut-1-in-1-yl)biphenyl-2-yl]nicotinamid, (2.64) 1,3-Dimethyl-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.65) 1,3-Dimethyl-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.66) 1,3-Dimethyl-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.67) 3-(Difluormethyl)-N-methoxy-1-methyl-N-[1-(2,4,6-trichlorophenyl)propan-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.68) 3-(Difluormethyl)-N-(7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.69) 3-(Difluormethyl)-N-[(3R)-7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.70) 3-(Difluormethyl)-N-[(3S)-7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid.
- 3) Inhibitoren der Atmungskette am Komplex III, zum Beispiel (3.01) Ametocetradin, (3.02) Amisulbrom, (3.03) Azoxystrobin, (3.04) Cyazofamid, (3.05) Coumethoxystrobin, (3.06)

Coumoxystrobin, (3.07) Dimoxystrobin, (3.08) Enoxastrobin, (3.09) Famoxadon, (3.10) Fenamidon, (3.11) Flufenoxystrobin, (3.12) Fluoxastrobin, (3.13) Kresoxim-methyl, (3.14) Metominostrobin, (3.15) Orysastrobin, (3.16) Picoxystrobin, (3.17) Pyraclostrobin, (3.18) Pyrametostrobin, (3.19) Pyraoxystrobin, (3.20) Pyribencarb, (3.21) Triclopyricarb, (3.22) Trifloxystrobin, (3.23) (2E)-2-(2-{{[6-(3-Chlor-2-methylphenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}phenyl}-2-(methoxyimino)-N-methyl-acetamid, (3.24) (2E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-(2-{{[(1E)-1-[3-(trifluormethyl)phenyl]ethyliden}amino]oxy}methyl}phenyl)acetamid, (3.25) (2E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-{2-[(E)-({1-[3-(trifluormethyl)phenyl]ethoxy}imino)methyl]phenyl}acetamid, (3.26) (2E)-2-{2-[(1E)-1-(3-{{(E)-1-Fluor-2-phenylvinyl]oxy}phenyl}ethyliden]amino}oxy)methyl]phenyl}-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid, (3.27) Fenaminostrobin, (3.28) 5-Methoxy-2-methyl-4-(2-{{[(1E)-1-[3-(trifluormethyl)phenyl]ethyliden}amino]oxy}methyl}phenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, (3.29) (2E)-2-{2-[(Cyclopropyl[(4-methoxyphenyl)imino]methyl)sulfanyl]methyl}phenyl}-3-methoxyacrylsäuremethylester, (3.30) N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formamido-2-hydroxybenzamid, (3.31) 2-{2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]phenyl}-2-methoxy-N-methylacetamid, (3.32) 2-{2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]phenyl}-2-methoxy-N-methylacetamid, (3.33) (2E,3Z)-5-{{[1-(4-Chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxy}-2-(methoxyimino)-N,3-dimethylpent-3-enamid.

4) Inhibitoren der Mitose und Zellteilung, zum Beispiel (4.01) Benomyl, (4.02) Carbendazim, (4.03) Chlorfenazol, (4.04) Diethofencarb, (4.05) Ethaboxam, (4.06) Fluopicolid, (4.07) Fuberidazol, (4.08)

Pencycuron, (4.09) Thiabendazol, (4.10) Thiophanat-methyl, (4.11) Thiophanat, (4.12) Zoxamid, (4.13) 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, (4.14) 3-Chlor-5-(6-chlorpyridin-3-yl)-6-methyl-4-(2,4,6-trifluorphenyl)pyridazin.

5) Verbindungen, die dazu fähig sind, an mehreren Stellen anzugreifen („Multisite Action“), zum Beispiel (5.01) Bordeaux-Mischung, (5.02) Captafol, (5.03) Captan, (5.04) Chlorothalonil, (5.05) Kupferhydroxid, (5.06) Kupferaphthenat, (5.07) Kupferoxid, (5.08) Kupferoxychlorid, (5.09) Kupfer(2+)-sulfat, (5.10) Dichlofluanid, (5.11) Dithianon, (5.12) Dodin, (5.13) Dodin freie Base, (5.14) Ferbam, (5.15) Fluorofolpet, (5.16) Folpet, (5.17) Guazatin, (5.18) Guazatinacetat, (5.19) Iminoctadin, (5.20) Iminoctadinalbesilat, (5.21) Iminoctadintriacetat, (5.22) Mancopper, (5.23) Mancozeb, (5.24) Maneb, (5.25) Metiram, (5.26) Metiram-Zink, (5.27) Oxin-Kupfer, (5.28) Propamidin, (5.29) Propineb, (5.30) Schwefel und Schwefelzubereitungen einschließlich Calciumpolysulfid, (5.31) Thiram, (5.32) Tolyfluanid, (5.33) Zineb, (5.34) Ziram, (5.35) Anilazin.

6) Verbindungen, die dazu fähig sind, eine Abwehrreaktion des Wirtes zu induzieren, zum Beispiel (6.01) Acibenzolar-S-methyl, (6.02) Isotianil, (6.03) Probenazol, (6.04) Tiadinil, (6.05) Laminarin.

7) Inhibitoren der Aminosäure- und/oder Proteinbiosynthese, zum Beispiel (7.01) Andoprim, (7.02) Blasticidin-S, (7.03) Cyprodinil, (7.04) Kasugamycin, (7.05) Kasugamycinhydrochlorid-hydrat, (7.06)

- Mepanipyrim, (7.07) Pyrimethanil, (7.08) 3-(5-Fluor-3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin, (7.09) Oxytetracyclin, (7.10) Streptomycin.
- 8) Inhibitoren der ATP-Produktion, zum Beispiel (8.01) Fentinacetat, (8.02) Fentinchlorid, (8.03) Fentinhydroxid, (8.04) Silthiofam.
- 5 9) Inhibitoren der Zellwandsynthese, zum Beispiel (9.01) Benthiavalicarb, (9.02) Dimethomorph, (9.03) Flumorph, (9.04) Iprovalicarb, (9.05) Mandipropamid, (9.06) Polyoxine, (9.07) Polyoxorim, (9.08) Validamycin A, (9.09) Valifenalat, (9.10) Polyoxin B, (9.11) (2E)-3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(2-chlorpyridin-4-yl)-1-(morpholin-4-yl)prop-2-en-1-on, (9.12) (2Z)-3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(2-chlorpyridin-4-yl)-1-(morpholin-4-yl)prop-2-en-1-on.
- 10 10) Inhibitoren der Lipid- und Membransynthese, zum Beispiel (10.01) Biphenyl, (10.02) Chloroneb, (10.03) Dicloran, (10.04) Edifenphos, (10.05) Etridiazol, (10.06) Iodocarb, (10.07) Iprobenfos, (10.08) Isoprothiolan, (10.09) Propamocarb, (10.10) Propamocarbhydrochlorid, (10.11) Prothiocarb, (10.12) Pyrazophos, (10.13) Quintozen, (10.14) Tecnazen, (10.15) Tolclofos-methyl.
- 11) Inhibitoren der Melaninbiosynthese, zum Beispiel (11.01) Carpropamid, (11.02) Diclocymet,
15 (11.03) Fenoxanil, (11.04) Phthalid, (11.05) Pyroquilon, (11.06) Tricyclazol, (11.07) 2,2,2-Trifluorethyl {3-methyl-1-[(4-methylbenzoyl)amino]butan-2-yl}carbamat.
- 12) Inhibitoren der Nukleinsäuresynthese, zum Beispiel (12.01) Benalaxyl, (12.02) Benalaxyl-M (Kiralaxyl), (12.03) Bupirimat, (12.04) Clozylacon, (12.05) Dimethirimol, (12.06) Ethirimol, (12.07) Furalaxyl, (12.08) Hymexazol, (12.09) Metalaxyl, (12.10) Metalaxyl-M (Mefenoxam), (12.11) Ofurace,
20 (12.12) Oxadixyl, (12.13) Oxolinsäure, (12.14) Oethilanon.
- 13) Inhibitoren der Signalvermittlung, zum Beispiel (13.01) Chlozolinat, (13.02) Fenpiclonil, (13.03) Fludioxonil, (13.04) Iprodion, (13.05) Procymidon, (13.06) Quinoxifen, (13.07) Vinclozolin, (13.08) Proquinazid.
- 14) Verbindungen, die als Entkoppler wirken können, zum Beispiel (14.01) Binapacryl, (14.02)
25 Dinocap, (14.03) Ferimzon, (14.04) Fluazinam, (14.05) Meptyldinocap.
- 15) Weitere Verbindungen, zum Beispiel (15.001) Benthiazol, (15.002) Bethoxazin, (15.003) Capsimycin, (15.004) Carvon, (15.005) Chinomethionat, (15.006) Pyrioferon (Chlazaferon), (15.007) Cufraneb, (15.008) Cyflufenamid, (15.009) Cymoxanil, (15.010) Cyprosulfamid, (15.011) Dazomet, (15.012) Debacarb, (15.013) Dichlorophen, (15.014) Diclomezin, (15.015) Difenzoquat, (15.016)
30 Difenzoquatmetilsulfat, (15.017) Diphenylamin, (15.018) Ecomat, (15.019) Fenpyrazamin, (15.020) Flumetover, (15.021) Fluoroimid, (15.022) Flusulfamid, (15.023) Flutianil, (15.024) Fosetyl-Aluminium, (15.025) Fosetyl-Calcium, (15.026) Fosetyl-Natrium, (15.027) Hexachlorbenzol, (15.028)

- Irumamycin, (15.029) Methasulfocarb, (15.030) Methylisothiocyanat, (15.031) Metrafenon, (15.032) Mildiomycin, (15.033) Natamycin, (15.034) Nickeldimethyldithiocarbamat, (15.035) Nitrothal-isopropyl, (15.036) Oxamocarb, (15.037) Oxyfenthiin, (15.038) Pentachlorphenol und Salze, (15.039) Phenothrin, (15.040) phosphorige Säure und deren Salze, (15.041) Propamocarb-fosetylrat, (15.042)
- 5 Propanosin-Natrium, (15.043) Pyrimorph, (15.044) Pyrrolnitrin, (15.045) Tebufloquin, (15.046) Tecfloftalam, (15.047) Tolnifanid, (15.048) Triazoxid, (15.049) Trichlamid, (15.050) Zarilamid, (15.051) 2-Methylpropansäure-(3S,6S,7R,8R)-8-benzyl-3-[(3-[(isobutyryloxy)methoxy]-4-methoxypyridin-2-yl)carbonyl]amino]-6-methyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ylester, (15.052) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)-2-[5-methyl-3-
- 10 (trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]ethanon, (15.053) 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)-2-[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]ethanon, (15.054) Oxathiapiprolin, (15.055) 1H-Imidazol-1-carbonsäure-1-(4-methoxyphenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-ylester, (15.056) 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)pyridin, (15.057) 2,3-Dibutyl-6-chlorthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on, (15.058) 2,6-Dimethyl-1H,5H-[1,4]dithiino[2,3-c:5,6-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetron, (15.059) 2-[5-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-(4-{4-[(5R)-5-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)ethanon, (15.060) 2-[5-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-(4-{4-[(5S)-5-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)ethanon, (15.061) 2-[5-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-(4-{4-(5-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl)-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)ethanon, (15.062) 2-Butoxy-6-iod-3-propyl-4H-chromen-4-on, (15.063) 2-Chlor-5-[2-chlor-1-(2,6-difluor-4-methoxyphenyl)-4-methyl-1H-imidazol-5-yl]pyridin, (15.064) 2-Phenylphenol und Salze, (15.065) 3-(4,4,5-Trifluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin, (15.066) 3,4,5-Trichlorpyridin-2,6-dicarbonensäurenitril, (15.067) 3-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-4-(2,6-difluorphenyl)-6-methylpyridazin, (15.068) 4-(4-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,6-dimethylpyridazin, (15.069) 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, (15.070) 5-Chlor-N'-phenyl-N'-(prop-2-in-1-yl)thiophen-2-sulfonohydrazid, (15.071) 5-Fluor-2-[(4-fluorbenzyl)oxy]pyrimidin-4-amin, (15.072) 5-Fluor-2-[(4-methylbenzyl)oxy]pyrimidin-4-amin, (15.073) 5-Methyl-6-octyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin, (15.074) (2Z)-3-Amino-2-cyano-3-phenylacrylsäureethylester, (15.075) N'-(4-{3-(4-Chlorbenzyl)-1,2,4-thiadiazol-5-yl}oxy)-2,5-dimethylphenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.076) N-(4-Chlorbenzyl)-3-[3-methoxy-4-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]propanamid, (15.077) N-[(4-Chlorphenyl)(cyano)methyl]-3-[3-methoxy-4-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]propanamid, (15.078) N-[(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)methyl]-2,4-dichlornicotinamid, (15.079) N-[1-(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichlornicotinamid, (15.080) N-[1-(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2-fluor-4-iodnicotinamid, (15.081) N-{(E)-[(Cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-phenylacetamid, (15.082) N-{(Z)-[(Cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-phenylacetamid, (15.083) N'-{4-[(3-tert.-Butyl-4-cyano-1,2-thiazol-5-yl)oxy]-2-chlor-5-methylphenyl}-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.084) N-Methyl-2-(1-{[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-

- yl]acetyl}piperidin-4-yl)-N-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-yl)-1,3-thiazol-4-carboxamid, (15.085) N-Methyl-2-(1-{[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-yl]-1,3-thiazol-4-carboxamid, (15.086) N-Methyl-2-(1-{[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-N-[(1S)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-yl]-1,3-thiazol-4-carboxamid, (15.087) {6-[(1-Methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylen]amino}oxy)methyl]pyridin-2-yl}-carbamidsäurepentylester, (15.088) Phenazin-1-carbonsäure, (15.089) Chinolin-8-ol, (15.090) Chinolin-8-olsulfat (2:1), (15.091) {6-[(1-Methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylen]amino}-oxy)methyl]pyridin-2-yl}carbamidsäure-tert.-butylester, (15.092) (5-Brom-2-methoxy-4-methyl-pyridin-3-yl)(2,3,4-trimethoxy-6-methylphenyl)methanon, (15.093) N-[2-(4-{[3-(4-Chlorphenyl)prop-2-in-1-yl]oxy}-3-methoxyphenyl)ethyl]-N2-(methylsulfonyl)valinamid, (15.094) 4-Oxo-4-[(2-phenylethyl)amino]butansäure, (15.095) {6-[(1-Methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylen]-amino}oxy)methyl]pyridin-2-yl}carbamidsäurebut-3-in-1-ylester, (15.096) 4-Amino-5-fluor-pyrimidin-2-ol (tautomere Form: 4-Amino-5-fluorpyrimidin-2(1H)-on), (15.097) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäurepropylester, (15.098) [3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (15.099) (S)-[3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (15.100) (R)-[3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (15.101) 2-Fluor-6-(trifluormethyl)-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)benzamid, (15.102) 2-(6-Benzylpyridin-2-yl)chinazolin, (15.103) 2-[6-(3-Fluor-4-methoxyphenyl)-5-methylpyridin-2-yl]chinazolin, (15.104) 3-(4,4-Difluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin, (15.105) Abscisisäure, (15.106) N'-[5-Brom-6-(2,3-dihydro-1H-inden-2-yloxy)-2-methylpyridin-3-yl]-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.107) N'-{5-Brom-6-[1-(3,5-difluorphenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.108) N'-{5-Brom-6-[(1R)-1-(3,5-difluorphenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.109) N'-{5-Brom-6-[(1S)-1-(3,5-difluorphenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.110) N'-{5-Brom-6-[(cis-4-isopropylcyclohexyl)oxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.111) N'-{5-Brom-6-[(trans-4-isopropylcyclohexyl)oxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.112) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.113) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropylbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.114) N-(2-tert.-Butylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.115) N-(5-Chlor-2-ethylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.116) N-(5-Chlor-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.117) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-5-fluorbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.118) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(5-fluor-2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.119) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropyl-5-fluorbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.120) N-(2-Cyclopentyl-5-fluorbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.121)

- N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-fluor-6-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.122) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-5-methylbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.123) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-isopropyl-5-methylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.124) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropyl-5-methylbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.125) N-(2-tert.-Butyl-5-methylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.126) N-[5-Chlor-2-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.127) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-N-[5-methyl-2-(trifluormethyl)benzyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.128) N-[2-Chlor-6-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.129) N-[3-Chlor-2-fluor-6-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.130) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-4,5-dimethylbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (15.131) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbothioamid, (15.132) N'-(2,5-Dimethyl-4-phenoxyphenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.133) N'-(4-[(4,5-Dichlor-1,3-thiazol-2-yl)oxy]-2,5-dimethylphenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.134) N-(4-Chlor-2,6-difluorphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.135) 9-Fluor-2,2-dimethyl-5-(chinolin-3-yl)-2,3-dihydro-1,4-benzoxazepin, (15.136) 2-{2-Fluor-6-[(8-fluor-2-methylchinolin-3-yl)oxy]phenyl}propan-2-ol, (15.137) 2-{2-[(7,8-Difluor-2-methylchinolin-3-yl)oxy]-6-fluorphenyl}propan-2-ol, (15.138) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.139) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2,6-difluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.140) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.141) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.142) N-(2-Brom-6-fluorphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.143) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-bromphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.144) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-brom-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.145) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-chlorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.146) N-(2-Bromphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.147) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-chlorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.148) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2,6-difluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.149) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (15.150) N'-(4-{3-[(Difluormethyl)sulfanyl]phenoxy}-2,5-dimethylphenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.151) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(1,1,2,2-tetrafluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.152) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(2,2,2-trifluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.153) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(2,2,3,3-tetrafluorpropyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.154) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(pentafluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidofornamid, (15.155) N'-(4-{3-[(Difluormethoxy)phenyl]sulfanyl}-2,5-dimethylphenyl)-N-

- ethyl-N-methylimidoformamid, (15.156) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.157) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(2,2,2-trifluoroethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.158) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(2,2,3,3-tetrafluoropropoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.159) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(pentafluoroethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (15.160) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.161) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-fluor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.162) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-chlor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.163) 2-{3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}phenylmethansulfonat, (15.164) 2-{3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenylmethansulfonat, (15.165) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.166) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.167) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-fluor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.168) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-fluor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.169) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-chlor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.170) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-chlor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.171) 2-{(5S)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}phenylmethansulfonat, (15.172) 2-{(5R)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}phenylmethansulfonat, (15.173) 2-{(5S)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenylmethansulfonat, (15.174) 2-{(5R)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenylmethansulfonat.

Biologische Schädlingsbekämpfungsmittel als Mischungspartner

Die Verbindungen der Formel (I) können mit biologischen Schädlingsbekämpfungsmitteln kombiniert werden.

Biologische Schädlingsbekämpfungsmittel umfassen insbesondere Bakterien, Pilze, Hefen, Pflanzenextrakte, und solche Produkte, die von Mikroorganismen gebildet wurden inklusive Proteine und sekundäre Stoffwechselprodukte.

5 Biologische Schädlingsbekämpfungsmittel umfassen Bakterien wie sporenbildende Bakterien, wurzelbesiedelnde Bakterien und Bakterien, die als biologische Insektizide, Fungizide oder Nematizide wirken.

Beispiele für solche Bakterien, die als biologische Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden bzw. verwendet werden können, sind:

10 *Bacillus amyloliquefaciens*, Stamm FZB42 (DSM 231179), oder *Bacillus cereus*, insbesondere *B. cereus* Stamm CNCM I-1562 oder *Bacillus firmus*, Stamm I-1582 (Accession number CNCM I-1582) oder *Bacillus pumilus*, insbesondere Stamm GB34 (Accession No. ATCC 700814) und Stamm QST2808 (Accession No. NRRL B-30087), oder *Bacillus subtilis*, insbesondere Stamm GB03 (Accession No. ATCC SD-1397), oder *Bacillus subtilis* Stamm QST713 (Accession No. NRRL B-21661) oder *Bacillus subtilis* Stamm OST 30002 (Accession No. NRRL B-50421) *Bacillus*

15 *thuringiensis*, insbesondere *B. thuringiensis* subspecies *israelensis* (serotype H-14), Stamm AM65-52 (Accession No. ATCC 1276), oder *B. thuringiensis* subsp. *aizawai*, insbesondere Stamm ABTS-1857 (SD-1372), oder *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* Stamm HD-1, oder *B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis* Stamm NB 176 (SD-5428), *Pasteuria penetrans*, *Pasteuria* spp. (*Rotylenchulus reniformis* nematode)-PR3 (Accession Number ATCC SD-5834), *Streptomyces microflavus* Stamm AQ6121 (= QRD 31.013,

20 NRRL B-50550), *Streptomyces galbus* Stamm AQ 6047 (Accession Number NRRL 30232).

Beispiele für Pilze und Hefen, die als biologische Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden bzw. verwendet werden können, sind:

25 *Beauveria bassiana*, insbesondere Stamm ATCC 74040, *Coniothyrium minitans*, insbesondere Stamm CON/M/91-8 (Accession No. DSM-9660), *Lecanicillium* spp., insbesondere Stamm HRO LEC 12, *Lecanicillium lecanii*, (ehemals bekannt als *Verticillium lecanii*), insbesondere Stamm KV01, *Metarhizium anisopliae*, insbesondere Stamm F52 (DSM3884/ ATCC 90448), *Metschnikowia fructicola*, insbesondere Stamm NRRL Y-30752, *Paecilomyces fumosoroseus* (neu: *Isaria fumosorosea*), insbesondere Stamm IFPC 200613, oder Stamm Apopka 97 (Accession No. ATCC 20874), *Paecilomyces lilacinus*, insbesondere *P. lilacinus* Stamm 251 (AGAL 89/030550), *Talaromyces flavus*, insbesondere

30 Stamm V117b, *Trichoderma atroviride*, insbesondere Stamm SC1 (Accession Number CBS 122089), *Trichoderma harzianum*, insbesondere *T. harzianum* rifai T39. (Accession Number CNCM I-952).

Beispiele für Viren, die als biologische Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden bzw. verwendet werden können, sind:

- Adoxophyes orana (Apfelschalenwickler) Granulosevirus (GV), Cydia pomonella (Apfelwickler) Granulosevirus (GV), Helicoverpa armigera (Baumwollkapselwurm) Nuklear Polyhedrosis Virus (NPV), Spodoptera exigua (Zuckerrübenmotte) mNPV, Spodoptera frugiperda (Heerwurm) mNPV, Spodoptera littoralis (Afrikanischer Baumwollwurm) NPV.

Es sind auch Bakterien und Pilze umfasst, die als ‚Inokulant‘ Pflanzen oder Pflanzenteilen oder Pflanzenorganen beigegeben werden und durch ihre besonderen Eigenschaften das Pflanzenwachstum und die Pflanzengesundheit fördern. Als Beispiele sind genannt:

- 10 Agrobacterium spp., Azorhizobium caulinodans, Azospirillum spp., Azotobacter spp., Bradyrhizobium spp., Burkholderia spp., insbesondere Burkholderia cepacia (ehemals bekannt als Pseudomonas cepacia), Gigaspora spp., oder Gigaspora monosporum, Glomus spp., Laccaria spp., Lactobacillus buchneri, Paraglomus spp., Pisolithus tinctorius, Pseudomonas spp., Rhizobium spp., insbesondere Rhizobium trifolii, Rhizopogon spp., Sclerotinia spp., Suillus spp., Streptomyces spp.
- 15 Beispiele für Pflanzenextrakte und solche Produkte, die von Mikroorganismen gebildet wurden inklusive Proteine und sekundäre Stoffwechselprodukte, die als biologische Schädlingsbekämpfungsmittel eingesetzt werden bzw. verwendet werden können, sind:

- Allium sativum, Artemisia absinthium, Azadirachtin, Biokeeper WP, Cassia nigricans, Celastrus angulatus, Chenopodium anthelminticum, Chitin, Armour-Zen, Dryopteris filix-mas, Equisetum arvense, Fortune Aza, Fungastop, Heads Up (Chenopodium quinoa-Saponinextrakt), Pyrethrum/Pyrethrins, Quassia amara, Quercus, Quillaja, Regalia, „Requiem™ Insecticide“, Rotenon, Ryania/Ryanodine, Symphytum officinale, Tanacetum vulgare, Thymol, Triact 70, TriCon, Tropaeolum majus, Urtica dioica, Veratrin, Viscum album, Brassicaceen-Extrakt, insbesondere Raps- oder Senfpulver.

- 25 Safener als Mischpartner

- Die Verbindungen der Formel (I) können mit Safenern kombiniert werden, wie zum Beispiel Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, Cyprosulfamide, Dichlormid, Fenchlorazole (-ethyl), Fenchlorim, Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), Mefenpyr (-diethyl), Naphthalic anhydride, Oxabetrinil, 2-Methoxy-N-({4-[(methylcarbamoyl)amino]phenyl}sulfonyl)benzamid (CAS 129531-12-0), 4-(Dichloroacetyl)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane (CAS 71526-07-3), 2,2,5-Trimethyl-3-(dichloroacetyl)-1,3-oxazolidine (CAS 52836-31-4).

Pflanzen und Pflanzenteile

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen), beispielsweise Getreide (Weizen, Reis, Triticale, Gerste, Roggen, Hafer), Mais, Soja, Kartoffel, 5 Zuckerrüben, Zuckerrohr, Tomaten, Erbsen und andere Gemüsesorten, Baumwolle, Tabak, Raps, sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte 10 schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, 15 Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Verbindungen der Formel (I) erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Saatgut, weiterhin durch ein- oder 20 mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltene Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene 25 Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen 30 Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Transgene Pflanze, Saatgutbehandlung und Integrationsereignisse

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehrfähigkeit der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie Insekten, Spinnentiere, Nematoden, Milben, Schnecken, bewirkt z.B. durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden, ferner eine erhöhte Abwehrfähigkeit der Pflanzen gegen pflanzenpathogene Pilze, Bakterien und/oder Viren, bewirkt z.B. durch Systemisch Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine, sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe,

beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonyl-harnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis, Triticale, Gerste, Roggen, Hafer), Mais, Soja, Kartoffel, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Tomaten, Erbsen und andere Gemüsesorten, Baumwolle, Tabak, Raps, sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Weizen, Reis, Kartoffel, Baumwolle, Zuckerrohr, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehrfähigkeit der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken.

Pflanzenschutz – Behandlungsarten

Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Verbindungen der Formel (I) erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, (Ver-) Spritzen, (Ver-)Sprühen, Berieseln, Verdampfen, Zerstäuben, Vernebeln, (Ver-)Streuen, Verschäumen, Bestreichen, Verstreichen, Injizieren, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Saatgut, weiterhin durch Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen, Inkrustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen, usw. Es ist ferner möglich, die Verbindungen der Formel (I) nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren

auszubringen oder die Anwendungsform oder die Verbindung der Formel (I) selbst in den Boden zu injizieren.

Eine bevorzugte direkte Behandlung der Pflanzen ist die Blattapplikation, d.h. Verbindungen der Formel (I) werden auf das Blattwerk aufgebracht, wobei die Behandlungsfrequenz und die Aufwandmenge auf
5 den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings abgestimmt sein sollte.

Bei systemisch wirksamen Verbindungen gelangen die Verbindungen der Formel (I) auch über das Wurzelwerk in die Pflanzen. Die Behandlung der Pflanzen erfolgt dann durch Einwirkung der Verbindungen der Formel (I) auf den Lebensraum der Pflanze. Das kann beispielsweise durch Drenchen, Einmischen in den Boden oder die Nährlösung sein, d.h. der Standort der Pflanze (z.B. Boden
10 oder hydroponische Systeme) wird mit einer flüssigen Form der Verbindungen der Formel (I) getränkt, oder durch die Bodenapplikation, d.h. die Verbindungen der Formel (I) werden in fester Form, (z.B. in Form eines Granulats) in den Standort der Pflanzen eingebracht. Bei Wasserreiskulturen kann das auch durch Zudosieren der Verbindung der Formel (I) in einer festen Anwendungsform (z.B. als Granulat) in ein überflutetes Reisfeld sein.

15 Saatgutbehandlung

Die Bekämpfung von tierischen Schädlingen durch die Behandlung des Saatguts von Pflanzen ist seit langem bekannt und ist Gegenstand ständiger Verbesserungen. Dennoch ergeben sich bei der Behandlung von Saatgut eine Reihe von Problemen, die nicht immer zufriedenstellend gelöst werden können. So ist es erstrebenswert, Verfahren zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze zu
20 entwickeln, die das zusätzliche Ausbringen von Schädlingsbekämpfungsmitteln bei der Lagerung, nach der Saat oder nach dem Auflaufen der Pflanzen überflüssig machen oder zumindest deutlich verringern. Es ist weiterhin erstrebenswert, die Menge des eingesetzten Wirkstoffs dahingehend zu optimieren, dass das Saatgut und die keimende Pflanze vor dem Befall durch tierische Schädlinge bestmöglich geschützt werden, ohne jedoch die Pflanze selbst durch den eingesetzten Wirkstoff zu schädigen. Insbesondere
25 sollten Verfahren zur Behandlung von Saatgut auch die intrinsischen insektiziden bzw. nematiziden Eigenschaften schädlingsresistenter bzw. – toleranter transgener Pflanzen einbeziehen, um einen optimalen Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze bei einem minimalen Aufwand an Schädlingsbekämpfungsmitteln zu erreichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher insbesondere auch auf ein Verfahren zum Schutz von
30 Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von Schädlingen, indem das Saatgut mit einer der Verbindungen der Formel (I) behandelt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zum Schutz von Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von Schädlingen umfasst ferner ein Verfahren, in dem das Saatgut gleichzeitig in einem Vorgang oder sequentiell mit einer Verbindung der Formel (I) und

Mischungspartner behandelt wird. Es umfasst ferner auch ein Verfahren, in dem das Saatgut zu unterschiedlichen Zeiten mit einer Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner behandelt wird.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Behandlung von Saatgut zum Schutz des Saatguts und der daraus entstehenden Pflanze vor tierischen Schädlingen.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches zum Schutz vor tierischen Schädlingen mit einer Verbindung der Formel (I) behandelt wurde. Die Erfindung bezieht sich auch auf Saatgut, welches zur gleichen Zeit mit einer Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner behandelt wurde. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf Saatgut, welches zu unterschiedlichen Zeiten mit einer Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner behandelt wurde. Bei Saatgut, welches zu unterschiedlichen Zeiten mit einer Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner behandelt wurde, können die einzelnen Substanzen in unterschiedlichen Schichten auf dem Saatgut enthalten sein. Dabei können die Schichten, die eine Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner enthalten, gegebenenfalls durch eine Zwischenschicht getrennt sein. Die Erfindung bezieht sich auch auf Saatgut, bei dem eine Verbindung der Formel (I) und Mischungspartner als Bestandteil einer Umhüllung oder als weitere Schicht oder weitere Schichten zusätzlich zu einer Umhüllung aufgebracht sind.

Des Weiteren bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches nach der Behandlung mit einer Verbindung der Formel (I) einem Filmcoating - Verfahren unterzogen wird, um Staubabrieb am Saatgut zu vermeiden.

Einer der auftretenden Vorteile, wenn eine der Verbindungen der Formel (I) systemisch wirkt, ist es, dass die Behandlung des Saatguts nicht nur das Saatgut selbst, sondern auch die daraus hervorgehenden Pflanzen nach dem Auflaufen vor tierischen Schädlingen schützt. Auf diese Weise kann die unmittelbare Behandlung der Kultur zum Zeitpunkt der Aussaat oder kurz danach entfallen.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass durch die Behandlung des Saatguts mit einer Verbindung der Formel (I) Keimung und Auflauf des behandelten Saatguts gefördert werden können.

Ebenso ist es als vorteilhaft anzusehen, dass Verbindungen der Formel (I) insbesondere auch bei transgenem Saatgut eingesetzt werden können.

Verbindungen der Formel (I) können ferner in Kombination mit Mitteln der Signaltechnologie eingesetzt werden, wodurch eine bessere Besiedlung mit Symbionten, wie zum Beispiel Rhizobien, Mycorrhiza und/oder endophytischen Bakterien oder Pilzen, stattfindet und/oder es zu einer optimierten Stickstofffixierung kommt.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich zum Schutz von Saatgut jeglicher Pflanzensorte, die in der Landwirtschaft, im Gewächshaus, in Forsten oder im Gartenbau eingesetzt wird. Insbesondere handelt es sich dabei um Saatgut von Getreide (z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Hirse und Hafer), Mais, Baumwolle, Soja, Reis, Kartoffeln, Sonnenblume, Kaffee, Tabak, Canola, Raps, Rübe (z.B. Zuckerrübe und Futterrübe), Erdnuss, Gemüse (z. B. Tomate, Gurke, Bohne, Kohlgewächse, Zwiebeln und Salat), Obstpflanzen, Rasen und Zierpflanzen. Besondere Bedeutung kommt der Behandlung des Saatguts von Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen und Hafer), Mais, Soja, Baumwolle, Canola, Raps und Reis zu.

Wie vorstehend bereits erwähnt, kommt auch der Behandlung von transgenem Saatgut mit einer Verbindung der Formel (I) eine besondere Bedeutung zu. Dabei handelt es sich um das Saatgut von Pflanzen, die in der Regel zumindest ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids mit insbesondere insektiziden bzw. nematiziden Eigenschaften steuert. Die heterologen Gene in transgenem Saatgut können dabei aus Mikro-organismen wie *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* oder *Gliocladium* stammen. Die vorliegende Erfindung eignet sich besonders für die Behandlung von transgenem Saatgut, das zumindest ein heterologes Gen enthält, das aus *Bacillus* sp. stammt. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um ein heterologes Gen, das aus *Bacillus thuringiensis* stammt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Verbindung der Formel (I) auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem Zustand behandelt, in dem es so stabil ist, dass keine Schäden bei der Behandlung auftreten. Im Allgemeinen kann die Behandlung des Saatguts zu jedem Zeitpunkt zwischen der Ernte und der Aussaat erfolgen. Üblicherweise wird Saatgut verwendet, das von der Pflanze getrennt und von Kolben, Schalen, Stängeln, Hülle, Wolle oder Fruchtfleisch befreit wurde. So kann zum Beispiel Saatgut verwendet werden, das geerntet, gereinigt und bis zu einem lagerfähigen Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wurde. Alternativ kann auch Saatgut verwendet werden, das nach dem Trocknen z.B. mit Wasser behandelt und dann erneut getrocknet wurde, zum Beispiel Priming. Im Falle von Reissaatgut ist es auch möglich Saatgut zu verwenden, das zum Beispiel in Wasser bis zu einem bestimmten Stadium vorgequollen wurde (pigeon breast Stadium), was zu einer verbesserten Keimung und zu einem gleichmäßigeren Auflaufen führt.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge der auf das Saatgut aufgetragenen Verbindung der Formel (I) und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Keimung des Saatguts nicht beeinträchtigt bzw. die daraus hervorgehende Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

Die Verbindungen der Formel (I) werden in der Regel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt.

Die Verbindungen der Formel (I) können in die üblichen Beizmittel-Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Slurries oder andere Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, indem man Verbindungen der Formel (I) mit üblichen Zusatzstoffen vermischt, wie zum Beispiel übliche Streckmittel sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel, Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline und auch Wasser.

Als Farbstoffe, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 und C.I. Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

Als Netzmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tri-
stryrylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.

Als Entschäumer können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe enthalten sein. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.

Als Konservierungsmittel können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe vorhanden sein. Beispielfhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkoholhemiformal.

Als sekundäre Verdickungsmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

Als Kleber, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

Als Gibberelline, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen vorzugsweise die Gibberelline A1, A3 (= Gibberellinsäure), A4 und A7 infrage, besonders bevorzugt verwendet man die Gibberellinsäure. Die Gibberelline sind bekannt (vgl. R. Wegler „Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel“, Bd. 2, Springer Verlag, 1970, S. 401-412).

Die erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen können entweder direkt oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser zur Behandlung von Saatgut der verschiedensten Art eingesetzt werden. So lassen sich die Konzentrate oder die daraus durch Verdünnen mit Wasser erhältlichen Zubereitungen einsetzen zur Beizung des Saatgutes von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale, sowie des Saatgutes von Mais, Reis, Raps, Erbsen, Bohnen, Baumwolle, Sonnenblumen, Soja und Rüben oder auch von Gemüsesaatgut der verschiedensten Natur. Die erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen oder deren verdünnte Anwendungsformen können auch zum Beizen von Saatgut transgener Pflanzen eingesetzt werden.

Zur Behandlung von Saatgut mit den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen oder daraus hergestellten Anwendungsformen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer im diskontinuierlichem oder kontinuierlichem Betrieb gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach dem jeweiligen Gehalt der Verbindungen

der Formel (I) in den Formulierungen und nach dem Saatgut. Die Aufwandmengen bei der Verbindung der Formel (I) liegen im Allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 15 g pro Kilogramm Saatgut.

Tiergesundheit

- 5 Auf dem Gebiet der Tiergesundheit, d.h. dem Gebiet der Tiermedizin, sind die Verbindungen der Formel (I) gegen Tierparasiten, insbesondere Ektoparasiten oder Endoparasiten, wirksam. Der Begriff Endoparasiten umfasst insbesondere Helminthen und Protozoa wie Kokzidien. Ektoparasiten sind typischerweise und bevorzugt Arthropoden, insbesondere Insekten und Akariden.

- Auf dem Gebiet der Tiermedizin eignen sich die Verbindungen der Formel (I), die eine günstige
10 Toxizität gegenüber Warmblütern aufweisen, für die Bekämpfung von Parasiten, die in der Tierzucht und Tierhaltung bei Nutztieren, Zuchttieren, Zootieren, Laboratoriumstieren, Versuchstieren und Haustieren auftreten. Sie sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Parasiten wirksam.

- Zu den landwirtschaftlichen Nutztieren zählen zum Beispiel Säugetiere wie Schafe, Ziegen, Pferde, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Rentiere, Damhirsche und insbesondere Rinder und Schweine;
15 Geflügel wie Truthähne, Enten, Gänse und insbesondere Hühner; Fische und Krustentiere, z.B. in der Aquakultur und auch Insekten wie Bienen.

- Zu den Haustieren zählen zum Beispiel Säugetiere wie Hamster, Meerschweinchen, Ratten, Mäuse, Chinchillas, Frettchen und insbesondere Hunde, Katzen, Stubenvögel, Reptilien, Amphibien und Aquariumfische.
- 20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen der Formel (I) an Säugetiere verabreicht.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen der Formel (I) an Vögel, nämlich Stubenvögel und insbesondere Geflügel, verabreicht.

- Durch Verwendung der Verbindungen der Formel (I) für die Bekämpfung von Tierparasiten sollen
25 Krankheit, Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig und dergleichen) verringert bzw. vorgebeugt werden, so dass eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung ermöglicht wird und ein besseres Wohlbefinden der Tiere erzielbar ist.

- In Bezug auf das Gebiet der Tiergesundheit bedeutet der Begriff "Bekämpfung" oder "bekämpfen", dass
30 durch die Verbindungen der Formel (I) wirksam das Auftreten des jeweiligen Parasiten in einem Tier, das mit solchen Parasiten in einem harmlosen Ausmaß infiziert ist, reduziert werden kann. Genauer

gesagt bedeutet "bekämpfen" im vorliegenden Zusammenhang, dass die Verbindung der Formel (I) den jeweiligen Parasiten abtöten, sein Wachstum verhindern oder seine Vermehrung verhindern kann.

Zu den Arthropoden zählen:

- aus der Ordnung Anoplurida, zum Beispiel *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp.,
 5 *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.; aus der Ordnung Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina
 and Ischnocerina, zum Beispiel *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp.,
Werneckiella spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.; aus der Ordnung
 Diptera und den Unterordnungen Nematocerina und Brachycerina, zum Beispiel *Aedes* spp., *Anopheles*
 spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp.,
 10 *Chrysops* spp., *Odagmia* spp., *Wilhelmia* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp.,
Haematopota spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp.,
Haematobia spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia*
 spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca*
 spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp., *Rhinoestrus* spp., *Tipula* spp.; aus der Ordnung Siphonapterida,
 15 zum Beispiel *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Tunga* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.;

aus der Ordnung Heteropterida, zum Beispiel *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus*
 spp.; sowie Lästlinge und Hygieneschädlinge aus der Ordnung Blattarida.

Weiterhin zählen zu den Arthropoden:

- Aus der Unterklasse Akari (Acarina) und der Ordnung Metastigmata, zum Beispiel aus der Familie
 20 Argasidae, wie *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., aus der Familie Ixodidae, wie *Ixodes* spp.,
Amblyomma spp., *Rhipicephalus* (*Boophilus*) spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma*
 spp., *Rhipicephalus* spp. (die ursprüngliche Gattung der mehrwirtigen Zecken); aus der Ordnung
 Mesostigmata, wie *Dermanyssus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Pneumonyssus* spp., *Railletia* spp.,
Pneumonyssus spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp., *Acarapis* spp.; aus der Ordnung Actiniedida
 25 (Prostigmata), zum Beispiel *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp.,
Psorergates spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Neotrombicula* spp., *Listrophorus* spp.; und aus der
 Ordnung Acaridida (Astigmata), zum Beispiel *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp.,
Hypodectes spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp.,
Notoedres spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

- 30 Zu parasitären Protozoen zählen:

Mastigophora (Flagellata), wie zum Beispiel Trypanosomatidae, zum Beispiel *Trypanosoma* b. *brucei*,
T.b. gambiense, *T.b. rhodesiense*, *T. congolense*, *T. cruzi*, *T. evansi*, *T. equinum*, *T. lewisi*, *T. percae*, *T.*

simiae, *T. vivax*, *Leishmania brasiliensis*, *L. donovani*, *L. tropica*, wie zum Beispiel *Trichomonadidae*, zum Beispiel *Giardia lamblia*, *G. canis*;

Sarcomastigophora (*Rhizopoda*), wie *Entamoebidae*, zum Beispiel *Entamoeba histolytica*, *Hartmanellidae*, zum Beispiel *Acanthamoeba* sp., *Harmanella* sp.;

- 5 *Apicomplexa* (*Sporozoa*), wie *Eimeridae*, zum Beispiel *Eimeria acervulina*, *E. adenoides*, *E. alabamensis*, *E. anatis*, *E. anserina*, *E. arloingi*, *E. ashata*, *E. auburnensis*, *E. bovis*, *E. brunetti*, *E. canis*, *E. chinchillae*, *E. clupearum*, *E. columbae*, *E. contorta*, *E. cranialis*, *E. deblickei*, *E. dispersa*, *E. ellipsoidalis*, *E. falciformis*, *E. faurei*, *E. flavescens*, *E. gallopavonis*, *E. hagani*, *E. intestinalis*, *E. iroquoia*, *E. irresidua*, *E. labbeana*, *E. leucarti*, *E. magna*, *E. maxima*, *E. media*, *E. meleagridis*, *E. meleagrimitis*, *E. mitis*, *E. necatrix*, *E. ninakohlyakimovae*, *E. ovis*, *E. parva*, *E. pavonis*, *E. perforans*, *E. phasani*, *E. piriformis*, *E. praecox*, *E. residua*, *E. scabra*, *E. spec.*, *E. stiedai*, *E. suis*, *E. tenella*, *E. truncata*, *E. truttae*, *E. zuernii*, *Globidium spec.*, *Isospora belli*, *I. canis*, *I. felis*, *I. ohioensis*, *I. rivolta*, *I. spec.*, *I. suis*, *Cystispora spec.*, *Cryptosporidium spec.*, insbesondere *C. parvum*; wie *Toxoplasmodidae*, zum Beispiel *Toxoplasma gondii*, *Hammondia heydornii*, *Neospora caninum*,
- 10 *Besnoitia besnoitii*; wie *Sarcocystidae*, zum Beispiel *Sarcocystis bovicanis*, *S. bovi hominis*, *S. ovicanis*, *S. ovifelis*, *S. neurona*, *S. spec.*, *S. sui hominis*, wie *Leucosporidae*, zum Beispiel *Leucosporidium simondi*, wie *Plasmodiidae*, zum Beispiel *Plasmodium berghei*, *P. falciparum*, *P. malariae*, *P. ovale*, *P. vivax*, *P. spec.*, wie *Piroplasma*, zum Beispiel *Babesia argentina*, *B. bovis*, *B. canis*, *B. spec.*, *Theileria parva*, *Theileria spec.*, wie *Adeleina*, zum Beispiel *Hepatozoon canis*, *H. spec.*.
- 20 Zu pathogenen Endoparasiten, bei denen es sich um Helminthen handelt, zählen Plattwürmer (z.B. *Monogenea*, *Cestodes* und *Trematodes*), Rundwürmer, *Acanthocephala* und *Pentastoma*. Dazu zählen:

Monogenea: z.B.: *Gyrodactylus* spp., *Dactylogyrus* spp., *Polystoma* spp.;
- Cestodes*: aus der Ordnung *Pseudophyllidea* zum Beispiel: *Diphyllobothrium* spp., *Spirometra* spp., *Schistocephalus* spp., *Ligula* spp., *Bothridium* spp., *Diplogonoporus* spp.;
- 25 aus der Ordnung *Cyclophyllida* zum Beispiel: *Mesocestoides* spp., *Anoplocephala* spp., *Paranoplocephala* spp., *Moniezia* spp., *Thysanosoma* spp., *Thysaniezia* spp., *Avitellina* spp., *Stilesia* spp., *Cittotaenia* spp., *Andrya* spp., *Bertiella* spp., *Taenia* spp., *Echinococcus* spp., *Hydatigera* spp., *Davainea* spp., *Raillietina* spp., *Hymenolepis* spp., *Echinolepis* spp., *Echinocotyle* spp., *Diorchis* spp., *Dipylidium* spp., *Joyeuxiella* spp., *Diplopylidium* spp.;
- 30 *Trematodes*: aus der Klasse *Digenea* zum Beispiel: *Diplostomum* spp., *Posthodiplostomum* spp., *Schistosoma* spp., *Trichobilharzia* spp., *Ornithobilharzia* spp., *Austrobilharzia* spp., *Gigantobilharzia* spp., *Leucochloridium* spp., *Brachylaima* spp., *Echinostoma* spp., *Echinoparyphium* spp.,

Echinochasmus spp., Hypoderaeum spp., Fasciola spp., Fascioloides spp., Fasciolopsis spp., Cyclocoelum spp., Typhlocoelum spp., Paramphistomum spp., Calicophoron spp., Cotylophoron spp., Gigantocotyle spp., Fischöderius spp., Gastrothylacus spp., Notocotylus spp., Catatropis spp., Plagiorchis spp., Prosthogonimus spp., Dicrocoelium spp., Eurytrema spp., Troglotrema spp.,
 5 Paragonimus spp., Collyriclum spp., Nanophyetus spp., Opisthorchis spp., Clonorchis spp., Metorchis spp., Heterophyes spp., Metagonimus spp.;

Rundwürmer: Trichinellida zum Beispiel: Trichuris spp., Capillaria spp., Paracapillaria spp., Eucoleus spp., Trichomosoides spp., Trichinella spp.;

aus der Ordnung Tylenchida zum Beispiel: Micronema spp., Strongyloides spp.;

- 10 aus der Ordnung Rhabditida zum Beispiel: Strongylus spp., Triodontophorus spp., Oesophagodontus spp., Trichonema spp., Gyalocephalus spp., Cyliodopharynx spp., Poterostomum spp., Cyclocercus spp., Cylicostephanus spp., Oesophagostomum spp., Chabertia spp., Stephanurus spp., Ancylostoma spp., Uncinaria spp., Necator spp., Bunostomum spp., Globocephalus spp., Syngamus spp., Cyathostoma spp., Metastrongylus spp., Dictyocaulus spp., Muellerius spp., Protostrongylus spp.,
 15 Neostongylus spp., Cystocaulus spp., Pneumostongylus spp., Spicocaulus spp., Elaphostongylus spp., Parelaphostongylus spp., Crenosoma spp., Paracrenosoma spp., Oslerus spp., Angiostongylus spp., Aelurostrongylus spp., Filaroides spp., Para-filaroides spp., Trichostrongylus spp., Haemonchus spp., Ostertagia spp., Teladorsagia spp., Marshallagia spp., Cooperia spp., Nippostrongylus spp., Heligmosomoides spp., Nematodirus spp., Hyostongylus spp., Obeliscoides spp., Amidostomum spp.,
 20 Ollulanus spp.;

- aus der Ordnung Spirurida zum Beispiel: Oxyuris spp., Enterobius spp., Passalurus spp., Syphacia spp., Aspicularis spp., Heterakis spp.; Ascaris spp., Toxascaris spp., Toxocara spp., Baylisascaris spp., Parascaris spp., Anisakis spp., Ascaridia spp.; Gnathostoma spp., Physaloptera spp., Thelazia spp., Gongylonema spp., Habronema spp., Parabronema spp., Draschia spp., Dracunculus spp.;
 25 Stephanofilaria spp., Parafilaria spp., Setaria spp., Loa spp., Dirofilaria spp., Litomosoides spp., Brugia spp., Wuchereria spp., Onchocerca spp., Spirocerca spp.;

Acanthocephala: aus der Ordnung Oligacanthorhynchida z.B.: Macracanthorhynchus spp., Prosthonorchis spp.; aus der Ordnung Polymorphida zum Beispiel: Filicollis spp.; aus der Ordnung Moniliformida zum Beispiel: Moniliformis spp.;

- 30 aus der Ordnung Echinorhynchida zum Beispiel Acanthocephalus spp., Echinorhynchus spp., Leptorhynchoides spp.;

Pentastoma: aus der Ordnung Porocephalida zum Beispiel Linguatula spp..

Auf dem Gebiet der Tiermedizin und der Tierhaltung erfolgt die Verabreichung der Verbindungen der Formel (I) nach allgemein fachbekannten Verfahren, wie enteral, parenteral, dermal oder nasal in Form von geeigneten Präparaten. Die Verabreichung kann prophylaktisch oder therapeutisch erfolgen.

5 So bezieht sich eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auf die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Arzneimittel.

Ein weiterer Aspekt bezieht sich auf die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Antiendoparasitikum, insbesondere als ein Helminthizid oder ein Mittel gegen Protozoen. Verbindungen der Formel (I) eignen sich für die Verwendung als Antiendoparasitikum, insbesondere als ein Helminthizid oder Mittel gegen Protozoen, beispielsweise in der Tierzucht, in der Tierhaltung, in Ställen und auf dem Hygienesektor.

Ein weiterer Aspekt wiederum betrifft die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Antiektoparasitikum, insbesondere ein Arthropodizid wie ein Insektizid oder ein Akarizid. Ein weiterer Aspekt betrifft die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als Antiektoparasitikum, insbesondere ein Arthropodizid wie ein Insektizid oder Akarizid, zum Beispiel in der Tierhaltung, in der Tierzucht, in Ställen oder auf dem Hygienesektor.

Anthelminthische Mischungspartner

Beispielhaft seien folgende anthelminthische Mischungspartner genannt:

Anthelminthische Wirkstoffe, einschließlich trematocide und cestocide Wirkstoffe:

aus der Klasse der macrocyclischen Lactone, z. B.: Abamectin, Doramectin, Emamectin, Eprinomectin, Ivermectin, Milbemycin, Moxidectin, Nemadectin, Selamectin;

aus der Klasse der Benzimidazole und Probenzimidazole, z. B.: Albendazol, Albendazol-Sulfoxid, Cambendazol, Cyclobendazol, Febantel, Fenbendazol, Flubendazol, Mebendazol, Netobimin, Oxfendazol, Oxibendazol, Parbendazol, Thiabendazol, Thiophanat, Triclabendazol;

aus der Klasse der Cyclooctadepsipeptide, z. B.: Emodepsid, PF1022;

25 aus der Klasse der Aminoacetonitril-Derivate, z. B.: Monepantel;

aus der Klasse der Tetrahydropyrimidine, z. B.: Morantel, Pyrantel, Oxantel;

aus der Klasse der Imidazothiazole, z. B.: Butamisol, Levamisol, Tetramisol;

aus der Klasse der Salicylanilide, z. B.: Bromoxanid, Brotianid, Clioanid, Closantel, Niclosamid, Oxyclozanid, Rafoxanid, Tribromsalan;

- 56 -

aus der Klasse der Paraherquamide, z. B.: Derquantel, Paraherquamid;

aus der Klasse der Aminophenylamidine, z. B.: Amidantel, deacyliertes Amidantel (dAMD), Tribendimidin;

aus der Klasse der Organophosphate, z. B.: Coumaphos, Crufomat, Dichlorvos, Haloxon, Naphthalofos,
5 Trichlorfon;

aus der Klasse der substituierten Phenole, z. B.: Bithionol, Disophenol, Hexachlorophen, Niclofolan, Meniclopholan, Nitroxylin;

aus der Klasse der Piperazinone, z. B.: Praziquantel, Epsiprantel;

aus anderen diversen Klassen, z. B.: Amoscanat, Bephenium, Bunamidin, Clonazepam, Clorsulon,
10 Diamfenetid, Dichlorophen, Diethylcarbamazin, Emetin, Hetolin, Hycanthon, Lucanthon, Miracil, Mirasan, Niclosamid, Niridazol, Nitroxylin, Nitroscanat, Oltipraz, Omphalotin, Oxamniquin, Paromomycin, Piperazin, Resorantel.

Vektorkontrolle

Die Verbindungen der Formel (I) können auch in der Vektorkontrolle eingesetzt werden. Ein Vektor im
15 Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Arthropode, insbesondere ein Insekt oder Arachnide, der in der Lage ist, Krankheitserreger wie z. B. Viren, Würmer, Einzeller und Bakterien aus einem Reservoir (Pflanze, Tier, Mensch, etc.) auf einen Wirt zu übertragen. Die Krankheitserreger können

entweder mechanisch (z.B. Trachoma durch nicht-stechende Fliegen) auf einem Wirt, oder nach Injektion (z.B. Malaria-Parasiten durch Mücken) in einen Wirt übertragen werden.

20 Beispiele für Vektoren und die von ihnen übertragenen Krankheiten bzw. Krankheitserreger sind:

1) Mücken

- Anopheles: Malaria, Filariose;

- Culex: Japanische Encephalitis, Filariasis, weitere virale Erkrankungen, Übertragung von Würmern;

- Aedes: Gelbfieber, Dengue-Fieber, Filariasis, weitere virale Erkrankungen;

25 - Simulien: Übertragung von Würmern insbesondere Onchocerca volvulus;

2) Läuse: Hautinfektionen, Fleckfieber (epidemic typhus);

3) Flöhe: Pest, endemisches Fleckfieber;

4) Fliegen: Schlafkrankheit (Trypanosomiasis); Cholera, weitere bakterielle Erkrankungen;

5) Milben: Acariose, Fleckfieber, Rickettsipocken, Tularämie, Saint-Louis-Enzephalitis, virale Hirnhautentzündung (FSME), Krim-Kongo-Fieber, Borreliose;

6) Zecken: Borelliosen wie *Borrelia duttoni*, Frühsommer-Meningoenzephalitis, Q-Fieber (*Coxiella burnetii*), Babesien (*Babesia canis canis*).

Beispiele für Vektoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Insekten wie Aphiden, Fliegen, Zikaden oder Thripse, die Pflanzenviren auf Pflanzen übertragen können. Weitere Vektoren, die Pflanzenviren übertragen können, sind Spinnmilben, Läuse, Käfer und Nematoden.

Weitere Beispiele für Vektoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Insekten und Arachniden wie
10 Mücken, insbesondere der Gattungen *Aedes*, *Anopheles*, z.B. *A. gambiae*, *A. arabiensis*, *A. funestus*, *A. dirus* (Malaria) und *Culex*, Läuse, Flöhe, Fliegen, Milben und Zecken, die Krankheitserreger auf Tiere und/oder Menschen übertragen können.

Eine Vektorkontrolle ist auch möglich, wenn die Verbindungen der Formel (I) Resistenz-brechend sind.

Verbindungen der Formel (I) sind zur Verwendung in der Prävention von Krankheiten bzw. vor
15 Krankheitserregern, die durch Vektoren übertragen werden, geeignet. Somit ist ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zur Vektorkontrolle,

z.B. in der Landwirtschaft, im Gartenbau, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen sowie im Vorrats- und Materialschutz.

Schutz von technischen Materialien

20 Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall oder Zerstörung durch Insekten, z.B. aus der Ordnung Coleoptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Psocoptera und Zygentoma.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz,
25 Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel. Die Anwendung der Erfindung zum Schutz von Holz ist besonders bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Verbindungen der Formel (I) zusammen mit mindestens einem weiteren Insektizid und/oder mindestens einem Fungizid eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform liegen die Verbindungen der Formel (I) als ein anwendungsfertiges (ready-to-use) Schädlingsbekämpfungsmittel vor, d.h., es kann ohne weitere Änderungen auf das entsprechende Material aufgebracht werden. Als weitere Insektizide oder als Fungizide kommen insbesondere die oben genannten in Frage.

- 5 Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass die Verbindungen der Formel (I) zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, verwendet werden können. Gleichfalls können die Verbindungen der Formel (I) allein oder in Kombinationen mit anderen Wirkstoffen als Antifouling-Mittel eingesetzt werden.
- 10 Bekämpfung von tierischen Schädlingen auf dem Hygienesektor

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen auf dem Hygienesektor. Insbesondere kann die Erfindung im Haushalts-, Hygiene- und Vorratsschutz verwendet werden, vor allem zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen vorkommen. Zur

15 Bekämpfung der tierischen Schädlinge werden die Verbindungen der Formel (I) allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und/oder Hilfsstoffen verwendet. Bevorzugt werden sie in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet. Die Verbindungen der Formel (I) sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam.

- Zu diesen Schädlingen gehören beispielsweise Schädlinge aus der Klasse Arachnida, aus den
- 20 Ordnungen Scorpiones, Araneae und Opiliones, aus den Klassen Chilopoda und Diplopoda, aus der Klasse Insecta die Ordnung Blattodea, aus den Ordnungen Coleoptera, Dermaptera, Diptera, Heteroptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Phthiraptera, Psocoptera, Saltatoria oder Orthoptera, Siphonaptera und Zygentoma und aus der Klasse Malacostraca die Ordnung Isopoda.

- Die Anwendung erfolgt beispielsweise in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und
- 25 Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.
- 30 Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, wobei die Beispiele nicht in die Erfindung einschränkender Weise zu interpretieren sind.

Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

Die Produkte wurden mittels ^1H -NMR Spektroskopie und/oder LC/MS (Liquid Chromatography Mass Spectrometry) charakterisiert.

Die Bestimmung der logP Werte erfolgte gemäß OECD Guideline 117 (EC Directive 92/69/EEC) durch
5 HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an reversed-phase (RP) Säulen (C18), mit nachfolgenden Methoden:

[a] Die Bestimmung mit der LC-MS im sauren Bereich erfolgt bei pH 2,7 mit 0,1 % wässriger Ameisensäure und Acetonitril (enthält 0,1% Ameisensäure) als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 95% Acetonitril.

10 [b] Die Bestimmung mit der LC-MS im neutralen Bereich erfolgt bei pH 7.8 mit 0,001 molarer wässriger Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 95 % Acetonitril.

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare
15 Interpolation zwischen zwei aufeinander folgenden Alkanonen).

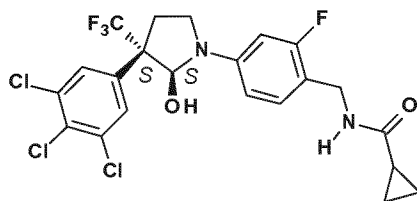
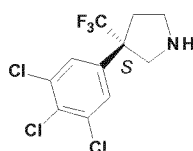
Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400, ausgestattet mit einem Durchflussprobenkopf (60 µl Volumen), bestimmt. In Einzelfällen wurden die NMR Spektren mit einem Bruker Avance II 600 gemessen.

[c] Die Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgte mittels
20 röntgentauglicher Einkristalle, die durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Aceton und Wasser bei Raumtemperatur erhalten werden konnten. Die Kristallstrukturbestimmung wurde an einem Diffraktometer (Oxford Diffraction, Xcalibur Serie) mit einem CCD Area Detektor (Model Ruby), einer Röhre mit $\text{CuK}\alpha$ Strahlung, einem Monochromator und einer Cryojet Tieftemperatur Einrichtung (-163,15 °C = 110 K) durchgeführt. Als Programme wurden verwendet: Datensammlung und CrysAlis
25 Version (Oxford Diffraction 2010) durchgeführt. Die Strukturauflösung wurde mit Hilfe direkter Methoden (Programmsystem SHELXTL Version 6.14, Bruker AXS, 2003) durchgeführt und mit einem XP Program visualisiert. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte mit dem Programm SHELXTL Version 6.14, Bruker AXS, 2003 gegen F2.

Herstellungbeispiele:

30 **Beispiel 1: Synthese des (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Ia)**

- 60 -

Reaktionsschritt 1:**Synthese des (3S)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa)**

- 5 Zur Enantiomerentrennung wurden 450 g (1,39 Mol) *rac*-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin (II) (Reinheit: 98,5 %) in 1160 ml Methyl-*tert*-butylether (MTBE) vorgelegt, dabei bildete sich eine klare hellgelbe Lösung. Anschließend wurde eine Lösung aus 152,2 g (0,69 Mol; 0,5 Equiv.) (2*R*)-(-)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propansäure der Formel (Vb) (91,2% ee) in 2850 ml MTBE innerhalb von 35 Minuten zugetropft. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur (nach ca. 1 Stunde
- 10 ist ein Niederschlag ausgefallen) wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, dreimal mit jeweils 1000 ml MTBE nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt 327,8 g (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(IIa)-(Vb)], das für den zweiten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

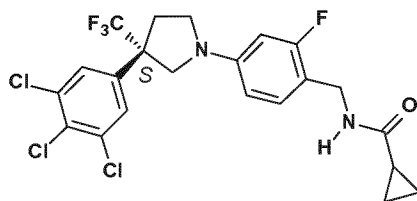
Reaktionsschritt 2:

- 15 327,8 g (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(IIa)-(Vb)] (aus Reaktionsschritt 1) wurden in einem Gemisch aus 1750 ml Wasser und 500 ml 45 %iger Natronlauge verrührt und zweimal mit jeweils 1500 ml MTBE extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phasen wurden diese vereinigt, getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man erhielt 184,3 g (Ausb.: 79,2% der Th.; Reinheit: 99,6 %, 92% ee) (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin (IIa). Das
- 20 Enantiomerenverhältnis der Komponenten (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) : (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluor-methyl)-pyrrolidin der Formel (IIb) war 96 : 4.

Reaktionsschritt 3

- 25 **Synthese des (3S)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIa)**

- 61 -



217,5 g (0,67 Mol) (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorophenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) (aus Reaktionsschritt 2) und 185,5 g (0,67 Mol, 1,0 Equiv.) *N*-[(4-Bromo-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV) wurden in 4000 ml p.a. Toluol vorgelegt und bei

5 Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre (Argon) nacheinander mit 78,3 g (0,81 Mol, 1,2 Equiv.) Natrium-*tert*-butylat, 32,1 g (0,03 Mol, 0,05 Equiv.) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium (0) und 39,7 g (0,06 Mol, 0,10 Equiv.) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen versetzt.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 95 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach dem Abkühlen wurden 175 g Kieselgel und 90 g Celite zum Reaktionsgemisch

10 gegeben, der Feststoff wurde abgesaugt und die organische Phase im Vakuum eingeeengt (starke Schaumbildung). Als Rückstand wurden 367,7 g eines gelben Feststoffes erhalten, der 59 % (lt. HPLC) des gewünschten Produktes (IIIa) enthielt.

Das Rohprodukt wurde anschließend über Kieselgel (5,0 kg) mit dem Laufmittel Dichlormethan chromatographiert. Man erhielt (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-

15 pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) als hellgelben Feststoff in zwei Fraktionen:

Fraktion 1: 162,5 g (Ausb.: 44,8% der Th.; Reinheit: 95,5 %, HPLC)

Fraktion 2: 51,5 g (Ausb.: 12,7% der Th.; Reinheit: 85,1 %, HPLC)

Die Retentionszeit (R_t) an Chiracel AS-RH beträgt für (IIIa) = 11,11 min.

20 Drehwert: $[\alpha]^{20} = +100,6^\circ$ ($c = 1,1$; Chloroform)

Reaktionsschritt 4

Synthese des (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Ia)

72,0 g (0,13 Mol) (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIa) (aus Reaktionsschritt 3) wurden in 3400 ml

25 Methanol vorgelegt, wobei keine vollständige Lösung zu erkennen war. Danach wurden 40,9 g (0,16

- Mol, 1,2 Equiv.) Iod zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 60 °C gerührt (lt. HPLC: 4% (Ia) und 94 % Edukt (IIIa)). Anschließend wurden 22,4 g (0,22 Mol; 1,7 Equiv.) Kaliumacetat und 2,9 ml Wasser hinzugegeben und es wurde weitere 30 Minuten bei 60 °C gerührt (lt. HPLC: 43% (Ia) und Edukt 52 % (IIIa)). Danach erfolgte in gleicher Weise eine erneute Zugabe von 40,9 g (0,16 Mol, 1,2 Equiv.) Iod bei 60 °C und nach weiteren 30 Minuten (lt. HPLC: 65% (Ia) und Edukt 29 % (IIIa)) die letzte Zugabe von 40,9 g (0,16 Mol, 1,2 Equiv.) Iod. Nach weiteren 30 Minuten (lt. HPLC: 73% (Ia) und Edukt 20 % (IIIa)) wurden nochmals 22,4 g (0,22 Mol; 1,7 Equiv.) Kaliumacetat und 2,9 ml Wasser hinzugegeben. Die Reaktionskontrolle nach 15 Minuten (lt. HPLC: 88% (Ia) und Edukt 4 % (IIIa)) und 60 Minuten (lt. HPLC: 88% (Ia) und Edukt 1 % (IIIa)) verdeutlichte das Ende der Reaktion.
- 10 Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und auf 8000 ml Wasser gegeben (braune Emulsion). Bei Zugabe von 1400 ml einer 40%igen wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung trat Entfärbung auf und das Rohprodukt fiel aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zunächst mit Wasser und anschließend mit 500 ml Dichlormethan gewaschen. Danach wurde der Rückstand mit 250 ml 2-Propanol verrührt und in 3000 ml einer 10%igen Salzsäure gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde
- 15 der ausgefallenen Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Umlüfter bei 45 °C getrocknet. Man erhielt 64,8 g (Ausb.: 87,3% der Th, 95,1%, 94% ee) (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) als beigen Feststoff.

Summenformel: C₂₂H₁₉Cl₃F₄N₂O₂

Molekulargewicht: 525,76 g/mol

- 20 LC/MS (ESI Positiv): 508,9 (M-OH); R_t = 1,52

LogP-Wert = 4,06

Drehwert: [α]²⁰ = +94,0° (c = 1,1; Chloroform)

- ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 6,6 (2x CH₂, Cyclopropyl); 14,2 (CH, Cyclopropyl); 28,2 (CH₂, Pyrrolidinyl); 36,9 (CH₂-NH); 46,4 (CH₂-N, Pyrrolidinyl); 61,3 (C-CF₃); 82,9 (C-OH, *cis*); 100,2; 109,2; 131,6 (C-H, Aryl); 162,2 (C-F, Aryl); 115,2 (C-CH₂, Aryl); 127,7 (CF₃); 132,1 (2x C-H, Aryl);
- 25 130,7 (C-Cl, Aryl); 133,5 (2x C-Cl, Aryl) ppm.

Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels Röntgenstrukturbestimmung:Chiralität: *S*(C2), *S*(C3) gemäß der Formel (Ia)

Kristalldaten:

C₂₂ H₁₉ Cl₃ F₄ N₂O₂ (525,74 g/mol)

Monoklin

CuK_α Strahlung

- 63 -

P2₁

Temperatur = 110 K

a = 9.6829(3) Å α = 90°

Wellenlänge = 1.54178 Å

b = 11.3634(4) Å β = 95.568(3)°.

c = 10.2440(4) Å γ = 90°.

Volumen = 1121.84(7) Å³

Z = 2

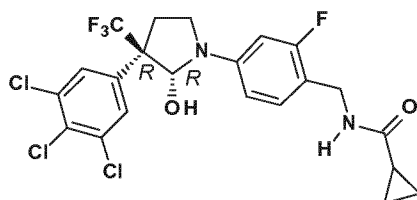
D_x (berechnet) = 1.556 Mg/m³Absorptionskoeffizient = 4.217 mm⁻¹

F(000) 536

Kristallgröße = 0.20 x 0.06 x 0.04 mm³

farblose Nadeln

Beispiel 2: Synthese des (2*R*,3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Id)



Reaktionsschritt 1:

- 5 Zur Enantiomerentrennung wurden 34,85 g (109,4 mMol) *rac*-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II) in 100 ml Methyl-*tert*-butylether (MTBE) vorgelegt und bei Raumtemperatur wurden 9,15 g (43,76 mMol) (2*S*)-(+)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propansäure (Va) (88,4% ee), gelöst in 180 ml MTBE, innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 mg (3*R*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(Iib)-(Va)] angeimpft, und 1,5 Stunden bei 0° C weitergerührt.
- 10 Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit MTBE gewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhielt 26,8 g (Ausb.: 48,1 % der Th.) (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(Iib)-(Va)], das für den zweiten Reaktionsschritt eingesetzt wurde.

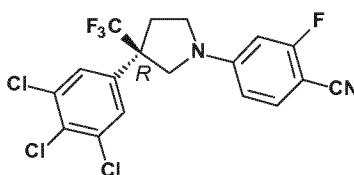
Reaktionsschritt 2:

26,8 g (52,6 mMol) (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(IIb)-(Va)] (aus Reaktionsschritt 1) wurden in 298 ml Essigsäureethylester verrührt und mit 167,7 ml 2N Natronlauge verrührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phasen werden diese vereinigt, getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhielt 14,5 g (Ausb.: 86,5 % der Th.) (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIb).

Das Enantiomerenverhältnis der Komponenten (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluor-methyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) : (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin (IIb) betrug 2,9 : 97,1. Die Retentionszeiten (*R_t*) an Chiracel OD-RH betragen für (IIa) = 9,79 min und für (IIb) = 10,38 min.

Reaktionsschritt 3:

Synthese des (3*R*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitrils der Formel (VIIb)



14,5 g (45,5 mMol) (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIb) (aus Reaktionsschritt 2) wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in 100 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 9,2 g (91,1 mMol, 2 Equiv.) Triethylamin und 8,2 g (59,2 mmol) 2,4-Difluorbenzonitril der Formel (VI) versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch ca. 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der gesamte Reaktionsansatz bei 70 °C im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde auf Kieselgel gezogen und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 14,7 g (73,1 % der Th.; Reinheit: 98,7 %) (3*R*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIb).

Summenformel: C₁₈H₁₁Cl₃F₄N₂

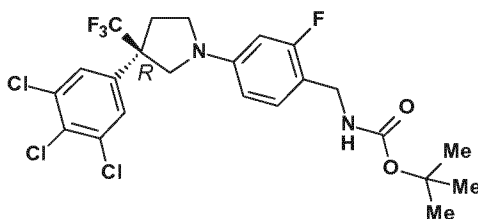
Molekulargewicht: 437,64 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 438,9 (M+1); *R_t* = 4,12 min

LogP-Wert = 5,19

Reaktionsschritt 4:

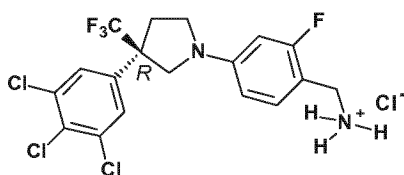
Synthese des (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamids der Formel (VIIIb)



- 5 14,7 g (33,7 mMol) (3*R*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIb) (aus Reaktionsschritt 3) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 350 ml Methanol und 700 ml Dioxan verrührt und nacheinander mit 29,4 g (134,9 mmol; 4,0 Equiv) Di-*tert*-butyldicarbonat und 13,1 g (101,2 mMol; 3 Equiv.) Nickel(II)-chlorid versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 45 Minuten bei 0 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der gesamte Reaktionsansatz
- 10 mit Essigsäureethylester versetzt und anschließend gegen Wasser, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigte Natriumchlorid-Lösung geschüttelt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 9,6 g (52,3 % der Th.) (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonylcarboxamid der Formel (VIIIb) das
- 15 im Reaktionsschritt 5 eingesetzt wurde.

Reaktionsschritt 5:

Synthese des (3*R*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethan ammonium-chlorids der Formel (IXb)



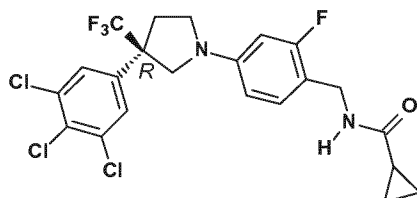
20

9,6 g (17,6 mMol) ((3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonylcarboxamid der Formel (VIIIb) (aus Reaktionsschritt 4) wurden in 50 ml (584,5 mMol) 4*N* Salzsäure in Dioxan ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz im Vakuum eingeeengt. Man erhielt 8,4 g (99,2 % der Th.) (3*R*)-(-)-2-Fluor-

4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzen-methan-ammoniumchlorid der Formel (IXb) das ohne weitere Reinigung für den Reaktionsschritt 6 verwendet wurde.

Reaktionsschritt 6:

Synthese des (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIb)



8,4 g (17,6 mMol) (3*R*)-(-)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethanammmonium-chlorid der Formel (IXb) (aus Reaktionsschritt 5) wurden in 400 ml Dichlormethan vorgelegt und bei 0° C mit 6,1 g (77,2 mMol; 4 Equiv.) Pyridin versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei 0 °C wurden 4,4 g (42,1 mMol) Cyclopropancarbonsäurechlorid zugegeben und danach wurde der gesamte Reaktionsansatz ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz gegen 1M Salzsäure geschüttelt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. 2,0 g (Reinheit: 97,0 %) des vorgereinigten ((3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIb) wurden nochmals mittels isocratischer RP-Säulenchromatographie an der chiralen Phase ChiralPak AS-AH gereinigt. Das Lösungsmittel (Acetonitril) wurde bei 40 °C im Vakuum abgezogen und der Rückstand wurde bei 10 mbar ca. 15 Minuten getrocknet. Man erhielt 1,5 g (16,9 % der Th., Reinheit: 100 %, ee= > 99%) (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIb). Die Retentionszeit (*R_t*) an ChiralPak AS-AH beträgt für (IIIb) = 11,09 min.

Summenformel: C₂₂H₁₉Cl₃F₄N₂O

Molekulargewicht: 509,75 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 511,0 (M+1); *R_t* = 3,95 min

LogP-Wert = 4,79

Drehwert: [α]²⁰ = -100,1° (c = 1,1; Chloroform)

Reaktionsschritt 7:**Synthese des (2*R*,3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Id)**

0,6 g (0,17 mMol) (3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (IIIb) (aus Reaktionsschritt 6) wurden in 40 ml Methanol vorgelegt. Danach wurden bei Raumtemperatur 1,8 g (7,06 mMol, 6 Equiv.) Iod zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden 1,1 g (11,7 mMol; 10 Equiv.) Kaliumacetat zugegeben und es wurde eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Methanol im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und gegen gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde anschließend einmal gegen 1N Salzsäure geschüttelt, abgetrennt und nach dem Trocknen im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/ Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 344,9 mg (52,8 % der Th., Reinheit: 94,8 %) und 178,9 mg (28,8 % der Th.) (2*R*,3*R*)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Id). Die Retentionszeit (*R_t*) an ChiralPak AS-AH beträgt für (Ic) = 8,46 min.

Summenformel: C₂₂H₁₉Cl₃F₄N₂O₂

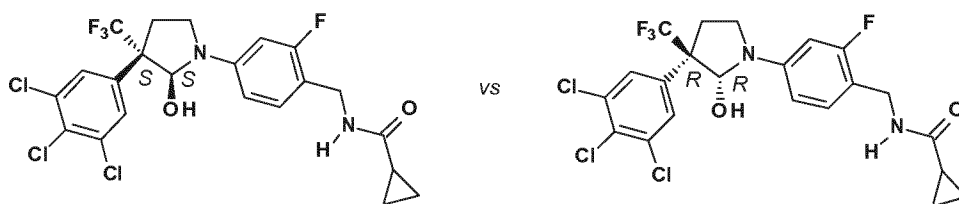
Molekulargewicht: 525,76 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 506,9 (M-OH); *R_t* = 1,51

LogP-Wert = 4,04

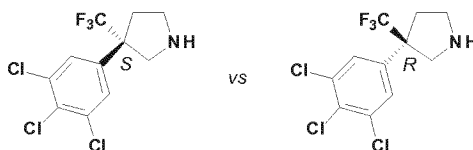
Drehwert: $[\alpha]^{20} = -92,4^\circ$ (c = 1,1; Chloroform)

Beispiel 3: Synthese des (2*S*,3*S*)-(+)-Diastereomer-angereicherten Gemisches bestehend aus den Hauptkomponenten (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) und (2*R*,3*R*)-(-)-Diastereomer der Formel (Id)



Reaktionsschritt 1:

Synthese des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) und (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IIb)



5

Zur Enantiomerenanreicherung wurden 200 g (627,8 mMol) *rac*-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II) in 600 ml Methyl-*tert*-butylether (MTBE) vorgelegt und bei Raumtemperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 75 g (358,5 mMol) (2*S*)-(+)-2-[(Phenylamino)carbonyloxy]-propansäure der Formel (Va) (88,4% ee), gelöst in 1000 ml MTBE, zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 mg (3*R*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidinium Salz [(IIb)-(Va)] angeimpft, und 1,5 Stunden bei 0° C weitergerührt. Die ausgefallenen Kristalle des Salzes der Formel (IIb)-(Va) wurden abgesaugt. Danach wurde die Mutterlauge mit gesättigter wässriger Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, anschließend getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

15

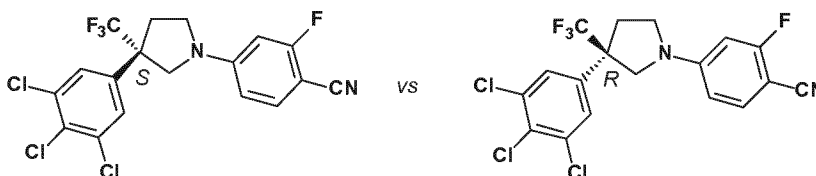
Man erhielt 87,0 g (Ausb.: 43,5 % der Th., 74% ee) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIa) und (3*R*)-(-)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (IIb) im Verhältnis von 87:13.

Die Retentionszeiten (*R_t*) an Chiracel OD-RH betragen für (IIa) = 9,47 min und für (IIb) = 10,20 min.

20

Reaktionsschritt 2:

Synthese des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIa) und (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIb)



25

68,7 g (107,8 mmol) des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidins der Formel (IIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IIb) (aus Reaktionsschritt 1) wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in 429,6 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 43,6 g (431,5 mmol, 4 Equiv.) Triethylamin und 39,0 g (280,5 mmol) 2,4-Difluorbenzonitril der Formel (VI) versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch ca. 18 Stunden bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der gesamte Reaktionsansatz bei 70 °C im Vakuum eingeeengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde auf Kieselgur gezogen und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 66,8 g (59 % der Th.; Reinheit: 83,4 %; 70,6% ee) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIb) im Verhältnis von 85,3:14,7.

Die Retentionszeiten (R_t) an Chiracel OD-RH betragen für das (*S*)-(+)-Enantiomer der Formel (VIIa) = 12,22 min und für das (*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIb) = 12,66 min.

15 Summenformel: $C_{18}H_{11}Cl_3F_4N_2$

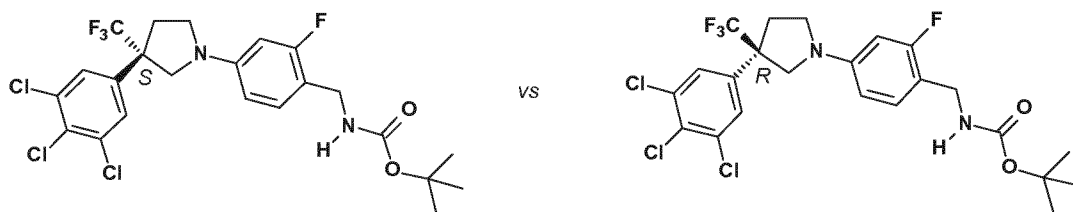
Molekulargewicht: 437,64 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 438,9 (M+1); R_t = 1,74 min

LogP-Wert = 5,11; 5,15

Reaktionsschritt 3:

20 **Synthese des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamid der Formel (VIIIa) und (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIIb)**

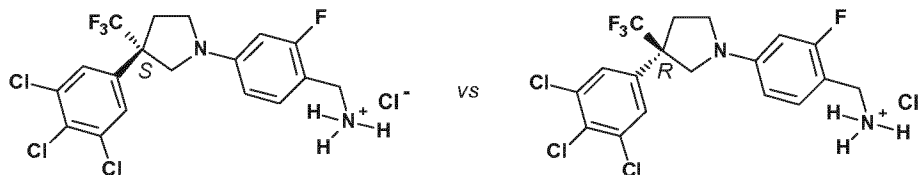


34,4 g (38,1 mmol) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzonitril der Formel (VIIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIb) (aus Reaktionsschritt 2) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 794 ml Methanol und 1580 ml Dioxan verrührt und nacheinander mit 33,3 g (152,6 mmol; 4,0 Equiv) Di-*tert*-butyldicarbonat und 14,8 g (114,4mmol; 3 Equiv.) Nickel(II)-chlorid und portionsweise in 20 Minuten mit 12,7 g (335,7 mmol) Natriumborhydrid versetzt (gegen Ende der Reaktion starke Schaumbildung). Danach wurde das Reaktionsgemisch 45 Minuten bei 0 °C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde der gesamte Reaktionsansatz mit Essigsäureethylester versetzt, mit 1000 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung verrührt und ca. 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat bis zur Wasserphase am Rotationsverdampfer im Vakuum konzentriert. Der wässrige Rückstand wurde gegen Essigsäureethylester geschüttelt (sehr schlechte Phasentrennung), mit
 5 gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und ca. 18 Stunden stehen gelassen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde auf Kieselgur gezogen und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 17,5 g (42,5 % der Th.) eines
 10 (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-butyloxycarbonyl-carboxamid der Formel (VIIIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (VIIIb), das anschließend im Reaktionsschritt 4 weiter umgesetzt wurde.

Reaktionsschritt 4:

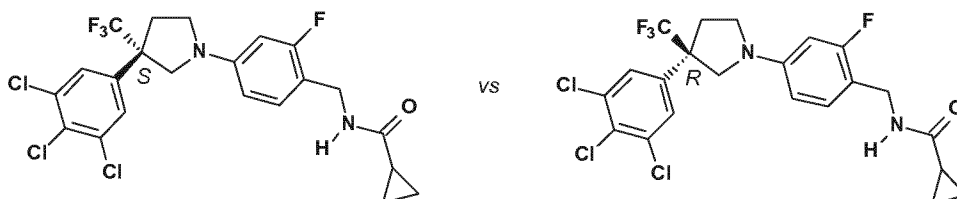
**Synthese des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethan-
 15 ammonium-chlorid der Formel (IXa) und (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IXb)**



16,0 g (14,7 mMol) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-*tert*-
 20 butyloxycarbonyl-carboxamid (VIIIa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer (VIIIb) (aus Reaktionsschritt 3) wurden in 67 ml 4M Salzsäure in Dioxan ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz im Vakuum eingengt. Man erhielt 14,0 g (99,5 % der Th.) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethan-
 25 ammonium-chlorid (IXa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer (IXb), das ohne weitere Reinigung für den Reaktionsschritt 5 verwendet wurde.

Reaktionsschritt 5:

Synthese des (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) und (3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb)



5

15,9 g (16,6 mMol) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]-benzenmethan-ammonium-chlorid der Formel (IXa) und dem (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IXb) (aus Reaktionsschritt 4) wurden in 509 ml Dichlormethan vorgelegt und bei 0° C mit 5,8 g (73,1 mmol; 4 Equiv.) Pyridin versetzt. Nach 10 Minuten Rühren bei 0 °C wurden 4,2 g (39,9 mMol) Cyclopropancarbonsäurechlorid zugegeben und danach wurde der gesamte Reaktionsansatz ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz gegen 1M Salzsäure geschüttelt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 10,2 g (54,1 % der Th., Reinheit: 89,9 %; 76,4 % ee) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) und dem (3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb) im Verhältnis von 88,2:11,8.

Die Retentionszeiten (*R_t*) an Chiracel OD-RH betragen für das (3*S*)-(+)-Enantiomer der Formel (IIIa) = 11,40 min und für das (3*R*)-(-)-Enantiomer der Formel (IIIb) = 10,97 min.

Summenformel: C₂₂H₁₉Cl₃F₄N₂O

Molekulargewicht: 509,75 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 511,0 (M+1); *R_t* = 3,95 min

LogP-Wert = 4,8

Reaktionsschritt 6:

Synthese des (2*S*,3*S*)-(+)-Diastereomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus den Hauptkomponenten (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) und (2*R*,3*R*)-Diastereomer der Formel (Id)

25

- 8,8 g (8,7 mMol) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidiny]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) und dem (3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb) (aus Reaktionsschritt 5) wurden in 530 ml Methanol vorgelegt. Danach wurden bei Raumtemperatur portionsweise 13,2 g (52,1 mMol, 6 Equiv.) Iod zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden 8,5 g (86,8 mMol; 10 Equiv.) Kaliumacetat zugegeben und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde zu dem Reaktionsansatz eine gesättigte Natriumdithionit-Lösung bis zur Entfärbung getropft. Zur Aufarbeitung wurde das Methanol im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und gegen gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde anschließend einmal gegen 1N Salzsäure geschüttelt, abgetrennt und nach dem Trocknen im Vakuum eingeeengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/ Aceton (Gradient) gereinigt. Man erhielt 4,6 g (46,3 % der Th., Reinheit: 90,6 %) und 2,75 g (28,8 % der Th.; Reinheit: 95,6 %) der Verbindung der Formel (Id) als Fraktion 1.
- Als Fraktion 2 wurde ein (2*S*,3*S*)-(+)-Diastereomer-angereichertes Gemisch, bestehend aus den Hauptkomponenten (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidiny]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia) (74,6% ee) und dem (2*R*,3*R*)-Diastereomer der Formel (Id), im Verhältnis von 87,3:12,7 erhalten. Die Retentionszeit (R_t) an ChiralPak IC beträgt für (Ia) = 3,95 min und für (Id) = 4,34 min.
- Fraktion 1 wurde mit anderen Fraktionen mit einer Reinheit kleiner 95% aus Acetonitril umkristallisiert. Zur Trocknung wurde das Produkt in Aceton gelöst und im Vakuum eingeeengt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde das Produkt 5 Tage bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet.

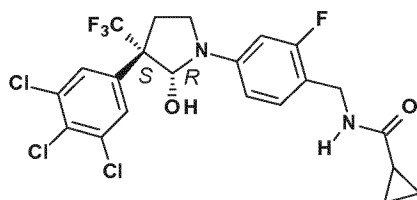
Summenformel: $C_{22}H_{19}Cl_3F_4N_2O_2$

Molekulargewicht: 525,76 g/mol

LC/MS (ESI Positiv): 509,1 (M-OH); R_t = 3,57 min

LogP-Wert = 4,05

- Beispiel 4: Synthese des (2*R*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidiny]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Ib)**



6,7 g (6,5 mMol) eines (3*S*)-(+)-Enantiomer-angereicherten Gemisches, bestehend aus dem (3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa) und dem (3*R*)-Enantiomer der Formel (IIIb) (wurde gemäß Beispiel 3, Reaktionsschritt 5, erhalten) wurden in 400 ml Methanol vorgelegt. Danach wurden bei Raumtemperatur portionsweise 9,9 g (39,3 mMol, 6 Equiv.) Iod zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden 6,4 g (65,5 mMol; 10 Equiv.) Kaliumacetat zugegeben und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Methanol im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen und der Reaktionsansatz mit einer gesättigten Natriumdithionit-Lösung versetzt und geschüttelt. Die organische Phase wurde einmal gegen 1N Salzsäure geschüttelt, abgetrennt und im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde zunächst mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Aceton (Gradient) und anschließend mittels präparativer HPLC gereinigt. Man konnte 1,2 g (36,2 % der Th., Reinheit: 98,6 %) (2*R*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamids der Formel (Ib) als Fraktion 1 isolieren und erhielt als Fraktion 2 die bereits aus Beispiel 1 bekannte Verbindung (Ia).

Summenformel: C₂₂H₁₉Cl₃F₄N₂O₂

Molekulargewicht: 525,76 g/mol

HPLC/MS (ESI Positiv): 508,9 (M-OH); R_t = 1,52 min

LogP-Wert = 4,06

Drehwert: [α]²⁰ = +174,8° (c = 1,1; Chloroform)

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 6,6 (2x CH₂, Cyclopropyl); 14,2 (CH, Cyclopropyl); 25,2 (CH₂, Pyrrolidinyl); 36,8 (CH₂-NH); 45,2 (CH₂-N, Pyrrolidinyl); 59,8 (C-CF₃); 86,7 (C-OH, *trans*); 100,3; 109,2; 131,4 (C-H, Aryl); 162,0 (C-F, Aryl); 115,1 (C-CH₂, Aryl); 126,4 (CF₃); 129,6 (2x C-H, Aryl); 129,6 (C-Cl, Aryl); 134,6 (2x C-Cl, Aryl) ppm.

Biologische Beispiele

25 *Phaedon cochleariae* - Sprühtest (PHAECO)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und füllt mit Wasser, welches eine Emulgatorkonzentration von 1000 ppm enthält, bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer

Testkonzentrationen wird mit emulgatorhaltigem Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern werden diese jeweils in einer Konzentration von 1000 ppm der Präparatelösung zugefügt.

- 5 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

10 **Plutella xylostella - Sprühtest (PLUTMA)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: Alkylarylpolyglykolether

- 15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und füllt mit Wasser, welches eine Emulgatorkonzentration von 1000 ppm enthält, bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer Testkonzentrationen wird mit emulgatorhaltigem Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern werden diese jeweils in einer Konzentration von 1000 ppm der Präparatelösung zugefügt.

- 20 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und mit Larven der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) infiziert.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

25 **Spodoptera frugiperda - Sprühtest (SPODFR)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und füllt mit Wasser, welches eine Emulgatorkonzentration von 1000 ppm enthält, bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer Testkonzentrationen wird mit emulgatorhaltigem Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern werden diese jeweils in einer Konzentration von 1000 ppm der Präparatelösung zugefügt.

Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Tetranychus urticae - Sprühtest, OP-resistent (TETRUR)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und füllt mit Wasser, welches eine Emulgatorkonzentration von 1000 ppm enthält, bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer Testkonzentrationen wird mit emulgatorhaltigem Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern werden diese jeweils in einer Konzentration von 1000 ppm der Präparatelösung zugefügt.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Frankliniella occidentalis - Sprühtest (FRANOC)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und füllt mit Wasser, welches eine Emulgatorkonzentration von 1000 ppm enthält, bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer Testkonzentrationen wird mit emulgatorhaltigem Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern werden diese jeweils in einer Konzentration von 1000 ppm der Präparatelösung zugefügt.

10 Buschbohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt. Nach Abtrocknung werden die behandelten Pflanzen mit einer gemischten Thripspopulation (*Frankliniella occidentalis*) infiziert.

Nach der gewünschten Zeit wird die pflanzenschützende Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass kein Schaden zu sehen ist; 0 % bedeutet, dass der Schaden an der behandelten Pflanze dem der
15 unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Nilaparvata lugens –Test (NILALU)

Lösungsmittel: 14 Gewichtsteile Dimethylformamid

20 Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Gewichtsteilen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit Wasser bis zum Erreichen der gewünschten Konzentration auf. Zur Herstellung weiterer Testkonzentrationen wird mit Wasser verdünnt. Bei erforderlicher Zugabe von Ammoniumsalzen oder/und Penetrationsförderern
25 (Rapsölmethylester), werden diese in einer Konzentration von jeweils 1000ppm nach dem Verdünnen der fertigen Präparatelösung zupipettiert.

Reispflanzen (*Oryza sativa*, var. *Balilla*) werden durch Sprühen mit der Wirkstoffzubereitung in der gewünschten Konzentration behandelt und anschließend mit L3-Larven der braunrückigen Reiszikade (*Nilaparvata lugens*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Zikaden abgetötet wurden und 0 %, dass keine Zikaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

5 **Boophilus microplus – Diptest (BOOPMI DIP)**

Testtiere: Rinderzecken (*Boophilus microplus*) Stamm Parkhurst,SP-resistent

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

10 mg Wirkstoff werden in 0,5 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung verdünnt man die Wirkstofflösung mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

- 10 Diese Wirkstoffzubereitung wird in Röhrchen pipettiert. 8-10 gesogene, adulte, weibliche Rinderzecken (*Boophilus microplus*) werden in ein weiteres Röhrchen mit Löchern überführt. Das Röhrchen wird in die Wirkstoffzubereitung getaucht wobei alle Zecken vollständig benetzt werden. Nach Ablaufen der Flüssigkeit werden die Zecken auf Filterscheiben in Kunststoffschalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt.
- 15 Die Wirkungskontrolle erfolgt nach der gewünschten Zeit auf Ablage fertiler Eier. Eier, deren Fertilität nicht äußerlich sichtbar ist, werden bis zum Larvenschlupf nach etwa 42 Tagen im Klimaschrank aufbewahrt. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, dass keine der Zecken fertile Eier gelegt hat, 0% bedeutet, dass alle Eier fertil sind.

Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

20

Boophilus microplus –Injektionstest (BOOPMI INJ)

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

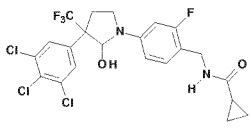
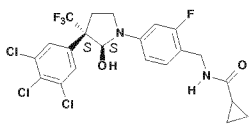
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 mg Wirkstoff mit 0,5 ml Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Lösungsmittel auf die gewünschte Konzentration.

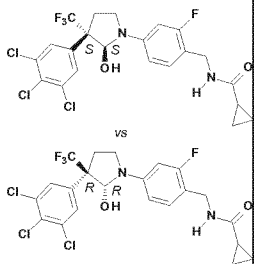
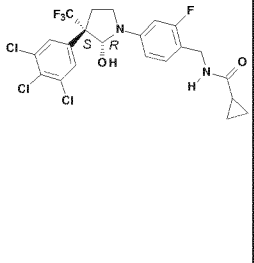
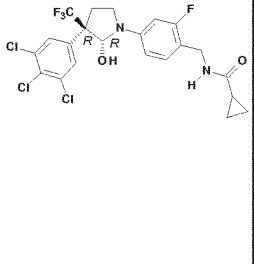
- 25 1µl der Wirkstofflösung wird in das Abdomen von 5 vollgesogenen, adulten, weiblichen Rinderzecken (*Boophilus microplus*) injiziert. Die Tiere werden in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt.

Die Wirkungskontrolle erfolgt nach der gewünschten Zeit auf Ablage fertiler Eier. Eier, deren Fertilität nicht äußerlich sichtbar ist, werden bis zum Larvenschlupf nach etwa 42 Tagen im Klimaschrank aufbewahrt. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, dass keine der Zecken fertile Eier gelegt hat, 0% bedeutet, dass alle Eier fertil sind.

- 5 Bei diesem Test wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Tabelle

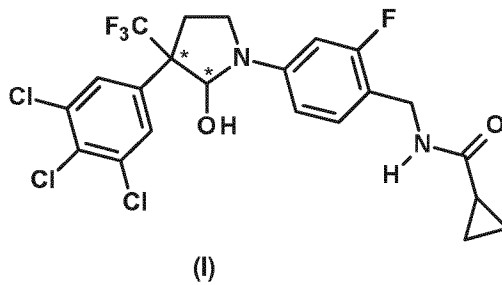
Substanz	Struktur	Tierart	Konzentration	% Wirkung dat*
Bekannt aus WO2012/035011 A1		PHAECO	0.16 ppm	100 7 dat
		PHAECO	0.032 ppm	20 7 dat
		PLUTMA	0.8 ppm	100 7 dat
		PLUTMA	0.16 ppm	55 7 dat
		SPODFR	4 ppm	100 7 dat
		TETRUR	0.8 ppm	100 7 dat
		TETRUR	0.16 ppm	0 7 dat
		FRANOC	4 ppm	90 7 dat
		NILALU	100 ppm	0 2 dat
		NILALU	100 ppm	65 7 dat
		NILALU	100 ppm	80 14 dat
		NILALU	100 ppm	70 21 dat
		BOOPMI DIP	20 ppm	80 7dat
		BOOPMI DIP	4 ppm	60 7 dat
		BOOPMI DIP	0.8 ppm	0 7 dat
		BOOPMI INJ	0.0064 µg/Tier	0 7 dat
Beispiel 1 erfindungsgemäß		PHAECO	0.16 ppm	100 7 dat
		PHAECO	0.032 ppm	100 7 dat
		PLUTMA	0.8 ppm	100 7 dat
		PLUTMA	0.16 ppm	95 7 dat
		SPODFR	4 ppm	100 7 dat
		TETRUR	0.8 ppm	100 7 dat
		FRANOC	4 ppm	90 7 dat
		NILALU	100 ppm	75 2 dat
		NILALU	100 ppm	100 7 dat
		NILALU	100 ppm	100 14 dat

		NILALU	100 ppm	100	21 dat
		BOOPMI DIP	20 ppm	100	7 dat
		BOOPMI DIP	4 ppm	100	7 dat
		BOOPMI DIP	0.8 ppm	90	7 dat
		BOOPMI INJ	0.0064 µg/Tier	60	7 dat
Beispiel 3 erfindungsgemäß		PHAECO	0.16 ppm	100	7 dat
		PHAECO	0.032 ppm	100	7 dat
		PLUTMA	0.8 ppm	100	7 dat
		PLUTMA	0.16 ppm	100	7 dat
		SPODFR	4 ppm	100	7 dat
		TETRUR	0.8 ppm	100	7 dat
		TETRUR	0.16 ppm	60	7 dat
		FRANOC	4 ppm	98	7 dat
		BOOPMI DIP	20 ppm	100	7 dat
		BOOPMI DIP	4 ppm	100	7 dat
		BOOPMI DIP	0.8 ppm	60	7 dat
		BOOPMI INJ	0.0064 µg/Tier	60	7 dat
Beispiel 4 erfindungsgemäß		PHAECO	0.16 ppm	100	7 dat
		PHAECO	0.032 ppm	100	7 dat
		PLUTMA	0.8 ppm	100	7 dat
		PLUTMA	0.16 ppm	100	7 dat
		SPODFR	4 ppm	100	7 dat
		TETRUR	0.8 ppm	100	7 dat
		TETRUR	0.16 ppm	50	7 dat
Beispiel 2 erfindungsgemäß		PHAECO	0.16 ppm	0	7 dat
		PHAECO	0.032 ppm	0	7 dat
		PLUTMA	0.8 ppm	0	7 dat
		PLUTMA	0.16 ppm	0	7 dat
		SPODFR	4 ppm	0	7 dat
		TETRUR	0.8 ppm	0	7 dat
		TETRUR	0.16 ppm	0	7 dat
		FRANOC	4 ppm	0	7 dat

* Tage nach Anwendung

Patentansprüche

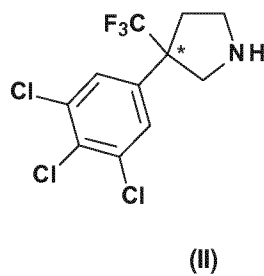
1. Verfahren zur Herstellung von enantiomer-angereicherten *N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamiden der Formel (I)



5

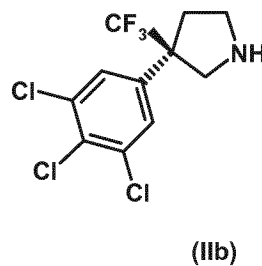
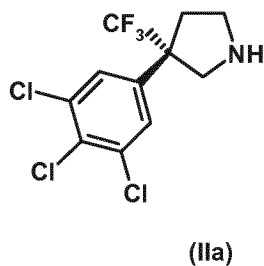
in der stereogene Kohlenstoffatome mit * gekennzeichnet sind,

dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt racemisches 3-(3,4,5-Trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-pyrrolidin der Formel (II)



10 in der das stereogene Kohlenstoffatom mit * gekennzeichnet ist,

mit Hilfe einer geeigneten enantiomerenreinen Säure in die Enantiomeren der Formeln (IIa) und (IIb)

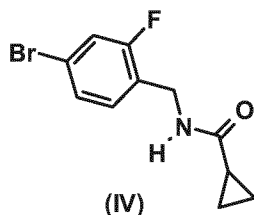


trennt und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt

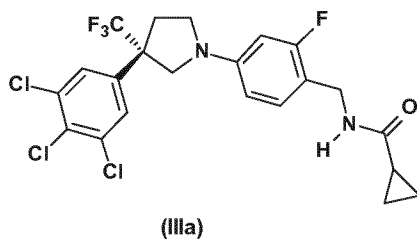
entweder

- 81 -

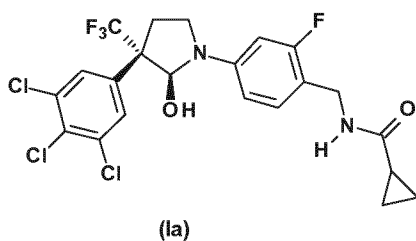
die Verbindung der Formel (IIa) in Gegenwart eines Katalysators mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV)



zum (S)-Enantiomer der Verbindung *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorophenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIa)



umsetzt, und dieses anschließend in einem dritten Reaktionsschritt in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels hydroxyliert, wobei als Hauptkomponente (2*S*,3*S*)-(+)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Ia)

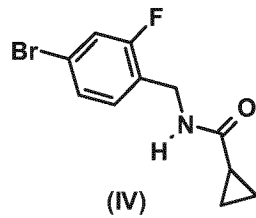


erhalten wird,

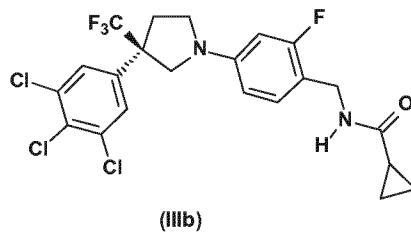
oder

die Verbindung der Formel (IIb) in Gegenwart eines Katalysators mit *N*-[(4-Brom-2-fluorphenyl)methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IV)

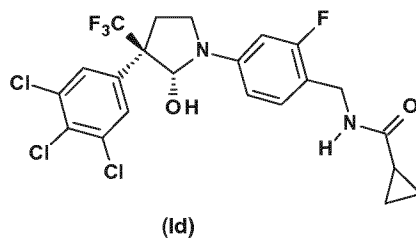
- 82 -



zum (R)-Enantiomer der Verbindung *N*-[[2-Fluor-4-[3-(3,4,5-trichlorphenyl)-3-(trifluormethyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (IIIb)

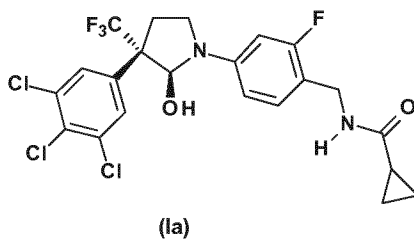


- 5 umsetzt, und dieses anschließend in einem dritten Reaktionsschritt in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels hydroxyliert, wobei als Hauptkomponente (2R,3R)-(-)-*N*-[[2-Fluor-4-[2-hydroxy-3-(3,4,5-trichlor-phenyl)-3-(trifluor-methyl)-1-pyrrolidinyl]phenyl]methyl]-cyclopropan-carboxamid der Formel (Id)



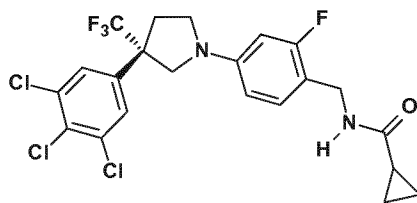
- 10 erhalten wird.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (Ia)



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (IIIa)

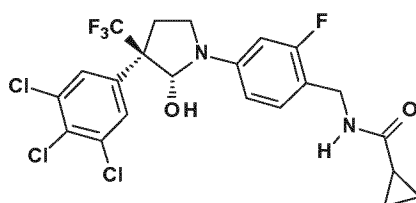
- 83 -



(IIIa)

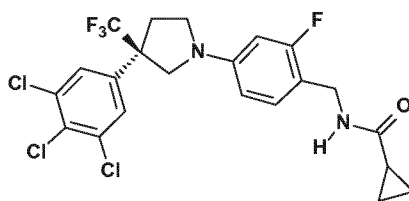
in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels hydroxyliert.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (Id)



(Id)

5 dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel (IIIb)

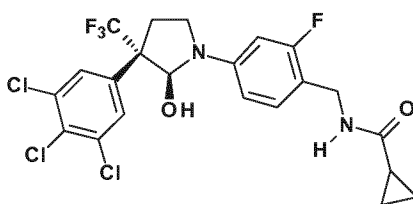


(IIIb)

in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels hydroxyliert.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroxylierung mit Iod in Gegenwart von Kaliumacetat und einer geeigneten Sauerstoffquelle durchführt.

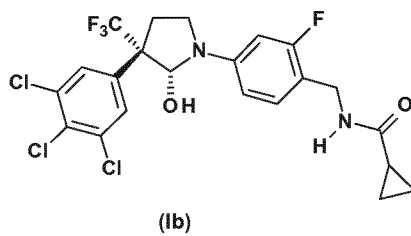
10 5. Verbindung der Formel (Ia)



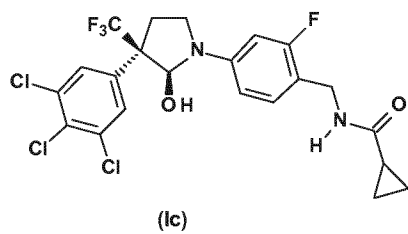
(Ia)

6. Verbindung der Formel (Ib)

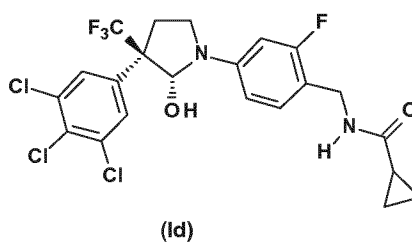
- 84 -



7. Verbindung der Formel (Ic)

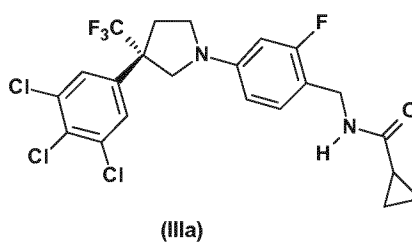


8. Verbindung der Formel (Id)



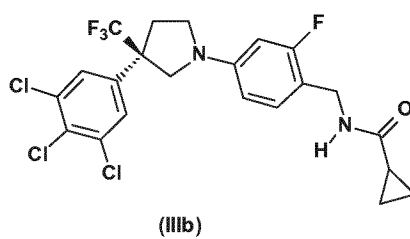
5

9. Verbindung der Formel (IIIa)



- 85 -

10. Verbindung der Formel (IIIb)



11. Verwendung von Verbindungen der Formel (Ia) zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.

12. Verwendung von Verbindungen der Formel (Ib) zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/060376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D207/12
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/035011 A1 (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; MIHARA JUN [JP]; HATAZAWA MAMORU [JP]; YAMA) 22 March 2012 (2012-03-22) cited in the application page 119; compounds A1-154 -----	5-8, 11, 12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

Date of the actual completion of the international search

16 June 2016

Date of mailing of the international search report

27/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bareyt, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/060376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012035011	A1	22-03-2012	
		AR 082987 A1	23-01-2013
		AU 2011303966 A1	21-03-2013
		CL 2013000674 A1	28-03-2014
		CN 103282347 A	04-09-2013
		CO 6731068 A2	15-08-2013
		EP 2616437 A1	24-07-2013
		JP 5851509 B2	03-02-2016
		JP 2012082186 A	26-04-2012
		JP 2013538222 A	10-10-2013
		KR 20130143032 A	30-12-2013
		PE 11612013 A1	05-10-2013
		RU 2013116745 A	20-10-2014
		TW 201305105 A	01-02-2013
		US 2014046069 A1	13-02-2014
		UY 33603 A	30-04-2012
		WO 2012035011 A1	22-03-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D207/12
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/035011 A1 (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; MIHARA JUN [JP]; HATAZAWA MAMORU [JP]; YAMA) 22. März 2012 (2012-03-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 119; Verbindungen A1-154 -----	5-8, 11, 12



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juni 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2016

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bareyt, Sébastien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/060376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2012035011	A1	22-03-2012	AR	082987 A1	23-01-2013
			AU	2011303966 A1	21-03-2013
			CL	2013000674 A1	28-03-2014
			CN	103282347 A	04-09-2013
			CO	6731068 A2	15-08-2013
			EP	2616437 A1	24-07-2013
			JP	5851509 B2	03-02-2016
			JP	2012082186 A	26-04-2012
			JP	2013538222 A	10-10-2013
			KR	20130143032 A	30-12-2013
			PE	11612013 A1	05-10-2013
			RU	2013116745 A	20-10-2014
			TW	201305105 A	01-02-2013
			US	2014046069 A1	13-02-2014
			UY	33603 A	30-04-2012
			WO	2012035011 A1	22-03-2012
