(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
24. Juni 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/069495 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 213/69 (2006.01) *A61K 31/4412* (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008738

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2009 (08.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08172151.6 18. Dezember 2008 (18.12.2008) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ADELT, Isabelle** [FR/DE]; Bettina-von-Arnim Str. 3, 42781 Haan (DE). **VELTEN, Robert** [DE/DE]; Heerstr. 17, 40764 Langenfeld (DE). **WIESE, Welf Burkhard** [DE/DE]; Von-Knipro-de-Weg 9b, 40764 Langenfeld (DE). **WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike** [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). **KUCK, Karl-Heinz** [DE/DE]; Pastor-Loeh-Str. 30a, 40764 Langenfeld (DE). **DAHMEN, Peter** [DE/DE]; Altebrücker Str. 61, 41470 Neuss (DE). **VOERSTE, Arnd** [DE/DE]; Mozartstr. 3-5, 50674 Köln (DE). **EBBERT, Ronald** [DE/DE]; Leskowstr. 60, 90475 Nürnberg (DE). **VON NUSSBAUM, Franz** [DE/DE]; Friedenstr. 75, 40219 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT**; Business Planning and Administration, Law and Patents, Patents and Licensing, Alfred-Nobel-Str. 50, Building 6100 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2010/069495 A1

(54) Title: ATPENINS

(54) Bezeichnung : ATPENINE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing specific 2-pyridones and 2-pyridinoles, to novel compounds of both of said types, and to the use thereof as biologically active compounds, particularly for controlling destructive microorganisms in pest management, in the medical field, and in material protection.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen von bestimmten 2-Pyridonen und 2-Pyridinolen, neue Verbindungen dieser beiden Typen sowie deren Verwendung als biologisch aktive Verbindungen, insbesondere zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz, im medizinischen Bereich und im Materialschutz.

Atpenine

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen von bestimmten 2-Pyridonen und 2-Pyridinolen, neue Verbindungen dieser beiden Typen sowie deren Verwendung als biologisch aktive Verbindungen, insbesondere zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz, im medizinischen Bereich und im Materialschutz.

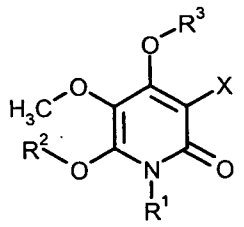
Bestimmte substituierte 2-Pyridone und 2-Pyridinole sowie deren biologische Wirkung z.B. als Fungizide oder als Insektizide sind bereits bekannt geworden. Die Herstellung bestimmter 2-Pyridone und 2-Pyridinole durch Fermentation und gegebenenfalls durch nachfolgende Derivatisierung ist ebenfalls bereits beschrieben [siehe z.B. *J. Antibiotics* **1988**, *41*, 1769-1773, *ibid.* **1990**, *43*, 1064-1068, *ibid.* **1990**, *43*, 1553-1558, *ibid.* **1992**, *45*, 1970-1973, *Pestic. Sci.* **1989**, *27*, 155-164, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1885-1887, *Agric. Biol. Chem.* **1991**, *55*, 2629-2631, EP-A 1 512 402 (WO 03/103667) , JP-A 4-224559].

Nachteilig für eine Anwendung dieser Verfahren ist, dass damit nur solche 2-Pyridone bzw. 2-Pyridinole erhalten werden können, die von dem verwendeten Fermentationsstamm produziert werden oder sich aus den Fermentationsprodukten durch weitere Derivatisierung erhalten lassen.

Weiterhin ist die Synthese von bestimmten 2-Pyridonen bzw. 2-Pyridinolen bekannt (vgl. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6173-6178 bzw. *J. Heterocyclic Chem.* **1995**, *32*, 1117-1124, WO 2006/137389, K.A. Hughes' Poster "Synthethic Atpenin Analgos: Potent Mitochondrial Inhibitors of fungal & Mammalian Succinate-ubiquinone Oxidoreductase" auf dem 236th ACS Meeting 2008). Hierbei werden ausgehend von 2-Chlorpyridin die Substituenten am Heterocyclus in einer linearen Sequenz durch schrittweise Funktionalisierung eingeführt. Nachteilig für eine Anwendung dieses Verfahrens sind die vielstufige Synthese, die notwendige Durchführung mehrfacher Metallierungsreaktionen sowie die geringe Gesamtausbeute. So erfordert beispielsweise der beschriebene Aufbau des pentasubstituierten Pyridins von Atpenin B vier Metallierungs- sowie eine Metall-Halogen-Austausch-Reaktion und liefert das Produkt in 13 linearen Stufen in nur 2,6 % Gesamtausbeute.

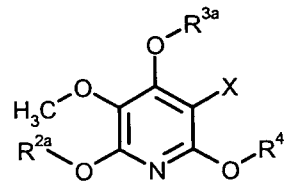
Es war daher überraschend, dass bestimmte 2-Pyridone bzw. 2-Pyridinole auch in einem Reaktionsschritt durch Kondensation geeigneter Reaktanden erhalten werden kann.

Erfindungsgemäß werden nun Verfahren bereitgestellt, die die Synthese von 2-Pyridonen der allgemeinen Formel (I)



(I)

sowie von 2-Pyridinolen der allgemeinen Formel (II)



(II)

in welchen

X für Wasserstoff, -C(=O)OR^5, -C(=O)NR^{6}R^7, -C(=O)CR^{8}R^{9}R^{10}, oder für jeweils gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht,

R^1 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{2a} für Methyl oder Ethyl steht,

R^3 für Wasserstoff steht,

R^{3a} und R^4 beide gleichzeitig für Wasserstoff oder beide gleichzeitig für Acetyl stehen,

R^5 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Bicycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^6 für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl; C_2-C_6-Halogenalkyl, Halogen-C_2-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C_1-C_3-Alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, (C_1-C_3-Alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl; Halogen-(C_1-C_3-alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, Halogen-(C_2-C_3-alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; für -CH_2-C≡C-R^{11} oder -CH_2-CH=CH-R^{11} steht,

R^7 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenylalkyl oder für -M-Q-Z steht,

R^8 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^9 für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, oder Bicycloalkyl steht,

R^{10} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Bicycloalkyl, Bicycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

R^9 und R^{10} außerdem gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Carbocyclus oder Heterocyclus bilden, welcher gesättigt oder ungesättigt sein kann und welcher mit einem weiteren Carbocyclus anelliert sein kann, und welcher außerdem gegebenenfalls substituiert sein kann,

R^{11} für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, C_3-C_7-Cycloalkyl, (C_1-C_4-Alkoxy)carbonyl, (C_3-C_6-Alkenyloxy)carbonyl, (C_3-C_6-Alkinyloxy)carbonyl oder Cyano steht,

M für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen, Cycloalkenylen, Bicycloalkylen, Arylen oder Hetarylen steht,

Q für eine direkte Bindung, C_1-C_4-Alkylen, C_2-C_4-Alkenylen, C_1-C_4-Alkylenoxy, Oxy-C_1-C_4-alkylen, O, S, SO, SO_2 oder NR^{12} steht,

Z für Wasserstoff oder für Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 oder Z^6 steht, wobei Q nicht für O, S, SO, SO_2, NR^{12} steht, wenn Z für Wasserstoff steht,

Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,

Z^2 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridinyl steht,

Z^3 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl und/oder $-(CR^{13}R^{14})_mSiR^{15}R^{16}R^{17}$ substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,

Z^4 für unsubstituiertes C_1-C_{20}-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogendialkylamino, $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

Z^5 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20}-Alkenyl oder C_2-C_{20}-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

Z^6 für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituierten, gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Ring steht, welcher ein Siliziumatom als Ringglied enthält, wobei dann Q für eine direkte Bindung oder C_1-C_4-Alkylen steht,

oder

M-Q-Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro2-benzothien-4-yl oder für 1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-1,4-methanonaphthalen-5-yl stehen,

R^{12} für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Alkenyl, C_3-C_8-Alkinyl, C_2-C_6-Halogenalkyl, C_3-C_6-Halogenalkenyl, C_3-C_6-Halogenalkinyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl steht,

R^{13} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

m für 0, 1, 2 oder 3 steht,

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Halogenalkyl stehen,

R^{17} für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_2-C_6-Halogenalkenyl, C_2-C_6-

Halogenalkinyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

aus gut zugänglichen Ausgangsprodukten in hoher chemischer Variabilität und in einfacher Weise gestatten.

Erfindungsgemäß können die 2-Pyridone der Formel (I) bzw. die 2-Pyridinole der Formel (II) als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen erhalten werden.

Vorzugsweise lassen sich Verbindungen der Formeln (I) und (II) herstellen, in welchen die einzelnen Reste folgende Bedeutungen haben:

X steht bevorzugt für Wasserstoff, $-C(=O)OR^5$, $-C(=O)NR^6R^7$, $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$, für -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl, welche im Arylteil oder Hetarylteil jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylhtio, C_3-C_6-Cycloalkyl, C_1-C_2-Alkylendioxy, C_1-C_2-Halogenalkylendioxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl, Hetaryloxy substituiert sein können, wobei letztere Aryl-, Aryloxy-, Hetaryl- und Hetaryloxy-Substituenten wiederum durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Alkylthio oder C_1-C_4-Halogenalkylhtio substituiert sein können.

X steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, $-C(=O)OR^5$, $-C(=O)NHR^7$, $-C(=O)NR^6R^7$, $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$, -C(=O)Aryl, welches im Arylteil gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propoxy, n-, i-, s-, t-Butoxy, Trifluormethoxy, Cyclopropyl, Cyclohexyl, Methylendioxy, Ethylendioxy, Difluormethylendioxy, Tetrafluorethylendioxy, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein kann, wobei letztere Phenyl- und Phenoxy-Substituenten wiederum durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Trifluormethoxy substituiert sein können.

X steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

X steht ganz besonders bevorzugt für $-C(=O)OR^5$.

X steht ganz besonders bevorzugt für $-C(=O)NHR^7$ oder $-C(=O)NR^6R^7$.

X steht ganz besonders bevorzugt für $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$.

X steht ganz besonders bevorzugt für Phenylcarbonyl oder Naphthylcarbonyl, welche gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Cyclohexyl, Methylendioxy, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein können, wobei letztere Phenyl- und Phenoxy-Substituenten wiederum durch Fluor, Chlor, Cyano, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiert sein können.

R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Allyl, Propargyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder C_1-C_4-Halogenalkoxy substituiertes Arylmethyl.

R^1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, n-Propyl, i-Propyl, Allyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, oder Methoxy substituiertes Benzyl.

R^1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, n-Propyl, Allyl oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methoxy substituiertes Benzyl.

R^2 steht bevorzugt für Wasserstoff.

R^2 steht außerdem bevorzugt für Methyl.

R^2 steht außerdem bevorzugt für Ethyl.

R^2 steht besonders bevorzugt für Methyl.

R^{2a} steht bevorzugt für Methyl.

R^{2a} steht außerdem bevorzugt für Ethyl.

R^{2a} steht besonders bevorzugt für Methyl.

R^{3a} und R^4 stehen bevorzugt beide gleichzeitig für Wasserstoff.

R^{3a} und R^4 stehen außerdem bevorzugt beide gleichzeitig für Acetyl.

R^{3a} und R^4 stehen besonders bevorzugt beide gleichzeitig für Wasserstoff.

R^5 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, Allyl, Propargyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiertes Arylmethyl.

R^5 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Benzyl.

R^5 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^6 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl; C_2-C_4-Halogenalkyl, Halogen-C_2-C_3-alkoxy-C_1-C_3-alkyl, C_3-C_8-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C_1-C_3-Alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, (C_1-C_3-Alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl; Halogen-(C_1-C_3-alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, Halogen-(C_2-C_3-alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; für $-CH_2-C\equiv C-R^{11}$ oder $-CH_2-CH=CH-R^{11}$.

R^6 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Difluorethyl, Trifluorethyl, $-CH_2-CO-CH_3$, $-CH_2-CO-CH_2CH_3$, $-CH_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-CO-CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CH_3$, $-CH_2-CO_2CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2-CO-CF_3$, $-CH_2-CO-CCl_3$, $-CH_2-CO-CH_2CF_3$, $-CH_2-CO-CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CF_3$, $-(CH_2)_2-CO-CH_2CCl_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CF_2CF_3$, $-CH_2-CO_2CH_2CCl_3$, $-CH_2-CO_2CCl_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CF_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CF_2CF_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CH_2CCl_3$, $-(CH_2)_2-CO_2CCl_2CCl_3$; für $-CH_2-C\equiv C-R^{11}$ oder $-CH_2-CH=CH-R^{11}$.

R^6 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Cyclopropyl, $-CH_2-C\equiv CH$ oder $-CH_2-CH=CH_2$.

R^6 steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff und Methyl.

R^7 steht bevorzugt für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Phenyl, welches gegebenenfalls substituiert sein kann, substituiertes C_1-C_6-Alkyl oder für -M-Q-Z.

R^7 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Methyl, Propyl (insbesondere 2-Phenylpropyl), n-Butyl oder Pentyl (insbesondere 2-Methyl-butyl) oder für -M-Q-Z.

R^8 steht bevorzugt für Wasserstoff oder C_1-C_8-Alkyl.

R^8 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl.

R^8 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^9 steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio oder C_3-C_6-Cycloalkyl.

R^9 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-, i-Propoxy, n-, i-, s-, t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n-, i-Propylthio, n-, i-, s-, t-Butylthio oder Cyclopropyl.

R^9 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl.

R^{10} steht bevorzugt für Wasserstoff,
für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_3-C_7-Cycloalkyl (welches wiederum durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert sein kann), Phenyl, Benzyl, Phenyloxy, Benzyloxy (welche jeweils wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl, Phenoxy, Hetaryl oder Hetaryloxy substituiert sein kann, wobei letztere Phenyl-, Phenoxy-, Hetaryl- oder Hetaryloxy-Substituenten wiederum gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein können) oder Hetaryl (welches wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl, Phenoxy, Hetaryl oder Hetaryloxy substituiert sein kann, wobei letztere Phenyl-, Phenoxy-, Hetaryl- oder Hetaryloxy-Substituenten wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein können) substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{12}-Alkyl, C_2-C_{12}-Alkenyl oder C_2-C_{12}-Alkinyl,
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenoxy (welches wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein kann) substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Phenyl oder Hetaryl.

R^{10} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff,
für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl

(wobei Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl wiederum durch Methyl, Ethyl, i-Propyl substituiert sein können), Phenyl, Phenyloxy, Benzyloxy (welche jeweils wiederum durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert sein können, wobei letztere Phenyl- oder Phenoxy-Substituenten wiederum gegen durch Chlor, Cyano oder Trifluormethyl substituiert sein können), Thienyl (welches wiederum durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiert sein kann), Isoxazolyl (welches wiederum durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiert sein kann) substituiertes C_1-C_{10}-Alkyl, C_2-C_{10}-Alkenyl oder C_2-C_{10}-Alkinyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Trifluormethyl, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy, Chlor-trifluormethyl-phenoxy substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Thienyl, Isoxazolyl oder Pyridinyl.

R^9 und R^{10} bilden außerdem gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen C_3-C_7-Cycloalkyl- oder C_3-C_7-Cycloalkenyl-Ring, welcher mit einem Phenylring anneliert sein kann, und welcher außerdem gegebenenfalls durch C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert sein kann.

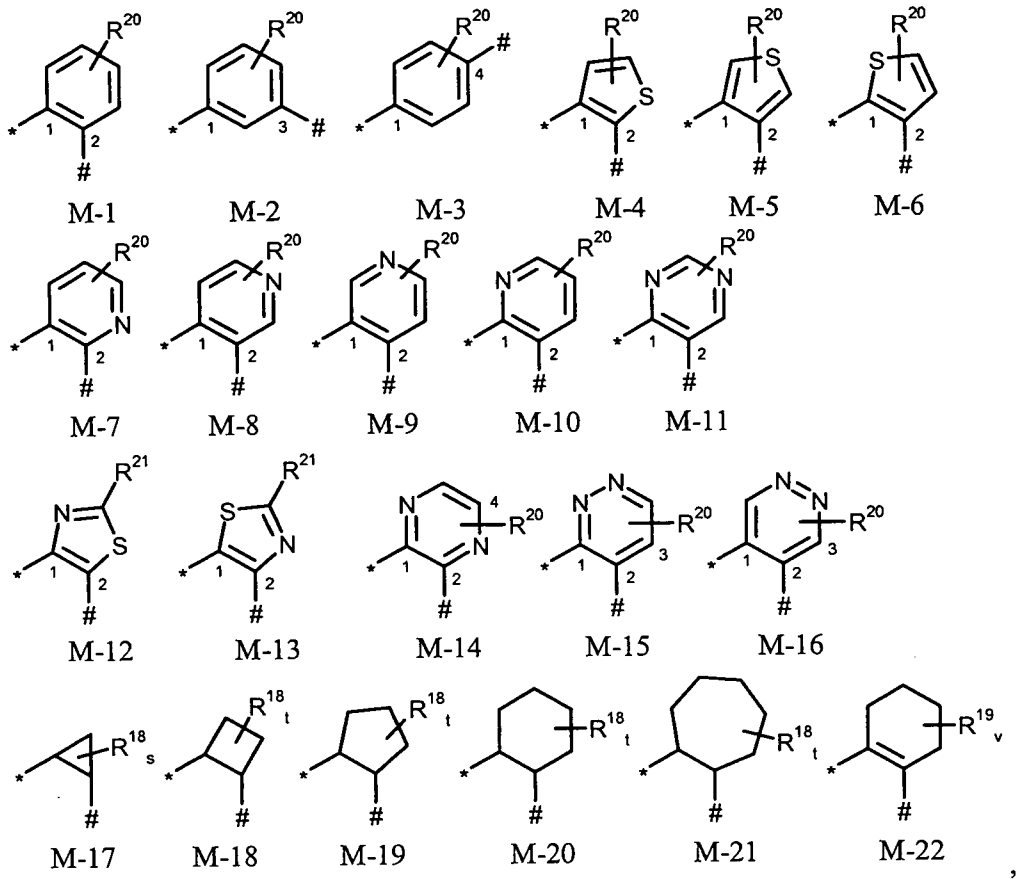
R^9 und R^{10} bilden außerdem gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclopentenyl-, Cyclohexyl-, Cyclohexenyl-, Cyclheptyl-Ring, welche mit einem Phenylring anneliert sein können, und welche außerdem gegebenenfalls durch Methyl, n-Propyl oder Methoxy substituiert sein können.

R^{11} steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_2-C_4-Alkenyl, C_2-C_4-Alkinyl, C_3-C_6-Cycloalkyl oder (C_1-C_4-Alkoxy)carbonyl.

R^{11} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

M steht bevorzugt für einfach oder mehrfach durch R^{18} substituiertes Cycloalkylen oder einfach bis vierfach durch R^{19} substituiertes Cyclalkenylen, für jeweils einfach oder mehrfach durch R^{20} substituiertes Phenylen, Naphthylen, Thiophenylen, Pyridinylen, Pyrimidinylen, Pyridazinylen oder Pyrazinylen oder für einfach durch R^{21} substituiertes Thiazolylen.

M steht bevorzugt für einen der folgenden Cyclen



wobei die mit „#" markierte Bindung mit dem Rest Q-Z verknüpft ist.

M steht besonders bevorzugt für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-7, M-8, M-11, M-12, M-13, M-17, M-19, M-20 und M-22.

M steht ganz besonders bevorzugt für einen Cyclus ausgewählt aus M-1, M-2, M-3, M-4, M-7, M-8, M-11, M-12, M-13, M-20 und M-22.

M steht insbesondere bevorzugt für M-1 und M-3.

R^{18} steht für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder C_1-C_4-Alkyl, wobei die Reste R^{18} gleich oder verschieden sind, wenn s oder t größer als 1 sind.

R^{18} steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, wobei die Reste R^{18} gleich oder verschieden sind, wenn s oder t größer als 1 sind.

R^{18} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl, wobei die Reste R^{18} gleich oder verschieden sind, wenn s oder t größer als 1 sind.

s steht für 1 oder 2.

t steht für 1, 2, 3, oder 4.

R^{19} steht für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl.

R^{19} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl.

R^{19} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

v steht für 1, 2, 3 oder 4.

v steht bevorzugt für 1 oder 2.

v steht besonders bevorzugt für 1.

R^{20} steht für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Haloalkyl, C_1-C_4-Haloalkoxy.

R^{20} steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy.

R^{20} steht für den Fall, dass M für M-1, M-2 oder M-3 steht, besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl.

R^{20} steht für den Fall, dass M für M-4, M-5 oder M-6 steht, außerdem besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Methyl.

R^{20} steht für den Fall, dass M für M-7, M-8, M-9 oder M-10 steht, außerdem besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl.

R^{20} steht für den Fall, dass M für M-11, M-14, M-15 oder M-16 steht, außerdem besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl.

R^{20} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^{21} steht für Wasserstoff, Methyl, Methylthio oder Trifluormethyl.

R^{21} steht bevorzugt für Wasserstoff.

R^{21} steht außerdem bevorzugt für Methyl.

R^{21} steht außerdem bevorzugt für Trifluormethyl.

Q steht bevorzugt für eine direkte Bindung.

Q steht außerdem bevorzugt für $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, besonders bevorzugt für $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$.

Q steht außerdem bevorzugt für -CH=CH-, $-CH_2-CH=CH-$, $-CH(CH_3)-CH=CH-$, besonders bevorzugt für -CH=CH-.

Q steht außerdem bevorzugt für O, S, SO, SO_2, besonders bevorzugt für O.

Q steht außerdem bevorzugt für NR^{12}, besonders bevorzugt für NH.

Q steht ganz besonders bevorzugt für eine direkte Bindung.

Z steht bevorzugt für Wasserstoff, wobei Q nicht für O, S, SO, SO_2, NR^{12} steht.

Z steht bevorzugt für Z^1.

Z^1 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes Phenyl.

Z^1 steht auch besonders bevorzugt für einfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht auch besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht auch besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,3-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

Z^1 steht ganz besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden in 2,4,6-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind.

W^1 steht für Halogen, Cyano, Nitro, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

oder die Gruppierungen $-(CR^{13}R^{14})_mSiR^{15}R^{16}R^{17}$ oder $-C(Q^1)=N-Q^2$, worin

Q^1 für Wasserstoff, Hydroxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

Q^2 für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

sowie jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen, und/ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzoyl, Benzoylethenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder Heterocyclylalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen.

W^1 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, jeweils zweifach verknüpftes Difluormethylendioxy oder Tetrafluorethylendioxy,

oder die Gruppierungen $-CH_2Si(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$ oder $-C(Q^1)=N-Q^2$, worin

Q^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht und

Q^2 für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy steht.

Z steht bevorzugt für Z^2.

Z^2 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht besonders bevorzugt für einfach substituiertes 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht auch besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht auch besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl oder 4-Pyridinyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 5-Position substituiertes 2-Pyridinyl oder in 6-Position substituiertes 3-Pyridinyl, wobei die Substituenten jeweils aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes 2-Pyridinyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 4,6-Position substituiertes 3-Pyridinyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

Z^2 steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes 4-Pyridinyl, wobei die Substituenten aus der Liste W^2 ausgewählt sind.

W^2 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_6-Alkyl, C_2-C_4-Alkenyl, C_2-C_4-Alkinyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulphinyl, C_1-C_4-Alkylsulphonyl, C_3-C_6-Cycloalkyl; für C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Halogenalkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_4-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen; für $-SO_2NR^{22}R^{23}$, $-C(=O)R^{24}$, $-C(=S)R^{24}$, $-Si(R^{25})_3$, C_2-C_4-Alkenylen-$Si(R^{25})_3$, C_2-C_4-Alkinylen-$Si(R^{25})_3$, $-NR^{22}R^{23}$, $-CH_2-NR^{22}R^{23}$ stehen, worin

R^{22} für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, $-C(=O)R^{24}$ oder $-C(=S)R^{24}$ steht,

R^{23} für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, $-C(=O)R^{24}$ oder $-C(=S)R^{24}$ steht,

R^{22} und R^{23} außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{26} enthalten kann,

R^{24} für Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder $-NR^{27}R^{28}$ steht,

R^{25} für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Halogenalkyl steht, wobei die drei Reste R^{25} jeweils gleich oder verschieden sein können,

R^{26} für Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl steht,

R^{27} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{28} Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{27} und R^{28} außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen oder C_1-C_4-Alkyl substituierten gesättigten Heterocyclus mit 5 bis 8 Ringatomen bilden, wobei der Heterocyclus 1 oder 2 weitere, nicht benachbarte Heteroatome aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel oder NR^{26} enthalten kann,

W^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec- oder tert-Butylthio, Methylsulphinyl, Ethylsulphinyl, n- oder iso-Propylsulphinyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulphinyl, Methylsulphonyl, Ethylsulphonyl, n- oder iso-Propylsulphonyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butylsulphonyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trichlormethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, $-SO_2NMe_2$, $-C(=O)R^{24}$, $-C(=S)R^{24}$, $-Si(R^{25})_3$, $-CH=CH-Si(R^{25})_3$, $-CH_2-CH=CH-Si(R^{25})_3$, $-CH=CH-CH_2-Si(R^{25})_3$, $-C\equiv C-Si(R^{25})_3$, $-CH_2-C\equiv C-Si(R^{25})_3$, $-C\equiv C-CH_2-Si(R^{25})_3$, $-CH_2-C\equiv C-CH_2-Si(R^{25})_3$, $-NR^{22}R^{23}$, $-CH_2-NR^{22}R^{23}$.

R^{22} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, $-C(=O)R^{24}$ oder $-C(=S)R^{24}$.

R^{22} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{23} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, $-C(=O)R^{24}$ oder $-C(=S)R^{24}$.

R^{23} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{22} und R^{23} bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R^{26} substituiert sein kann.

R^{24} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder $-NR^{27}R^{28}$.

R^{24} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder $-NR^{27}R^{28}$.

R^{25} steht bevorzugt für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl oder Ethylthioethyl, wobei die drei Reste R^{25} jeweils gleich oder verschieden sein können.

R^{25} steht besonders bevorzugt für Methyl, Methoxy, Methoxymethyl oder Methylthiomethyl, wobei die drei Reste R^{25} jeweils gleich oder verschieden sein können.

R^{25} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl.

R^{26} steht bevorzugt für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl.

R^{26} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl.

R^{27} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl.

R^{27} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{28} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl.

R^{28} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{27} und R^{28} bilden außerdem gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituierten gesättigten Heterocyclus aus der Reihe Morpholin, Thiomorpholin oder Piperazin, wobei das Piperazin am zweiten Stickstoffatom durch R^{26} substituiert sein kann.

Z steht auch bevorzugt für Z^3.

Z^3 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, $-CH_2Si(CH_3)_3$ und/oder $-Si(CH_3)_3$ substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Z^3 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Methyl, Cyclopropyl, $-CH_2Si(CH_3)_3$ und/oder $-Si(CH_3)_3$ substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Bicyclo[2.2.1]-heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl.

Z^3 steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Cyclopropyl.

Z steht auch bevorzugt für Z^4.

Z^4 steht bevorzugt für unsubstituiertes C_1-C_{20}-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylsulfinyl, C_1-C_6-Alkylsulfonyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylamino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, C_1-C_6-Halogenalkylthio, C_1-C_6-Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6-Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_1-C_6-Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6-alkyl)amino, -$SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Halogenalkyl substituiert sein kann.

Z^4 steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes C_1-C_{20}-Alkyl.

Z^4 steht auch besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylamino, Di(C_1-C_4-alkyl)amino, C_1-C_4-Halogenalkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_4-Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_4-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, -$SiR^{15}R^{16}R^{17}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl; ganz besonders bevorzugt für durch Fluor, Chlor, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec-, tert-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder iso-Propylsulfonyl, n-, iso-, sec-, tert-Butylsulfonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec-, tert-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder iso-Propylamino, n-, iso-, sec-, tert-Butylamino, Dimethylamino, Diisopropylamino, Trifluormethylthio, Trifluormethoxy, -$SiR^{15}R^{16}R^{17}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl.

Z steht auch bevorzugt für Z^5.

Z^5 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_6-Alkylsulfinyl, C_1-C_6-Alkylsulfonyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_6-Alkylamino, Di(C_1-C_6-alkyl)amino, C_1-C_6-Halogenalkylthio, C_1-C_6-Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_6-Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_6-Halogenalkoxy, C_1-C_6-Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_6-alkyl)amino, -$SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20}-Alkenyl oder C_2-C_{20}-Alkinyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_4-Alkyl und/oder C_1-C_4-Halogenalkyl substituiert sein kann.

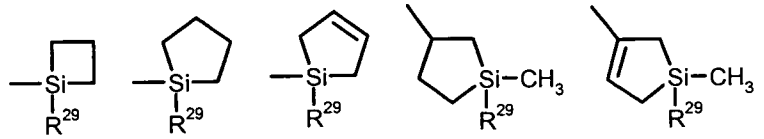
Z^5 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1-C_6-Alkylthio, C_1-C_4-Alkylsulfinyl, C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkylamino, Di(C_1-C_4-

alkyl)amino, C_1-C_4-Halogenalkylthio, C_1-C_4-Halogenalkylsulfinyl, C_1-C_4-Halogenalkylsulfonyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy, C_1-C_4-Halogenalkylamino, Halogen-di(C_1-C_4-alkyl)amino mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C_2-C_{20}-Alkenyl oder C_2-C_{20}-Alkinyl.

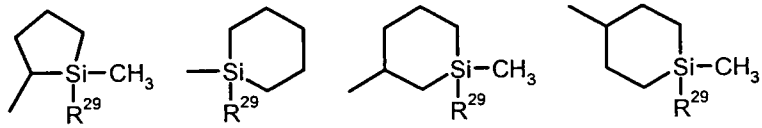
Z^5 steht ganz besonders bevorzugt für C_2-C_{20}-Alkenyl oder C_2-C_{20}-Alkinyl.

Z steht auch bevorzugt für Z^6.

Z^6 steht bevorzugt für einen der folgenden Ringe



Si-1 Si-2 Si-3 Si-4 Si-5



Si-6 Si-7 Si-8 Si-9

worin R^{29} für Wasserstoff oder Methyl steht.

M-Q-Z stehen auch bevorzugt gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzofuran-4-yl, 1,1,3-Trimethyl-1,3-dihydro-2-benzothien-4-yl, 1,3-Dimethyl-1,3-dihydro-2-benzothien-4-yl oder 1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-1,4-methanonaphthalen-5-yl.

M-Q-Z stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam für 1,1,3-Trimethyl-1H-2,3-dihydro-inden-4-yl oder 1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-1,4-methanonaphthalen-5-yl.

R^{12} steht bevorzugt für Wasserstoff C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl, C_1-C_3-Alkylthio-C_1-C_3-alkyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl.

R^{12} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec-, iso- oder tert-Butyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl oder Cyclopropyl.

R^{12} steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl oder Methylthiomethyl.

R^{13} steht bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{13} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R^{14} steht bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R^{14} steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.

m steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl oder C_1-C_3-Alkylthio-C_1-C_3-alkyl.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl oder Ethylthioethyl.

R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Methoxy, Methoxymethyl oder Methylthiomethyl.

R^{15} und R^{16} stehen insbesondere bevorzugt jeweils für Methyl.

R^{17} steht bevorzugt für C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, C_1-C_3-Alkoxy-C_1-C_3-alkyl, C_1-C_3-Alkylthio-C_1-C_3-alkyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl.

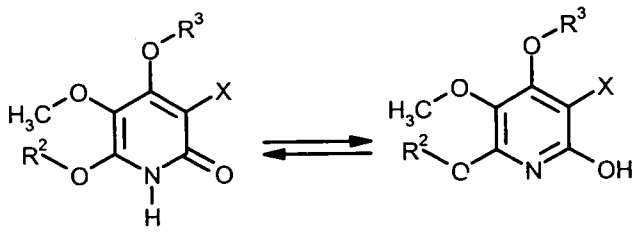
R^{17} steht besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec-, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, sec-, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, Cyclopropyl, Phenyl oder Benzyl.

R^{17} steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy, Methoxymethyl, Methylthiomethyl oder Phenyl.

R^{17} steht insbesondere bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, iso- oder tert-Butyl, Methoxy, iso-Propoxy, iso- oder tert-Butoxy.

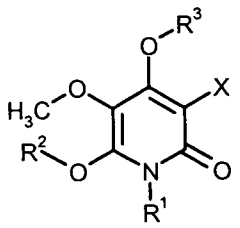
R^{17} steht hervorgehoben für Methyl.

Insbesondere stellen die Verbindungen der Formeln (I) und (II) tautomere Formen dar, wenn R^1 für Wasserstoff und R^4 für Wasserstoff steht:



(I-a) (II-a)

Es wurde nun gefunden, dass man 2-Pyridone der Formel (I)



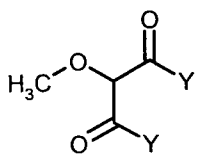
(I)

in welcher X, R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, indem man

gemäß Verfahren (1)

(a) Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III)



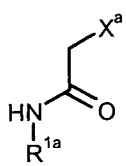
(III)

in welcher

Y für Halogen, Hydroxy oder -O-AM steht, worin

AM für ein Alkalimetall ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium oder Cäsium steht,

mit Amiden der Formel (IV)



(IV)

in welcher

R^{1a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

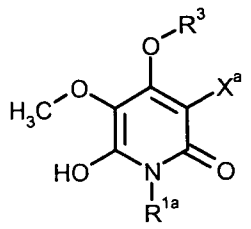
X^a für $-C(=O)OR^{5a}$, $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ oder für gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht, und

R^{5a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Bicycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht, und

R^8, R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und so 2-Pyridone der Formel (I-b)



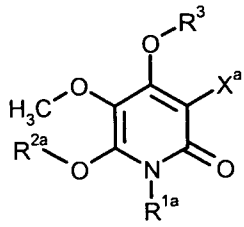
(I-b)

erhält, in welcher X^a, R^{1a} und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

welche anschließend

(b) gegebenenfalls mit einem Alkylierungsreagenz gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, einer Lewis-Säure oder eines Molekularsiebs und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

wodurch man 2-Pyridone der Formel (I-c)



(I-c)

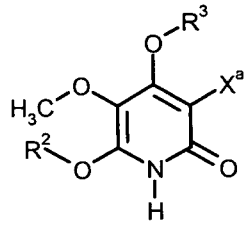
erhält, in welcher

X^a, R^{1a} und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^{2a} für Methyl oder Ethyl steht,

wonach man

(c) gegebenenfalls die 2-Pyridone der Formel (I-b) oder der Formel (I-c) in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators hydriert oder in Gegenwart von Lewis- bzw. Brønsted-Säuren umsetzt und so 2-Pyridone der Formel (I-d)

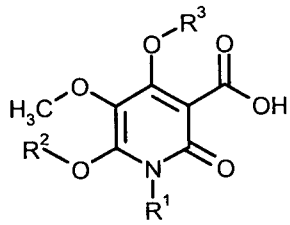


(I-d)

erhält, in welcher R^2, R^3 und X^a die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und man

(d) gegebenenfalls die 2-Pyridone der Formel der Formel (I-b) oder der Formel (I-c) oder der Formel (I-d), in welchen X^a für $-C(=O)OR^{5a}$ steht, spaltet und so die 2-Pyridone der Formel (I-e)

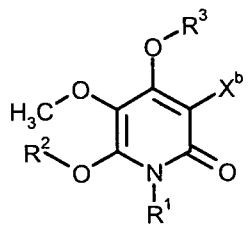


(I-e)

erhält, in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben;

oder gemäß Verfahren (2)

(e) 2-Pyridone der Formel (I-f)



(I-f)

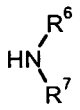
in welcher

R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^b für -C(=O)OH oder -C(=O)OR^{5b} steht, worin

R^{5b} für C_1-C_4-Alkyl steht,

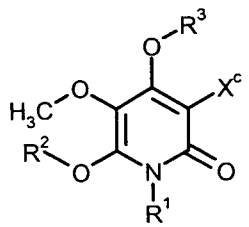
mit Aminen der Formel (VIII)



(VIII)

in welcher R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln umsetzt, und so die 2-Pyridone der Formel (I-g)



(I-g)

in welcher

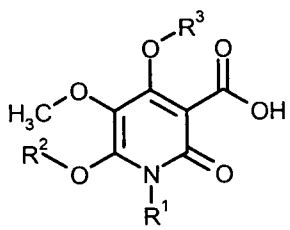
R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^c für -C(=O)NR^6R^7 steht,

erhält;

oder gemäß Verfahren (3)

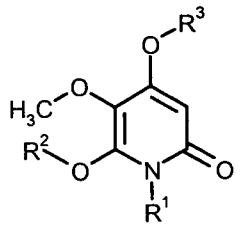
(f) 2-Pyridone der Formel (I-e)



(I-e)

in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Reaktionshilfsmitteln umsetzt, und so die 2-Pyridone der Formel (I-h)

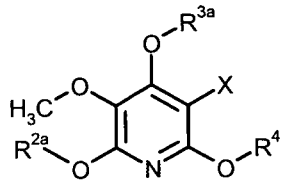


(I-h)

in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält;

und dass man 2-Pyridinole der Formel (II)



(II)

in welcher

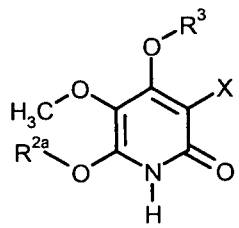
X und R^{2a} die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^{3a} und R^4 jeweils für Acetyl stehen

erhält, indem man

gemäß Verfahren (4)

(g) 2-Pyridone der Formel (I-i)

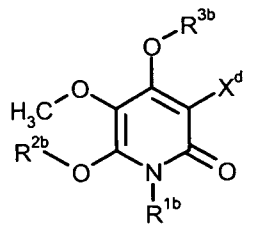


(I-i)

in welcher R^{2a}, R^3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

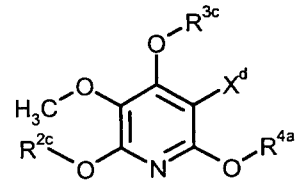
mit einem Acetylierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umsetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren 2-Pyridone der allgemeinen Formel (I-k)



(I-k)

sowie die 2-Pyridinole der allgemeinen Formel (II-b)



(II-b)

in welchen

X^d die Bedeutungen von X hat,

R^{1b} die Bedeutungen von R^1 hat,

R^{2b} die Bedeutungen von R^2 hat,

R^{2c} die Bedeutungen von R^{2a} hat,

R^{3b} die Bedeutung von R^3 hat,

R^{3c} die Bedeutungen von R^{3a} hat,

R^{4a} die Bedeutungen von R^4 hat,

sind neu und ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung,

wobei Verbindungen ausgenommen sind, in denen

(1) X^d für $-C(=O)CR^{8a}R^{9a}R^{10b}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b}, R^{2c} und R^{9a} jeweils für Methyl stehen,

R^{10b} für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkenyl, oder für Phenyl oder für 4-tert-Butylbenzyl steht;

(2) X^d für $-C(=O)CR^{8b}R^{9b}R^{10c}$ steht,

R^{1b}, R^{3b} und R^{8b} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b}, R^{2c} und R^{9b} jeweils für Methyl stehen,

R^{3c} und R^{4a} jeweils für Acetyl stehen,

R^{10c} für 2-Butenyl oder 2-Methyl-3,3,4-trichlorbutyl steht;

(3) X^d für $-C(=O)CR^{8c}R^{9c}R^{10d}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^{9c} für Ethyl steht,

R^{10d} für n-Butyl steht;

(4) X^d für $-C(=O)CR^{8d}R^{9d}R^{10e}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^{9d} und R^{10e} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten Cyclohexylring bilden;

(5) X^d für unsubstituiertes -C(=O)Phenyl, -C(=O)-4-Chlorphenyl oder -C(=O)-3-Phenoxyphenyl steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff stehen und

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen;

(6) X^d für $-C(=O)OR^{5c}$ oder $-C(=O)NR^{6a}R^{7a}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{2c} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{5c} für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes C_1-C_6-Alkyl steht,

R^{6a} für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl steht,

R^{7a} für Phenyl-C_1-C_4-alkyl, welches im Phenylring gegebenenfalls substituiert sein kann, oder für -M^a-Q^a-Z^a steht,

M^a für gegebenenfalls substituiertes Phenylen steht,

Q^a für eine direkte Bindung, C_1-C_4-Alkylen, C_1-C_4-Alkylenoxy, Oxy-C_1-C_4-alkylen, O, S oder NR^{12a} steht,

R^{12a} für Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl steht,

Z^a für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, wobei die Substituenten aus der Liste W^{1a} ausgewählt sind,

W^{1a} steht für Halogen, Cyano, Nitro, Formyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffkette;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen 2-Pyridone der Formel (I-k) und die neuen 2-Pyridinole der Formel (II-b) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter

Mikroorganismen einschließlich Pilzen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Die 2-Pyridone sind erfindungsgemäß durch die Formel (I) allgemein definiert. Die 2-Pyridinole sind erfindungsgemäß durch die Formel (II) allgemein definiert. Bevorzugte Restedefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind bereits oben angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

Die 2-Pyridone sind erfindungsgemäß durch die Formel (I-k) allgemein definiert. Die 2-Pyridinole sind erfindungsgemäß durch die Formel (II-b) allgemein definiert.

In den Formeln (I-k) und (II-b) hat X^d jeweils die bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen von X, R^{1b} jeweils die bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bedeutungen von R^1, R^{2b} jeweils die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bedeutungen von R^2, R^{2c} jeweils die bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Bedeutungen von R^{2a}, R^{3b} die Bedeutung von R^3, R^{3c} die bevorzugten Bedeutungen von R^{3a} hat, R^{4a} die bevorzugten Bedeutungen von R^4,

wobei Verbindungen ausgenommen sind, in denen

(1) X^d für $-C(=O)CR^{8a}R^{9a}R^{10b}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b}, R^{2c} und R^{9a} jeweils für Methyl stehen,

R^{10b} für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n- oder iso-Butyl, n- oder iso-Pentyl, 2-Methylbutyl, n-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 2-ethylbutyl, Heptyl, Octyl, 1-Propenyl, Allyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, Butyl, Heptyl, Octyl, 1-Propenyl, Allyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 3-Methyl-2-butenyl, Geranyl,

insbesondere für 2-Methyl-3-chlorbutyl, 2-Methyl-3,4-dichlorbutyl, 2-Methylbutyl, n-Butyl, 2-Butenyl, 2-Methyl-3,3,4-trichlorbutyl, 1-Brom-2-butenyl steht;

(2) X^d für $-C(=O)CR^{8b}R^{9b}R^{10c}$ steht,

R^{1b}, R^{3b} und R^{8b} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b}, R^{2c} und R^{9b} jeweils für Methyl stehen,

R^{3c} und R^{4a} jeweils für Acetyl stehen,

R^{10c} für 2-Butenyl oder 2-Methyl-3,3,4-trichlorbutyl steht;

(3) X^d für $-C(=O)CR^{8c}R^{9c}R^{10d}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^{9c} für Ethyl steht,

R^{10d} für n-Butyl steht;

(4) X^d für $-C(=O)CR^{8d}R^{9d}R^{10e}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c}, R^{4a} und R^{8a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^{9d} und R^{10e} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten Cyclohexylring bilden;

(5) X^d für unsubstituiertes -C(=O)Phenyl, -C(=O)-4-Chlorphenyl oder -C(=O)-3-Phenoxyphenyl steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff stehen und

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen;

(6) X^d für $-C(=O)OR^{5c}$ oder $-C(=O)NR^{6a}R^{7a}$ steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{2c} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{3b} für Wasserstoff steht,

R^{3c} und R^{4a} beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

R^{5c} für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes C_1-C_6-Alkyl steht,

R^{6a} für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl, insbesondere für Wasserstoff oder Methyl steht,

R^{7a} für jeweils gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes Methyl oder Propyl (insbesondere 2-Phenylpropyl) oder für $-M^a-Q^a-Z^a$ steht,

M^a für einfach oder mehrfach durch R^{20a} substituiertes Phenylen, insbesondere für die Cyclen M-1, M-2 und M-3 steht,

R^{20a} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkylthio, C_1-C_4-Haloalkyl, C_1-C_4-Haloalkoxy steht,

Q^a für eine direkte Bindung, $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-OCH_2-$, $-O(CH_2)_2-$, $-O(CH_2)_3-$, O, S oder NR^{12a} steht,

R^{12a} für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, sec-, iso- oder tert-Butyl steht,

Z^a für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, wobei die Substituenten aus der Liste W^{1a} ausgewählt sind

W^{1a} steht für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy oder Trifluorethoxy, jeweils zweifach verknüpftes Difluormethylendioxy oder Tetrafluorethylendioxy steht.

Bevorzugte Restedefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

Bevorzugt werden solche Verbindungen der Formeln (I) bzw. (II), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten bevorzugten Bedeutungen haben, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I) bzw. (II), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Ganz besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I) bzw. (II), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten ganz besonders bevorzugten Bedeutungen haben, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formeln (I-k) bzw. (II-b), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I-k) bzw. (II-b), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I-k) bzw. (II-b), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten ganz besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

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

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Iod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C_1-C_6-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; Heptyl, Octyl.

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C_1-C_3-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl,

2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl und 1,1,1-Trifluorprop-2-yl.

-SiR^{15}R^{16}R^{17}: -$SiMe_3$, -$SiMe_2Et$, -$SiMe_2CHMe_2$, -$SiMe_2CH_2CHMe_2$, -$SiMe_2CH_2CMe_3$, -$SiMe_2OCHMe_2$, -$SiMe_2OCH_2CHMe_2$, -$SiMe_2OMe$, -$SiMe_2CMe_3$, -$SiMe_2CH_2CH_2Me$.

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C_2-C_6-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1,-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C_2-C_6-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Cycloalkenyl: monocyclische, nicht aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffringgliedern mit mindestens einer Doppelbindung, wie Cyclopenten-1-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohepta-1,3-dien-1-yl.

Alkoxycarbonyl: eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist.

Aryl: unsubstituierter oder substituierter cyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 14 Ringgliedern: z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

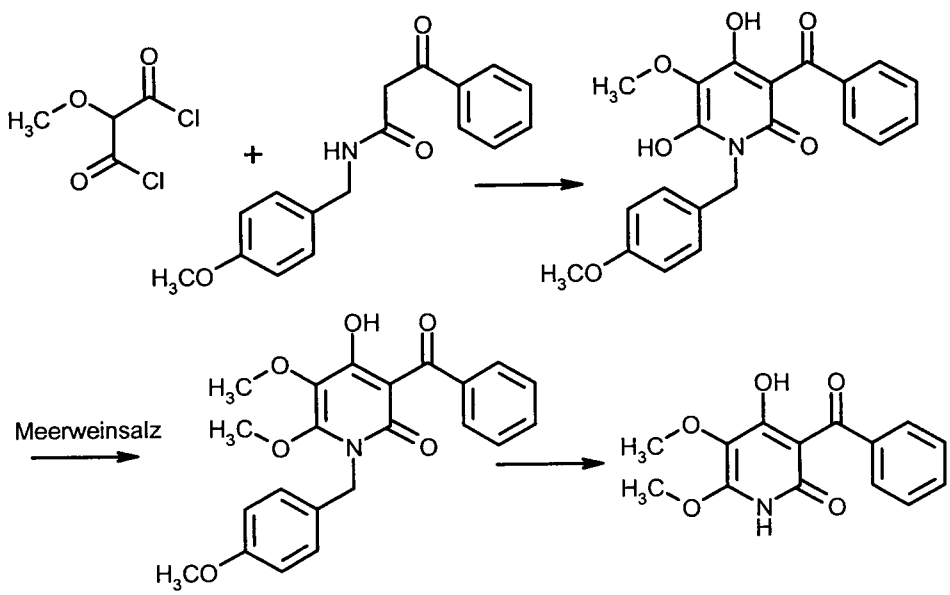
Heterocyclyl/Hetaryl: unsubstituierter oder substituierter, ungesättigter oder ganz oder teilweise gesättigter heterocyclischer 5- bis 7-gliedrigen Ring, oder ungesättigter oder ganz oder teilweise gesättigter heterocyclischer 3- bis 8-gliedriger Ring, enthaltend bis zu 4 Stickstoffatome oder alternativ 1 Stickstoffatom und bis zu 2 weitere Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S: z.B. Oxiranyl, Aziridinyl, 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isoxazolin-3-yl, 3-Isoxazolin-3-yl, 4-Isoxazolin-3-yl, 2-Isoxazolin-4-yl, 3-Isoxazolin-4-yl, 4-Isoxazolin-4-yl, 2-Isoxazolin-5-yl, 3-Isoxazolin-5-yl, 4-Isoxazolin-5-yl, 2-Isothiazolin-3-yl, 3-Isothiazolin-3-yl, 4-Isothiazolin-3-yl, 2-Isothiazolin-4-yl, 3-Isothiazolin-4-yl, 4-Isothiazolin-4-yl, 2-Isothiazolin-5-yl, 3-Isothiazolin-5-yl, 4-Isothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl, 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imi-

dazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl, 1-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 1-Imidazolyl, 1,2,3-Triazol-1-yl, 1,3,4-Triazol-1-yl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl.

Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

Verfahren (1)

Verwendet man beispielsweise Methoxymalonoyldichlorid und *N*-(4-Methoxybenzyl)-3-oxo-3-phenylpropanamid als Ausgangsstoffe sowie ein Meerweinsalz als Alkylierungsreagenz, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

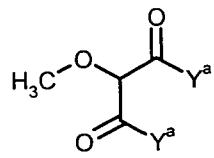


Schritt (a)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (a) als Ausgangstoffe benötigten Oxymalonsäure-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht Y bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, -O-Li, -O-Na, -O-K, -O-Cs, besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Hydroxy oder -O-Li, ganz besonders bevorzugt für Chlor, Hydroxy oder -O-Li, insbesondere bevorzugt für Chlor. Die Säurehalogenide lassen sich insbesondere *in situ* aus der entsprechenden Säure bzw. dem zugehörigen Salz herstellen. Bevorzugt wird das Chlorid (Y = Chlor) aus dem Oxymalonsäure-Derivat mit Y = Hydroxy oder –O-Li hergestellt.

Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III) sind teilweise bekannt (vgl. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 1757-1766 bzw. US 5,889,184).

Neu sind Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III-a)



(III-a)

in welcher Y^a für Fluor, Brom, -O-Li oder -O-Cs steht.

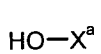
Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III-a) können nach Standardmethoden der organischen Synthese gegebenenfalls auch *in situ* hergestellt werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (a) weiterhin als Ausgangstoffe benötigten Amide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^a bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für den Rest X angegeben wurden, wobei X^a jeweils nicht für Wasserstoff, -C(=O)OH und $-C(=O)NR^6R^7$ steht. R^{1a} steht bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die für den Rest R^1 als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. angegeben wurden, wobei R^{1a} jeweils nicht für Wasserstoff steht. R^{5a} steht bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die für den Rest R^5 als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. angegeben wurden, wobei R^{5a} jeweils nicht für Wasserstoff steht.

Amide der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

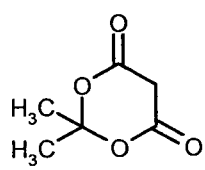
Amide der Formel (IV), in denen X^a für $-C(=O)R^8R^9R^{10}$, -C(=O)Aryl oder -C(=O)Hetaryl steht, lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

(h) Carbonsäurederivate der Formel (V)



(V)

mit Meldrum's Säure der Formel



gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dichlormethan), gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels (z.B. DCC) bei Temperaturen z.B. zwischen Raumtemperatur und 110°C umsetzt und anschließend mit einem Amin der Formel (VI)

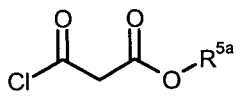


(VI)

in welcher R^{1a} die oben angegebenen Bedeutungen hat, umsetzt (vgl. *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 470-474).

Amide der Formel (IV), in denen X^a für -C(=O)OR^{5a} steht, lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

(i) Malonsäuremonoestermonochloride der Formel (VII)



(VII)

in welcher R^{5a} die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit einem Amin der Formel (VI)



(VI)

in welcher R^{1a} die oben angegebenen Bedeutungen

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Dichlormethan), gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels (z.B. Triethylamin) bei Temperaturen z.B. zwischen 0°C und Raumtemperatur umsetzt (vgl. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17(4)*, 642-657).

Die Ausgangsstoffe der Verfahren (h) und (i) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, Schritt (a) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart basischer Reaktionshilfsmittel durchzuführen. Vorzugsweise wird der Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne den Einsatz von Basen durchgeführt.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut zu rühren bleibt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise so genannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedeintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid sowie Dimethylsulfoxid. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen.

Besonders bevorzugte Verdünnungsmittel zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen sowie aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise so genannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedeintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man Toluol oder Dichlormethan oder ein Gemisch aus Dichlormethan und Toluol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -50°C bis +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 110°C, besonders bevorzugt bei 20°C bis 30°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

Zur Durchführung von Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-b) setzt man pro Mol des Amids der Formel (IV) im Allgemeinen 0,5 bis 5 Mol,

vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III) ein. Die Reaktionsdauer beträgt 12 bis 60 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Schritt (b)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (b) als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-b) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^a bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für den Rest X angegeben wurden, wobei X^a jeweils nicht für Wasserstoff, -C(=O)OH und $-C(=O)NR^6R^7$ steht. R^{1a} steht bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die für den Rest R^1 als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. angegeben wurden, wobei R^{1a} jeweils nicht für Wasserstoff steht. R^{2a} steht bevorzugt für Methyl. R^{2a} steht auch bevorzugt für Ethyl, besonders bevorzugt für Methyl.

Die 2-Pyridone der Formel (I-b) sind eine Teilmenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellen.

Folgende Alkylierungsreagenzien kommen bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens infrage: Diazomethan, Trimethylsilyldiazomethan (TMS-Diazomethan) oder Trialkyloxonium-Salze. Bevorzugt verwendet man Trimethyloxonium- bzw. Triethyloxonium-Salze, welche als Gegenionen PF_6^-, SbF_6^-, $SbCl_6^-$ oder BF_4^- enthalten können. Diese Alkylierungsreagenzien sind bekannt.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, Schritt (b) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln durchzuführen.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut rührbar bleibt.

Bei Verwendung von Diazomethan oder TMS-Diazomethan als Alkylierungsreagenzien kommen bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise folgende Lösungsmittel infrage: Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise so genannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb

eines Siedeintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen.

Bei Verwendung von Diazomethan oder TMS-Diazomethan als Alkylierungsreagenzien kommen bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt folgende Verdünnungsmittel infrage: Alkohole, wie z.B. Methanol oder Ethanol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen sowie Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan.

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei Verwendung von Diazomethan oder TMS-Diazomethan als Alkylierungsreagenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen übliche anorganische oder organische Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Caesiumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat; tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), sowie Protonenschwamm. (1,8-Bis-dimethylamino-naphthalin).

Bei Verwendung von Trialkyloxonium-Salzen als Alkylierungsreagenzien kommen bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise folgende Lösungsmittel infrage: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril, Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-

Nitrotoluol. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen.

Bei Verwendung von Trialkyloxonium-Salzen als Alkylierungsreagenzien kommen bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt folgende Verdünnungsmittel infrage: halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen.

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei Verwendung von Trialkyloxonium-Salzen als Alkylierungsreagenzien gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen übliche anorganische oder organische Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium-, Caesiumcarbonat, Natrium, Kaliumhydrogencarbonat; tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Diisopropylethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, 2,6-Di-tert-Butylpyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), sowie Protonenschwamm. (1,8-Bis-dimethylamino-naphthalin). Bevorzugt verwendet man tertiäre Amine wie Triethylamin und Diisopropylethylamin.

Gegebenenfalls kann in Gegenwart von Molekularsieb geeigneter Porengröße (3 Å, 4 Å, 5 Å) und gegebenenfalls in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat gearbeitet werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -78°C bis +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -78°C bis +50°C, ganz besonders bevorzugt bei 0°C bis 30°C.

Zur Durchführung von Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von 2-Pyridonen der Formel (I-c) setzt man pro Mol des 2-Pyridons der Formel (I-b) im Allgemeinen 0,5 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Alkylierungsreagenz sowie 0 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Säureakzeptor ein. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden. Die Reaktionsdurchführung erfolgt bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre wie Stickstoff oder Argon. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

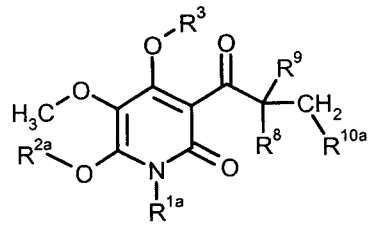
Schritt (c)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (c) als Ausgangstoffe verwendbaren 2-Pyridone der Formel (I-b) sind bereits oben beschrieben.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (c) ebenfalls als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-c) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^a bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für den Rest X angegeben wurden, wobei X^a jeweils nicht für Wasserstoff, -C(=O)OH und $-C(=O)NR^6R^7$ steht. R^{1a} steht bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die für den Rest R^1 als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. angegeben wurden, wobei R^{1a} jeweils nicht für Wasserstoff steht. R^{2a} steht bevorzugt für Methyl. R^{2a} steht auch bevorzugt für Ethyl, besonders bevorzugt für Methyl.

Die 2-Pyridone der Formel (I-c) sind eine Teilmenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellen.

2-Pyridone der Formel (I-c-1),



(I-c-1)

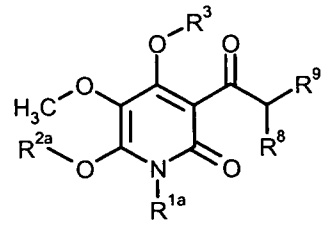
in welcher

R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R^{10a} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Bicycloalkyl, Bicycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

lassen sich auch herstellen, indem man

(k) pro Mol an 2-Pyridon der Formel (I-l)

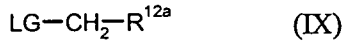


(I-l)

in welcher R^{1a}, R^{2a}, R^3, R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

1 bis 5 Mol, bevorzugt 2 bis 3 Mol, einer Base (z.B. Lithiumhexamethyldisilazid)

sowie mit 1 bis 5 Mol, bevorzugt 2 bis 3 Mol, einer Verbindung der Formel (IX)



(IX)

in welcher

R^{10a} die oben angegebenen Bedeutungen hat und

LG für Halogen, Tosylat oder Triflat steht,

miteinander umsetzt und nach üblichen Methoden aufarbeitet.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) ebenfalls als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-l) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^{2a}, R^3, R^8 und R^9 bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. R^{1a} steht bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die für den Rest R^1 als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. angegeben wurden, wobei R^{1a} jeweils nicht für Wasserstoff steht.

Die 2-Pyridone der Formel (I-l) sind eine Teilmenge der 2-Pyridone der Formel (I-c). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellen.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) ebenfalls als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht LG bevorzugt für Chlor, Brom, Iod, Tosylat oder Triflat.

R^{10a} steht bevorzugt für Wasserstoff,

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxycarbonyl, C_3-C_7-Cycloalkyl (welches wiederum durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl oder C_1-C_4-Alkoxy substituiert sein kann), Phenyl, Benzyloxy (welche jeweils wiederum durch Halogen, Cyano, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl, Phenoxy, Hetaryl oder Hetaryloxy substituiert sein kann, wobei letztere Phenyl-, Phenoxy-, Hetaryl- oder Hetaryloxy-Substituenten wiederum gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein können) oder Hetaryl (welches wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl, Phenoxy, Hetaryl oder Hetaryloxy substituiert sein kann, wobei letztere Phenyl-, Phenoxy-, Hetaryl- oder Hetaryloxy-Substituenten wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein können) substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{11}-Alkyl, C_2-C_{11}-Alkenyl oder C_2-C_{11}-Alkinyl,

für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, Phenyl, Phenoxy (welche jeweils wiederum durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Halogenalkyl, C_1-C_4-Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiert sein können) substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Phenyl oder Hetaryl.

R^{10a} steht <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl (wobei Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl wiederum durch Methyl, Ethyl, i-Propyl substituiert sein können), Phenyl, Benzyloxy (welche jeweils wiederum durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Trifluormethyl substituiert sein können) substituiertes C_1-C_9-Alkyl, C_2-C_9-Alkenyl oder C_2-C_9-Alkinyl.

für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i-, s-, t-Butyl, Trifluormethyl, Phenyl, Phenoxy, Chlorphenoxy, Dichlorphenoxy, Chlor-trifluormethyl-phenoxy substituiertes Cyclohexyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Thienyl, Isoxazolyl oder Pyridinyl.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, Schritt (c) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln durchzuführen.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut zu rühren bleibt.

Die Verwendung von Schutzgruppen an Stickstoffatomen und ihre Abspaltung ist allgemein beschrieben (vgl. Protective Groups in Organic Synthesis, 4th Ed., Th.W. Greene, P.G.M. Wuts, Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006; Protecting Groups, 3rd Ed., Ph.J. Kocienski, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2003). Die Abspaltung von Schutzgruppen an 2-Pyridonen bzw. analogen Systemen ist bekannt (vgl. Bioorg. Med. Chem. Lett. **2006**, *16*, 5668-5672). Es werden solche Schutzgruppen bevorzugt, die sich unter milden Bedingungen abspalten lassen. Dazu gehören insbesondere aber nicht ausschließlich *N*-Allyl-, *N*-Benzyl und substituierte *N*-Benzyl-Schutzgruppen.

Schritt (c) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens kann beispielsweise aber nicht ausschließlich durch Hydrierung in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, unter Verwendung geeigneter saurer Reaktionshilfsmittel wie starker Brønsted- oder Lewis-Säuren oder unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt werden.

Als geeignete Katalysatoren zur Durchführung der katalytischen Hydrierung kommen alle üblichen Hydrierkatalysatoren, wie beispielsweise Platin-Katalysatoren (z.B. Platin-Platte, Platin-Schwamm, Platin-Schwarz, kolloidales Platin, Platinoxid, Platindraht), Palladium-Katalysatoren (z.B. Palladium-Schwamm, Palladium-Schwarz, Palladiumoxid, Palladium-Kohle, kolloidales Palladium, Palladium-Bariumsulfat, Palladium-Bariumcarbonat, Palladium-Hydroxid), Nickel-Katalysatoren (z.B. reduziertes Nickel, Nickeloxid, Raney-Nickel) infrage. Vorzugsweise verwendet man jedoch Edelmetallkatalysatoren, wie beispielsweise Platin- und Palladium-Katalysatoren gegebenenfalls auf einem geeigneten Träger wie beispielsweise auf Kohlenstoff, besonders bevorzugt Pd/C.

Bei der Hydrierungsreaktion kommen jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien infrage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan, organische Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure oder Wasser. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen. Besonders bevorzugt verwendet man Alkohole wie Methanol oder Ethanol und Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran sowie deren Gemische.

Als geeignete saure Reaktionshilfsmittel zur Durchführung von Schritt (c) des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens kommen Mineralsäuren, organische Säuren oder Lewis-Säuren infrage. Zu

den Mineralsäuren gehören Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Iodwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Salpetersäure und zu den Lewis Säure gehören z.B. Aluminium(III)-chlorid, Bortrifluorid oder sein Etherat, Titan(V)chlorid, Zinn(V)-chlorid. Zu den organischen Säuren gehören z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Propionsäure, Malonsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzoesäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure. Besonders bevorzugt verwendet man Trifluoressigsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -78°C bis +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis +110°C.

Zur Durchführung von Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) hydriert man das 2-Pyridone der Formeln (I-b) oder (I-c) im Allgemeinen in Gegenwart von 0.1 bis 50 Gewichts-%, vorzugsweise 0.5 bis 10 Gewichts-% Übergangsmetallkatalysator. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden. Es kann grundsätzlich unter Normaldruck gearbeitet werden. Vorzugsweise arbeitet man bei Normaldruck oder bei Drucken bis zu 15 bar in einer Wasserstoffatmosphäre.

Alternativ setzt man bei der Durchführung von Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) pro Mol der 2-Pyridone der Formeln (I-b) oder (I-c) im Allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Lewis Säure ein. Mineralsäuren oder organische Säuren werden als Lösungsmittel verwendet. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden. Die Reaktionsdurchführung erfolgt bei Temperaturen von 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (c) erhaltenen 2-Pyridone sind durch die Formel (I-d) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^a bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für den Rest X angegeben wurden, wobei X^a jeweils nicht für Wasserstoff, -C(=O)OH und $-C(=O)NR^6R^7$ steht. R^2 und R^3 stehen bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden.

Die 2-Pyridone der Formel (I-d) sind eine Teilmenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind.

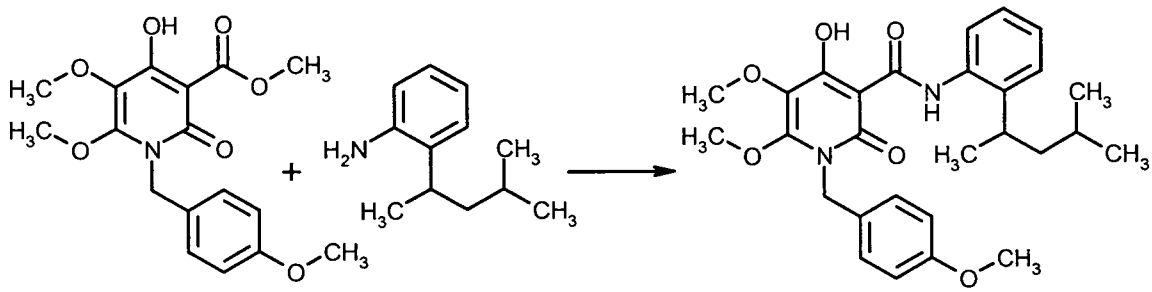
Schritt (d)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (d) als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formeln (I-b), (I-c) bzw. (I-d) allgemein definiert. In dieser Formel steht X^a immer für -C(=O)OR^{5a}, wobei R^{5a} bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für die oben angegebenen Bedeutungen steht.

Die Spaltung in Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nach üblichen Methoden. Beispielsweise setzt man pro Mol an 2-Pyridon der Formel (I-b) oder der Formel (I-c) oder der Formel (I-d), in welchen X^a für -C(=O)OR^{5a} steht, 1 bis 5 Mol, bevorzugt 1 bis 3 Mol, einer Hydroxidbase (z.B. Lithiumhydroxid) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser) miteinander um und arbeitet nach üblichen Verfahren auf.

Verfahren (2)

Verwendet man beispielsweise 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäuremethylester und 2-(1,3-Dimethylbutyl)anilin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (2) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



Schritt (e)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (e) als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-f) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1, R^2 und R^3 bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden. X^b steht für -C(=O)OH oder -C(=O)OR^{5b}, worin R^{5b} bevorzugt für Methyl, Ethyl oder n-Propyl steht. X^b steht besonders bevorzugt für –C(=O)OH oder -C(=O)OCH_3.

Die 2-Pyridone der Formel (I-f) sind eine Teilemenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren (1) herstellen.

2-Pyridone der Formel (I-f), in welcher X^b für -C(=O)OR^{5b} steht, lassen sich nach gängigen Methoden auch in 2-Pyridone der Formel (I-f), in welcher X^b für -C(=O)OH steht, umwandeln. Hierzu setzt man beispielsweise pro Mol an 2-Pyridon der Formel (I-f), in welcher X^b für -C(=O)OR^{5b} steht, 1 bis 5 Mol, bevorzugt 1 bis 3 Mol, einer Hydroxidbase (z.B. Lithiumhydroxid) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser) miteinander um und arbeitet nach üblichen Verfahren auf.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^6 und R^7 bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden.

Amine der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können sich nach bekannten Verfahren herstellen lassen.

Grundsätzlich ist für die Herstellung von Carbonsäureamiden aus Carbonsäuren und Carbonsäureestern eine breite Vielfalt von Methoden bekannt (vgl. z.B. G. Benz in Comprehensive Organic Synthesis, 1st Ed., Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 6, S. 381-417; P.D. Bailey et al. in Comprehensive Organic Functional Group Transformations, 1st Ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, 1995, Vol. 5, S. 257-308) und R.C. Larock in Comprehensive Organic Transformations, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, Weinheim, 1999, S. 1929-1994). Die Herstellung von 4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäureamiden aus 4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonsäureestern ist z.B. in EP-A 0 693 477 beschrieben. Außerdem ist bekannt, dass die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Aminen durch Reaktionshilfsmittel wie Trimethylaluminium, Natriumcyanid oder 2-Hydroxypyridin beschleunigt werden kann (vgl. G. Benz in Comprehensive Organic Synthesis, aaO.)

Durchführung von Verfahren (e) durch Einsatz von 2-Pyridonen der Formel (I-f), in welcher X^b für -C(=O)OR^{5b} steht

Besonders vorteilhaft wird Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart von 2-Hydroxypyridin durchgeführt (vgl. J. Chem. Soc. (C), **1969**, 89-91). Dabei ist es vorteilhaft, die Umsetzung unter Druck und gegebenenfalls unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung durchzuführen.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut zu rühren bleibt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise so genannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedeintervalles von 70°C bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrokohlenwasserstoffe wie Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Chlornitrobenzol, o-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid sowie Dimethylsulfoxid. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen. Bevorzugt verwendet man Toluol oder Chlorbenzol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -50°C bis +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, besonders bevorzugt bei 100°C bis 150°C.

Bei der Durchführung von Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gegebenenfalls jede für diese Reaktion geeignete, handelsübliche Mikrowellenapparatur verwendet werden (z.B. ETHOS 1600 der Fa. MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland).

Zur Durchführung von Schritt (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-g) setzt man pro Mol des 2-Pyridons der Formel (I-f) [X^b = -C(=O)OR^{5b}] im Allgemeinen 0,5 bis 5 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Amin der Formel (VIII) ein. Die Reaktionsdauer beträgt 10 Minuten bis 48 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Durchführung von Verfahren (e) durch Einsatz von 2-Pyridonen der Formel (I-f), in welcher X^b für -C(=O)OH steht

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Li-

thiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Oxalylchlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N'-ethyl-carbodiimide-hydrochlorid, N,N'-Di-sec-butyl-carbodiimid, N,N'-Diisopropylcarbodiimid, 1-(3-(Dimethylamino)propyl)-3-ethyl-carbodiimid-methiodid, oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff, Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorphosphat, 2-Bromo-3-ethyl-4-methyl-thiazolium-tetrafluorborat, N,N-Bis[2-oxo-3-oxazolidinyl]phosphorodiamidinchlorid, Chlor-tripyrrolidino-phosphonium-hexafluorphosphat, Brom-tripyrrolidino-phosphonium-hexafluorphosphat, O-(1H-Benzotriazol-1-yloxy)-tris(dimethylamino)phosphonium-hexafluorphosphat, N,N,N',N'-Bis(tetramethylen)chloruronium-tetrafluorborat, O-(1H-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium-hexafluorphosphat, O-(1H-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-bis(tetramethylen)uronium-hexafluorphosphat, O-(1H-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-bis(tetramethylen)uronium-tetrafluorborat, O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N,N-tetramethyluronium hexafluorphosphat und 1-Hydroxybenzotriazol. Diese Reagenzien können separat oder in Kombination eingesetzt werden.

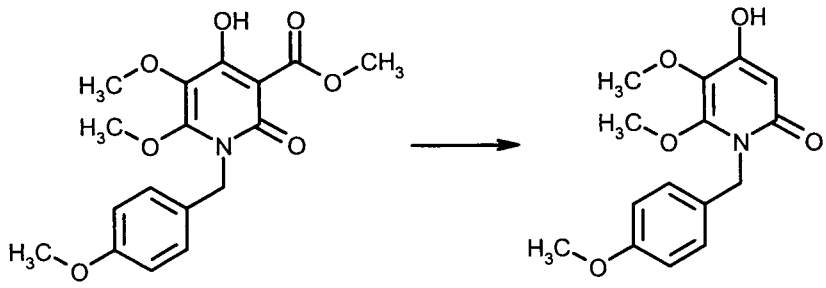
Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 110°C, besonders bevorzugt bei 0°C bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I-g) setzt man pro Mol des 2-Pyridons der Formel (I-f) [X^b = -C(=O)OH] im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Amin der Formel (VIII), 1 bis 2 Mol des Säureakzeptors sowie 1 bis 2 Mol des Kupplungsreagenzes ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Verfahren (3)

Verwendet man beispielsweise 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (3) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



Schritt (f)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (f) als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-e) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1, R^2 und R^3 bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß herstellbaren Stoffe der Formeln (I) und (II) als bevorzugt, besonders bevorzugt usw. für diese Reste angegeben wurden.

Die 2-Pyridone der Formel (I-e) sind eine Teilemenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren (1) herstellen.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und in Gegenwart basischer Reaktionshilfsmittel durchzuführen.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut zu rühren bleibt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung von Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid sowie Dimethylsulfoxid oder Wasser. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen.

Bevorzugte Verdünnungsmittel zur Durchführung von Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, deren Gemische mit Wasser sowie reines Wasser.

Als basische Reaktionshilfsmittel können beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet werden.

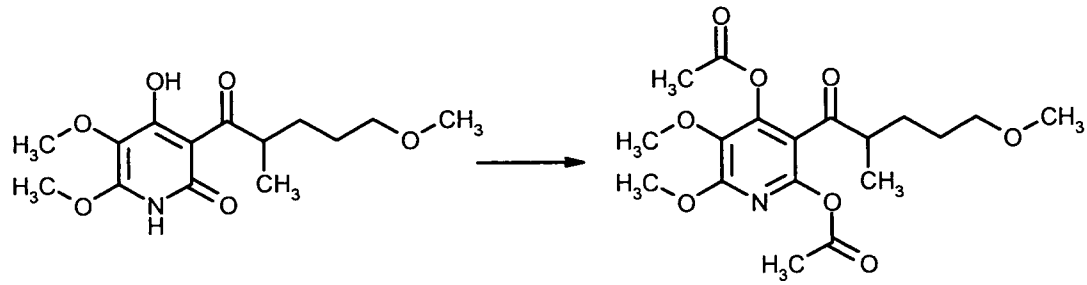
Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung von Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -50°C bis +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis +150°C, besonders bevorzugt bei +30°C bis +100°C.

Bei der Durchführung von Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gegebenenfalls jede für diese Reaktion geeignete, handelsübliche Mikrowellenapparatur verwendet werden (z.B. ETHOS 1600 der Fa. MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland).

Zur Durchführung von Schritt (f) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von 2-Pyridonen der Formel (I-h) setzt man pro Mol des 2-Pyridons der Formel (I-e) im Allgemeinen 0,5 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an Base ein. Die Reaktionsdauer beträgt 15 Minuten bis 48 Stunden. Die Reaktionsdurchführung erfolgt bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre wie Stickstoff oder Argon. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Verfahren (4)

Verwendet man beispielsweise 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-3-(5-methoxy-2-methylpentanoyl)pyridin-2(1H)-on als Ausgangsstoff sowie Essigsäureanhydrid als Acylierungsmittel, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (4) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



Schritt (g)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Schritt (g) als Ausgangstoffe benötigten 2-Pyridone sind durch die Formel (I-i) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^{2a} bevorzugt für Methyl. R^{2a} steht auch bevorzugt für Ethyl, besonders bevorzugt für Methyl.

Die 2-Pyridone der Formel (I-i) sind eine Teilemenge der 2-Pyridone der Formel (I). Sie sind neu, soweit sie auch von der Formel (I-k) umfasst sind. Sie lassen sich durch die erfindungsgemäßen Verfahren (1), (2) und (3) herstellen.

Bei der Durchführung von Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vorzugsweise Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid als Acylierungsreagenzien infrage. Besonders bevorzugt verwendet man Essigsäureanhydrid.

Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln durchzuführen.

Verdünnungsmittel werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Reaktionsgemisch während des ganzen Verfahrens gut zu rühren bleibt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung einer Acylierung in Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise folgende Lösungsmittel infrage: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan und technische Kohlenwasserstoffe; beispielsweise sogenannte White Spirits mit Komponenten mit Siedepunkten im Bereich beispielsweise von 40°C bis 250°C, Cymol, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedeintervalles von 70°C

bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril, m-Chlorbenzonitril. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Lösungs- und Verdünnungsmittel einzusetzen. Besonders bevorzugt verwendet man Toluol.

Als basische Reaktionshilfstoffe für eine Acylierung in Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), sowie Protonenschwamm. (1,8-Bis-dimethylamino)-naphthalin) infrage. Besonders bevorzugt verwendet man Pyridin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung einer Acylierung in Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von –78°C bis +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis +150°C, ganz besonders bevorzugt bei +30°C bis +150°C.

Zur Durchführung einer Acylierung in Schritt (g) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von 2-Pyridinolen der Formel (II) setzt man pro Mol des 2-Pyridons der Formel (I-i) im Allgemeinen 0,5 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol eines Acylierungsreagenzes (z.B. Essigsäureanhydrid in Pyridin als Lösungsmittel) ein. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 48 Stunden. Die Reaktionsdurchführung erfolgt bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre wie Stickstoff oder Argon. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Mittel zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, umfassend wenigstens einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe. Vorzugsweise handelt es sich um fungizide Mittel, welche landwirtschaftlich verwendbare Hilfsmittel, Solventien, Trägerstoffe, oberflächenaktive Stoffe oder Streckmittel enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auf die phytopathogenen Pilze und/oder deren Lebensraum ausbringt.

Erfindungsgemäß bedeutet Trägerstoff eine natürliche oder synthetische, organische oder anorganische Substanz, mit welchen die Wirkstoffe zur besseren Anwendbarkeit, v.a. zum Aufbringen auf Pflanzen oder Pflanzenteile oder Saatgut, gemischt oder verbunden sind. Der Trägerstoff, welcher fest oder flüssig sein kann, ist im Allgemeinen inert und sollte in der Landwirtschaft verwendbar sein.

Als feste oder flüssige Trägerstoffe kommen infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse, feste Düngemittel, Wasser, Alkohole, besonders Butanol, organische Solventien, Mineral- und Pflanzenöle sowie Derivate hiervon. Mischungen solcher Trägerstoffe können ebenfalls verwendet werden. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel.

Als verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe kommen solche Flüssigkeiten infrage, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

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

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Dichlormethan, 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 Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z.B. oberflächenaktive Stoffe. Als oberflächenaktive Stoffe kommen Emulgier- und/oder Schaum erzeugende Mittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel mit ionischen oder nicht-ionischen Eigenschaften oder Mischungen dieser oberflächenaktiven Stoffe infrage. Beispiele hierfür sind Salze von Polyacrylsäure, Salze von Lignosulphonsäure, Salze von Phenolsulphonsäure oder Naphthalinsulphonsäure, Poly-

kondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, 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 notwendig, wenn einer der Wirkstoff und/oder einer der inerten Trägerstoffe nicht in Wasser löslich ist und wenn die Anwendung in Wasser erfolgt. Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen liegt zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent des erfindungsgemäßen Mittels.

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

Gegebenenfalls können auch andere zusätzliche Komponenten enthalten sein, z.B. schützende Kolloide, Bindemittel, Klebstoffe, Verdicker, thixotrope Stoffe, Penetrationsförderer, Stabilisatoren, Sequestiermittel, Komplexbildner. Im Allgemeinen können die Wirkstoffe mit jedem festen oder flüssigen Additiv, welches für Formulierungszwecke gewöhnlich verwendet wird, kombiniert werden.

Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel und Formulierungen zwischen 0,05 und 99 Gew.-%, 0,01 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 90 % Wirkstoff, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können als solche oder in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie Aerosole, Kapselsuspensionen, Kaltnebelkonzentrate, Heißnebelkonzentrate, verkapselte Granulate, Feingranulate, fließfähige Konzentrate für die Behandlung von Saatgut, gebrauchsfertige Lösungen, verstäubbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, Öl-in-Wasser-Emulsionen, Wasser-in-Öl-Emulsionen, Makrogranulate, Mikrogranulate, Öl dispergierbare Pulver, Öl mischbare fließfähige Konzentrate, Öl mischbare Flüssigkeiten, Schäume, Pasten, Pestizid ummanteltes Saatgut, Suspensionskonzentrate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, lösliche Konzentrate, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, wasserlösliche Granulate oder Tabletten, wasserlösliche Pulver für Saatgutbehandlung, benetzbare Pulver, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen eingesetzt werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem üblichen Streckmittel, Lösungs- bzw. Ver-

dünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Netzmittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die erfindungsgemäßen Mittel umfassen nicht nur Formulierungen, welche bereits anwendungsfertig sind und mit einer geeigneten Apparatur auf die Pflanze oder das Saatgut ausgebracht werden können, sondern auch kommerzielle Konzentrate, welche vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren (handelsüblichen) Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen (bekannten) Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren, Herbiziden, Düngemitteln, Safener bzw. Semiochemicals vorliegen.

In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

Fungizide:

(1) Inhibitoren der Nukleinsäuresynthese, wie beispielsweise Benalaxyl, Benalaxyl-M, Bupirimat, Clozylacon, Dimethirimol, Ethirimol, Furalaxyl, Hymexazol, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Ofurace, Oxadixyl und Oxolinsäure.

(2) Inhibitoren der Mitose und Zellteilung, wie beispielsweise Benomyl, Carbendazim, Chlorfenazol, Diethofencarb, Ethaboxam, Fuberidazol, Pencycuron, Thiabendazol, Thiophanat, Thiophanat-Methyl und Zoxamid.

(3) Inhibitoren der Respiration (Atmungsketten-Inhibitoren), wie beispielsweise Diflumetorim als Inhibitor am Komplex I der Atmungskette; Bixafen, Boscalid, Carboxin, Fenfuram, Flutolanil, Fluopyram, Furametpyr, Furmecyclox, Isopyrazam (9R-Komponente), Isopyrazam (9S-Komponente), Mepronil, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamid als Inhibitoren am Komplex II der Atmungskette; Amisulbrom, Azoxystrobin, Cyazofamid, Dimoxystrobin, Enestroburin, Famoxadon, Fenamidon, Fluoxastrobin, Kresoxim-Methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Pyribencarb, Trifloxystrobin als Inhibitoren am Komplex III der Atmungskette.

(4) Entkoppler, wie beispielsweise Binapacryl, Dinocap, Fluazinam und Meptyldinocap.

(5) Inhibitoren der ATP Produktion, wie beispielsweise Fentin Acetat, Fentin Chlorid, Fentin Hydroxid und Silthiofam.

(6) Inhibitoren der Aminosäure- und Protein-Biosynthese, wie beispielsweise Andoprim, Blasticidin-S, Cyprodinil, Kasugamycin, Kasugamycin Hydrochlorid Hydrat, Mepanipyrim und Pyrimethanil.

(7) Inhibitoren der Signaltransduktion, wie beispielsweise Fenpiclonil, Fludioxonil und Quinoxyfen.

(8) Inhibitoren der Lipid- und Membran-Synthese, wie beispielsweise Biphenyl, Chlozolinat, Edifenphos, Etridiazol, Iodocarb, Iprobenfos, Iprodion, Isoprothiolan, Procymidon, Propamocarb, Propamocarb Hydrochlorid, Pyrazophos, Tolclofos-Methyl und Vinclozolin.

(9) Inhibitoren der Ergosterol-Biosynthese, wie beispielsweise Aldimorph, Azaconazol, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Diniconazol-M, Dodemorph, Dodemorph Acetat, Epoxiconazol, Etaconazol, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenhexamid, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Furconazol-Cis, Hexaconazol, Imazalil, Imazalil Sulfat, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Naftifin, Nuarimol, Oxpoconazol, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Piperalin, Prochloraz, Propiconazol, Prothioconazol, Pyributicarb, Pyrifenox, Quinconazol, Simeconazol, Spiroxamin, Tebuconazol, Terbinafin, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Viniconazol und Voriconazol.

(10) Inhibitoren der Zellwandsynthese, wie beispielsweise Benthiavalicarb, Dimethomorph, Flumorph, Iprovalicarb, Mandipropamid, Polyoxins, Polyoxorim, Prothiocarb, Validamycin A und Valiphenal.

(11) Inhibitoren der Melanin-Biosynthese, wie beispielsweise Carpropamid, Diclocymet, Fenoxanil, Fthalid, Pyroquilon und Tricyclazol.

(12) Resistenzinduktoren, wie beispielsweise Acibenzolar-S-Methyl, Probenazol und Tiadinil.

(13) Verbindungen mit Multisite-Aktivität, wie beispielsweise Bordeauxmischung, Captafol, Captan, Chlorothalonil, Kupfernaphthenat, Kupferoxid, Kupferoxychlorid, Kupferzubereitungen, wie Kupferhydroxid, Kupfersulfat, Dichlofluanid, Dithianon, Dodine und dessen freie Base, Ferbam, Fluorofolpet, Folpet, Guazatin, Guazatinacetat, Iminoctadin, Iminoctadinalbesilat, Iminoctadintriacetat, Mankupfer, Mancozeb, Maneb, Metiram, Zinkmetiram, Kupfer-Oxin, Propamidin, Propineb, Schwefel und Schwefelzubereitungen wie beispielsweise Calciumpolysulfid, Thiram, Tolylfluanid, Zineb und Ziram.

(14) Weitere Verbindungen, wie beispielsweise 2,3-Dibutyl-6-chlorthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on, (2Z)-3-Amino-2-cyano-3-phenylprop-2-ensäureethylester, N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, N-{2-[1,1'-Bi(cyclopropyl)-2-yl]phenyl}-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-(3',4',5'-trifluorbiphenyl-2-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, 3-(Difluormethyl)-N-[4-fluor-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)phenyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2E)-2-(2-{[6-(3-Chlor-2-methylphenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylethanamid, (2E)-2-{2-[({[(2E,3E)-4-(2,6-Dichlorphenyl)but-3-en-2-yliden]-amino}oxy)methyl]phenyl}-2-(methoxyimino)-N-methylethanamid, 2-Chlor-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)pyridin-3-carboxamid, N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-(formylamino)-2-hydroxybenzamid, 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, (2E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-(2-{[({(1E)-1-[3-(trifluormethyl)phenyl]ethyliden}amino)oxy]methyl}phenyl)ethanamid, (2E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-{2-[(E)-({1-[3-(trifluormethyl)phenyl]ethoxy}imino)methyl]phenyl}ethanamid, (2E)-2-{2-[({[(1E)-1-(3-{[(E)-1-Fluor-2-phenylethenyl]oxy}phenyl)ethyliden]amino}oxy)methyl]phenyl}-2-(methoxyimino)-N-methylethanamid, 1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, 1-(2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carbonsaeuremethylester, N-Ethyl-N-methyl-N'-{2-methyl-5-(trifluormethyl)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}imidoformamid, N'-{5-(Difluormethyl)-2-methyl-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]phenyl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, O-{1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl} 1H-imidazol-1-carbothioat, N-[2-(4-{[3-(4-Chlorphenyl)prop-2-yn-1-yl]oxy}-3-methoxyphenyl)ethyl]-N^2-(methylsulfonyl)valinamid, 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, Propamocarb-Fosetyl, 1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl 1H-imidazol-1-carboxylat, 1-Methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)pyridin, 2-Butoxy-6-iod-3-propyl-4H-chromen-4-on, 2-Phenylphenol und dessen Salze, 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, 3,4,5-Trichlorpyridin-2,6-dicarbonitril, 3-[5-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridin, 3-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-4-(2,6-difluorphenyl)-6-methylpyridazin, 4-(4-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,6-dimethylpyridazin, 8-Hydroxychinolin, 8-Hydroxychinolinsulfat, 5-Methyl-6-octyl-3,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin, 5-Ethyl-6-octyl-3,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin, Benthiazol, Bethoxazin, Capsimycin, Carvon, Chinomethionat, Chloroneb, Cufraneb, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyprosulfamide, Dazomet, Debacarb, Dichlorophen, Diclomezin, Dicloran, Difenzoquat, Difenzoquat Methylsulphat, Diphenylamin, Ecomat, Ferimzon, Flumetover, Fluopicolid, Fluoromid, Flusulfamid, Flutianil, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Calcium, Fosetyl-Natrium, Hexachlorbenzol, Irumamycin, Isotianil, Methasulfocarb, (2E)-2-{2-[({Cyclopropyl[(4-methoxyphenyl)imino]methyl}thio)methyl]phenyl}-3-methoxyacrylsaeuremethylester, Methylisothiocyanat, Metrafenon, (5-Brom-2-methoxy-4-methylpyridin-3-yl)(2,3,4-trimethoxy-6-methylphenyl)methanon, Mildiomycin,

Tolnifanid, N-(4-Chlorbenzyl)-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamid, N-[(4-Chlorphenyl)(cyano)methyl]-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamid, N-[(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)methyl]-2,4-dichlorpyridin-3-carboxamid, N-[1-(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichlorpyridin-3-carboxamid, N-[1-(5-Brom-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2-fluor-4-iodpyridin-3-carboxamid, N-{(Z)-[(Cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-phenylacetamid, N-{(E)-[(Cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-phenylacetamid, Natamycin, Nickel Dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-Isopropyl, Octhilinone, Oxamocarb, Oxyfenthiin, Pentachlorphenol und dessen Salze, Phenazin-1-carbonsäure, Phenothrin, Phosphorsäure und deren Salze, Propamocarb Fosetylat, Propanosin-Natrium, Proquinazid, Pyrrolnitrin, Quintozen, S-Prop-2-en-1-yl 5-amino-2-(1-methylethyl)-4-(2-methylphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-carbothioat, Tecloftalam, Tecnazene, Triazoxid, Trichlamid, 5-Chlor-N'-phenyl-N'-prop-2-yn-1-ylthiophen-2-sulfonohydrazid und Zarilamid.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

(1) Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren, wie beispielsweise

Carbamate, z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, und Xylylcarb; oder

Organophosphate, z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl, O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl),

Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion, und Imicyafos.

(2) GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten, wie beispielsweise Organochlorine, z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, und Methoxychlor; oder Fiprole (Phenylpyrazole), z.B. Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole, Pyriprole, und Vaniliprole.

(3) Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker, wie beispielsweise Pyrethroide, z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrin (pyrethrum), Eflusilanat; DDT; oder Methoxychlor.

(4) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten, wie beispielsweise Chloronicotinyle, z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Imidaclothiz, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam, AKD-1022; Nicotin, Bensultap, Cartap, Thiosultap-Natrium, und Thiocylam.

(5) Allosterische Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren (Agonisten), wie beispielsweise Spinosyne, z.B. Spinosad und Spinetoram.

(6) Chlorid-Kanal-Aktivatoren, wie beispielsweise Mectine / Macrolide, z.B. Abamectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Lepimectin, und Milbemectin; oder Juvenilhormon Analoge, z.B. Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Epofenonane, Triprene, Fenoxycarb, Pyriproxifen, und Diofenolan.

(7) Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen, wie beispielsweise Begasungsmittel, z.B. Methyl bromide, Chloropicrin und Sulfuryl fluoride; Selektive Fraßhemmer, z.B. Cryolite, Pymetrozine, Pyrifluquinazon und Flonicamid; oder Milbenwachstumsinhibitoren, z.B. Clofentezine, Hexythiazox, Etoxazole.

(8) Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren, wie beispielsweise Diafenthiuron; Organozinnverbindungen, z.B. Azocyclotin, Cyhexatin und Fenbutatin-oxide; oder Propargite, Tetradifon.

(9) Entkoppler der oxidativen Phoshorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten, wie beispielsweise Chlorfenapyr, Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap und DNOC.

(10) Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran, wie beispielsweise *Bacillus thuringiensis*-Stämme.

(11) Inhibitoren der Chitinbiosynthese, wie beispielsweise Benzoylharnstoffe, z.B. Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron oder Triflumuron.

(12) Buprofezin.

(13) Häutungsstörende Wirkstoffe, wie beispielsweise Cyromazine.

(14) Ecdysonagonisten/disruptoren, wie beispielsweise Diacylhydrazine, z.B. Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide, und Fufenozide (JS118); oder Azadirachtin.

(15) Oktopaminerge Agonisten, wie beispielsweise Amitraz.

(16) Seite-III-Elektronentransportinhibitoren/Seite-II-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Hydramethylnon; Acequinocyl; Fluacrypyrim; oder Cyflumetofen und Cyenopyrafen.

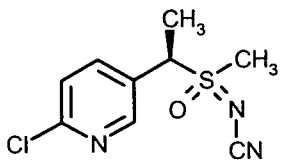
(17) Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Seite-I-Elektronentransportinhibitoren, aus der Gruppe der METI-Akarizide, z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad, und Rotenone; oder spannungsabhängige Natriumkanal-Blocker, z.B. Indoxacarb und Metaflumizone.

(18) Inhibitoren der Fettsäurebiosynthese, wie beispielsweise Tetronsäure-Derivate, z.B. Spirodiclofen und Spiromesifen; oder Tetramsäure-Derivate, z.B. Spirotetramat.

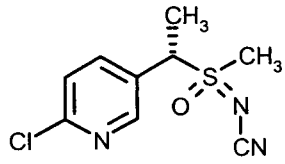
(19) Neuronale Inhibitoren mit unbekannten Wirkmechanismus, z.B. Bifenazate.

(20) Ryanodinrezeptor-Effektoren, wie beispielsweise Diamide, z.B. Flubendiamide, (R)-, (S)-3-Chlor-N^1-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl}-N^2-(1-methyl-2-methylsulfonylethyl)-phthalamid, Chlorantraniliprole (Rynaxypyr), oder Cyantraniliprole (Cyazypyr).

(21) Weitere Wirkstoffe mit unbekanntem Wirkmechanismus, wie beispielsweise Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Clothiazoben, Cycloprene, Dicofol, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetrasul, Triarathene, oder Verbutin; oder folgende bekannte wirksame Verbindungen, 4-{[(6-Brompyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(6-Fluorpyrid-3-yl)methyl](2,2-difluorethyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](2,2-difluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (alle bekannt aus WO 2007/115644), 4-{[(5,6-Dichlorpyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115646), 4-{[(6-Chlor-5-fluorpyrid-3-yl)methyl](methyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(6-Chlor-5-fluorpyrid-3-yl)methyl](cyclopropyl)amino}furan-2(5H)-on (beide bekannt aus WO 2007/115643), 4-{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](cyclopropyl)amino}furan-2(5H)-on, 4-{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](methyl)amino}furan-2(5H)-on (beide bekannt aus EP-A 0 539 588), [(6-Chlorpyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido-λ^4-sulfanylidencyanamid, [1-(6-Chlorpyridin-3-yl)ethyl](methyl)oxido-λ^4-sulfanylidencyanamid (beide bekannt aus WO 2007/149134) und seine Diastereomere (A) und (B)

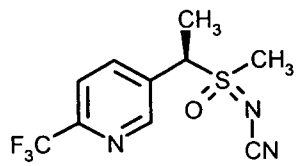


(A)

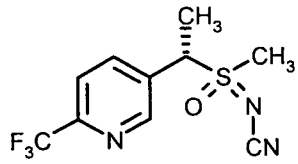


(B)

(ebenfalls bekannt aus WO 2007/149134), [(6-Trifluormethylpyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido-λ^4-sulfanylidencyanamid (bekannt aus WO 2007/095229), oder [1-(6-Trifluormethylpyridin-3-yl)ethyl](methyl)oxido-λ^4-sulfanylidencyanamid (bekannt aus WO 2007/149134) und seine Diastereomere (C) und (D), nämlich Sulfoxaflor (ebenfalls bekannt aus WO 2007/149134)



(C)



(D)

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Mitteln 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, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch

Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlämmbeizen, Inkrustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.

Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Saatgut.

Die Erfindung betrifft weiterhin Saatgut, welches gemäß einem der im vorherigen Absatz beschriebenen Verfahren behandelt wurde. Die erfindungsgemäßen Saatgüter finden Anwendung in Verfahren zum Schutz von Saatgut vor unerwünschten Mikroorganismen. Bei diesen wird ein mit wenigstens einem erfindungsgemäßen Wirkstoff behandeltes Saatgut verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel sind auch geeignet für die Behandlung von Saatgut. Ein großer Teil des durch Schadorganismen hervorgerufenen Schadens an Kulturpflanzen wird durch den Befall des Saatguts während der Lagerung oder nach der Aussaat sowie während und nach der Keimung der Pflanze ausgelöst. Diese Phase ist besonders kritisch, weil die Wurzeln und Schösslinge der wachsenden Pflanze besonders empfindlich sind und auch nur eine kleine Schädigung zum Tod der Pflanze führen kann. Es besteht daher ein großes Interesse daran, das Saatgut und die keimende Pflanze durch Einsatz geeigneter Mittel zu schützen.

Die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen 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 zufrieden stellend gelöst werden können. So ist es erstrebenswert, Verfahren zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze zu entwickeln, die das zusätzliche Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln 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 phytopathogene Pilze bestmöglich geschützt wird, ohne jedoch die Pflanze selbst durch den eingesetzten Wirkstoff zu schädigen. Insbesondere sollten Verfahren zur Behandlung von Saatgut auch die intrinsischen fungiziden Eigenschaften transgener Pflanzen einbeziehen, um einen optimalen Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze bei einem minimalen Aufwand an Pflanzenschutzmitteln zu erreichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auch auf ein Verfahren zum Schutz von Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von phytopathogenen Pilzen, indem das Saatgut mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wird. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung von Saatgut zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze vor phytopathogenen Pilzen. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches zum Schutz vor phytopathogenen Pilzen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wurde.

Die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, die Pflanzen nach dem Auflaufen schädigen, erfolgt in erster Linie durch die Behandlung des Bodens und der oberirdischen Pflanzenteile mit Pflanzenschutzmitteln. Aufgrund der Bedenken hinsichtlich eines möglichen Einflusses der Pflanzenschutzmittel auf die Umwelt und die Gesundheit von Menschen und Tieren gibt es Anstrengungen, die Menge der ausgebrachten Wirkstoffe zu vermindern.

Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung ist es, dass aufgrund der besonderen systemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel die Behandlung des Saatguts mit diesen Wirkstoffen bzw. Mitteln nicht nur das Saatgut selbst, sondern auch die daraus hervorgehenden Pflanzen nach dem Auflaufen vor phytopathogenen Pilzen schützt. Auf diese Weise kann die unmittelbare Behandlung der Kultur zum Zeitpunkt der Aussaat oder kurz danach entfallen.

Ebenso ist es als vorteilhaft anzusehen, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel insbesondere auch bei transgenem Saatgut eingesetzt werden können, wobei die aus diesem Saatgut wachsende Pflanze in der Lage ist, ein Protein zu exprimieren, welches gegen Schädlinge wirkt. Durch die Behandlung solchen Saatguts mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bzw. Mitteln können bereits durch die Expression des beispielsweise insektiziden Proteins bestimmte Schädlinge bekämpft werden. Überraschenderweise kann dabei ein weiterer synergistischer Effekt beobachtet werden, welcher zusätzlich die Effektivität zum Schutz gegen den Schädlingsbefall vergrößert.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zum Schutz von Saatgut jeglicher Pflanzensorte, die in der Landwirtschaft, im Gewächshaus, in Forsten oder im Garten- und Weinbau eingesetzt wird. Insbesondere handelt es sich dabei um Saatgut von Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen, Triticale, Hirse und Hafer), Mais, Baumwolle, Soja, Reis, Kartoffeln, Sonnenblume, Bohne, Kaffee, Rübe (z.B. Zuckerrübe und Futterrübe), Erdnuss, Raps, Mohn, Olive, Kokosnuss, Kakao, Zuckerrohr, Tabak, Gemüse (wie Tomate, Gurke, Zwiebeln und Salat), Rasen und Zierpflanzen (siehe auch unten). Besondere Bedeutung kommt der Behandlung des Saatguts von Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen, Triticale und Hafer), Mais und Reis zu.

Wie auch weiter unten beschrieben, ist die Behandlung von transgenem Saatgut mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bzw. Mitteln von besonderer Bedeutung. Dies betrifft das Saatgut von Pflanzen, die wenigstens ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids oder Proteins mit insektiziden Eigenschaften ermöglicht. Das heterologe Gen in transgenem Saatgut kann z.B. aus Mikroorganismen der Arten Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus or Gliocladium stammen. Bevorzugt stammt dieses heterologe Gen aus Bacillus sp., wobei das Genprodukt eine Wirkung gegen den Maiszünsler (European corn borer) und/oder Western Corn Rootworm besitzt. Besonders bevorzugt stammt das heterologe Gen aus Bacillus thuringiensis.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäßes Mittel alleine oder in einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem Zustand behandelt, in dem 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 Feuchtigkeitsgehalt von unter 15 Gew.-% getrocknet wurde. Alternativ kann auch Saatgut verwendet werden, das nach dem Trocknen z.B. mit Wasser behandelt und dann erneut getrocknet wurde.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge des auf das Saatgut aufgebrachten erfindungsgemäßen Mittels 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 erfindungsgemäßen Mittel können unmittelbar aufgebracht werden, also ohne weitere Komponenten zu enthalten und ohne verdünnt worden zu sein. In der Regel ist es vorzuziehen, die Mittel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufzubringen. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in den folgenden Dokumenten beschrieben: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe 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 die Wirkstoffe 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 Alkylnaphthalin-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 Tristryrylphenolpolyglykolether 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. Beispielhaft 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, auch von Saatgut transgener Pflanzen, eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch zusätzliche synergistische Effekte auftreten.

Zur Behandlung von Saatgut mit den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen oder den daraus durch Zugabe von Wasser hergestellten Zubereitungen 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 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 erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Pilzen und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen kurativ oder protektiv eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft daher auch kurative und protektive Verfahren zum Bekämpfen von phytopathogenen Pilzen durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Mittel, welche auf das Saatgut, die Pflanze oder Pflanzenteile, die Früchten oder den Boden, in welcher die Pflanzen wachsen, ausgebracht wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel zum Bekämpfen von phytopathogenen Pilzen im Pflanzenschutz umfassen eine wirksame, aber nicht-phytotoxische Menge der erfindungsgemäßen Wirkstoffe. „Wirksame, aber nicht-phytotoxische Menge“ bedeutet eine Menge des erfindungsgemäßen Mittels, die ausreichend ist, um die Pilzerkrankung der Pflanze ausreichend zu kontrollieren oder ganz abzutöten und die gleichzeitig keine nennenswerten Symptome von Phytotoxizität mit sich bringt. Diese Aufwandmenge kann im Allgemeinen in einem größeren Bereich variieren. Sie hängt von mehreren Faktoren ab, z.B. vom zu bekämpfenden Pilz, der Pflanze, den klimatischen Verhältnissen und den Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Mittel.

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

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). 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 schützbaren oder nicht schützbaren 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, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Als Pflanzen, welche erfindungsgemäß behandelt werden können, seien folgende erwähnt: Baumwolle, Flachs, Weinrebe, Obst, Gemüse, wie *Rosaceae sp.* (beispielsweise Kernfrüchte wie Apfel und Birne, aber auch Steinfrüchte wie Aprikosen, Kirschen, Mandeln und Pfirsiche und Beerenfrüchte wie Erdbeeren), *Ribesioidae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (beispielsweise Bananenbäume und -plantagen), *Rubiaceae sp.* (beispielsweise Kaffee), *Theaceae sp.*, *Sterculiceae sp.*, *Rutaceae sp.* (beispielsweise Zitronen, Organen und Grapefruit); *Solanaceae sp.* (beispielsweise Tomaten), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (beispielsweise Salat), *Umbelliferae sp.*, *Cruciferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.* (beispielsweise Gurke), *Alliaceae sp.* (beispielsweise Lauch, Zwiebel), *Papilionaceae sp.* (beispielsweise Erbsen); Hauptnutzpflanzen, wie *Gramineae sp.* (beispielsweise Mais, Rasen, Getreide wie Weizen, Roggen, Reis, Gerste, Hafer, Hirse und Triticale), *Asteraceae sp.* (beispielsweise Sonnenblume), *Brassicaceae sp.* (beispielsweise Weißkohl, Rotkohl, Brokkoli, Blumenkohl, Rosenkohl, Pak Choi, Kohlrabi, Radieschen sowie Raps, Senf, Meerrettich und Kresse), *Fabacae sp.* (beispielsweise Bohne, Erdnüsse), *Papilionaceae sp.* (beispielsweise Sojabohne), *Solanaceae sp.* (beispielsweise Kartoffeln),

Chenopodiaceae sp. (beispielsweise Zuckerrübe, Futterrübe, Mangold, Rote Rübe); Nutzpflanzen und Zierpflanzen in Garten und Wald; sowie jeweils genetisch modifizierte Arten dieser Pflanzen.

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 erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene 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 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.

Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren kann für die Behandlung von genetisch modifizierten Organismen (GMOs), z. B. Pflanzen oder Samen, verwendet werden. Genetisch modifizierte Pflanzen (oder transgene Pflanzen) sind Pflanzen, bei denen ein heterologes Gen stabil in das Genom integriert worden ist. Der Begriff "heterologes Gen" bedeutet im wesentlichen ein Gen, das außerhalb der Pflanze bereitgestellt oder assembliert wird und das bei Einführung in das Zellkerngenom, das Chloroplastengenom oder das Hypochondriengenom der transformierten Pflanze dadurch neue oder verbesserte agronomische oder sonstige Eigenschaften verleiht, daß es ein interessierendes Protein oder Polypeptid exprimiert oder daß es ein anderes Gen, das in der Pflanze vorliegt bzw. andere Gene, die in der Pflanze vorliegen, herunterreguliert oder abschaltet (zum Beispiel mittels Antisense-Technologie, Cosuppressionstechnologie oder RNAi-Technologie [RNA Interference]). Ein heterologes Gen, das im Genom vorliegt, wird ebenfalls als Transgen bezeichnet. Ein Transgen, das durch sein spezifisches Vorliegen im Pflanzengenom definiert ist, wird als Transformations- bzw. transgenes Event bezeichnet.

In Abhängigkeit von den Pflanzenarten oder Pflanzensorten, ihrem Standort und ihren Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) kann die erfindungsgemäße Behandlung auch zu überadditiven ("synergistischen") Effekten führen. So sind zum Beispiel die folgenden Effekte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen: verringerte Aufwandmengen und/oder erweitertes Wirkungsspektrum und/oder erhöhte Wirksamkeit der Wirkstoffe und Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegenüber Trockenheit oder Wasser- oder Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, Ernteerleichterung, Reifebeschleunigung, höhere Erträge, größere Früchte, größere Pflanzenhöhe, intensiver grüne Farbe des Blatts, frühere

Blüte, höhere Qualität und/oder höherer Nährwert der Ernteprodukte, höhere Zuckerkonzentration in den Früchten, bessere Lagerfähigkeit und/oder Verarbeitbarkeit der Ernteprodukte.

In gewissen Aufwandmengen können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen auch eine stärkende Wirkung auf Pflanzen ausüben. Sie eignen sich daher für die Mobilisierung des pflanzlichen Abwehrsystems gegen Angriff durch unerwünschte phytopathogene Pilze und/oder Mikroorganismen und/oder Viren. Dies kann gegebenenfalls einer der Gründe für die erhöhte Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen sein, zum Beispiel gegen Pilze. Pflanzenstärkende (resistenzinduzierende) Substanzen sollen im vorliegenden Zusammenhang auch solche Substanzen oder Substanzkombinationen bedeuten, die fähig sind, das pflanzliche Abwehrsystem so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen, wenn sie im Anschluss daran mit unerwünschten phytopathogenen Pilzen inokuliert wurde, einen beträchtlichen Resistenzgrad gegen diese unerwünschten phytopathogenen Pilze aufweisen. Die erfindungsgemäßen Substanzen lassen sich daher zum Schutz von Pflanzen gegen Angriff durch die erwähnten Pathogene innerhalb eines gewissen Zeitraums nach der Behandlung einsetzen. Der Zeitraum, über den eine Schutzwirkung erzielt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tagen, vorzugsweise 1 bis 7 Tagen, nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Zu Pflanzen und Pflanzensorten, die vorzugsweise erfindungsgemäß behandelt werden, zählen alle Pflanzen, die über Erbgut verfügen, das diesen Pflanzen besonders vorteilhafte, nützliche Merkmale verleiht (egal, ob dies durch Züchtung und/oder Biotechnologie erzielt wurde).

Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls vorzugsweise erfindungsgemäß behandelt werden, sind gegen einen oder mehrere biotische Streßfaktoren resistent, d. h. diese Pflanzen weisen eine verbesserte Abwehr gegen tierische und mikrobielle Schädlinge wie Nematoden, Insekten, Milben, phytopathogene Pilze, Bakterien, Viren und/oder Viroide auf.

Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind solche Pflanzen, die gegen einen oder mehrere abiotische Streßfaktoren resistent sind. Zu den abiotischen Streßbedingungen können zum Beispiel Dürre, Kälte- und Hitzebedingungen, osmotischer Streß, Staunässe, erhöhter Bodensalzgehalt, erhöhtes Ausgesetztsein an Mineralien, Ozonbedingungen, Starklichtbedingungen, beschränkte Verfügbarkeit von Stickstoffnährstoffen, beschränkte Verfügbarkeit von Phosphornährstoffen oder Vermeidung von Schatten zählen.

Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind solche Pflanzen, die durch erhöhte Ertragseigenschaften gekennzeichnet sind. Ein erhöhter Ertrag kann bei diesen Pflanzen z. B. auf verbesserter Pflanzenphysiologie, verbessertem Pflanzenwuchs und verbesserter Pflanzenentwicklung, wie Wasserverwertungseffizienz, Wasserhalteeffizienz, verbesserter Stickstoffverwertung, erhöhter Kohlenstoffassimilation, verbesserter Photosynthese, verstärkter Keimkraft und

beschleunigter Abreife beruhen. Der Ertrag kann weiterhin durch eine verbesserte Pflanzenarchitektur (unter Streß- und nicht-Streß-Bedingungen) beeinflußt werden, darunter frühe Blüte, Kontrolle der Blüte für die Produktion von Hybridsaatgut, Keimpflanzenwüchsigkeit, Pflanzengröße, Internodienzahl und -abstand, Wurzelwachstum, Samengröße, Fruchtgröße, Schotengröße, Schoten- oder Ährenzahl, Anzahl der Samen pro Schote oder Ähre, Samenmasse, verstärkte Samenfüllung, verringerter Samenausfall, verringertes Schotenplatzen sowie Standfestigkeit. Zu weiteren Ertragsmerkmalen zählen Samenzusammensetzung wie Kohlenhydratgehalt, Proteingehalt, Ölgehalt und Ölzusammensetzung, Nährwert, Verringerung der nährwidrigen Verbindungen, verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserte Lagerfähigkeit.

Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Hybridpflanzen, die bereits die Eigenschaften der Heterosis bzw. des Hybrideffekts exprimieren, was im allgemeinen zu höherem Ertrag, höherer Wüchsigkeit, besserer Gesundheit und besserer Resistenz gegen biotische und abiotische Streßfaktoren führt. Solche Pflanzen werden typischerweise dadurch erzeugt, daß man eine ingezüchtete pollensterile Elternlinie (den weiblichen Kreuzungspartner) mit einer anderen ingezüchteten pollenfertilen Elternlinie (dem männlichen Kreuzungspartner) kreuzt. Das Hybridsaatgut wird typischerweise von den pollensterilen Pflanzen geerntet und an Vermehrer verkauft. Pollensterile Pflanzen können manchmal (z. B. beim Mais) durch Entfahnen (d. h. mechanischem Entfernen der männlichen Geschlechtsorgane bzw. der männlichen Blüten), produziert werden; es ist jedoch üblicher, daß die Pollensterilität auf genetischen Determinanten im Pflanzengenom beruht. In diesem Fall, insbesondere dann, wenn es sich bei dem gewünschten Produkt, da man von den Hybridpflanzen ernten will, um die Samen handelt, ist es üblicherweise günstig, sicherzustellen, daß die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die für die Pollensterilität verantwortlichen genetischen Determinanten enthalten, völlig restoriert wird. Dies kann erreicht werden, indem sichergestellt wird, daß die männlichen Kreuzungspartner entsprechende Fertilitätsrestorergene besitzen, die in der Lage sind, die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die genetischen Determinanten, die für die Pollensterilität verantwortlich sind, enthalten, zu restorieren. Genetische Determinanten für Pollensterilität können im Cytoplasma lokalisiert sein. Beispiele für cytoplasmatische Pollensterilität (CMS) wurden zum Beispiel für Brassica-Arten beschrieben. Genetische Determinanten für Pollensterilität können jedoch auch im Zellkerngenom lokalisiert sein. Pollensterile Pflanzen können auch mit Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie Gentechnik, erhalten werden. Ein besonders günstiges Mittel zur Erzeugung von pollensterilen Pflanzen ist in WO 89/10396 beschrieben, wobei zum Beispiel eine Ribonuklease wie eine Barnase selektiv in den Tapetumzellen in den Staubblättern exprimiert wird. Die Fertilität kann dann durch Expression eines Ribonukleasehemmers wie Barstar in den Tapetumzellen restoriert werden.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die mit Methoden der Pflanzenbiotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten werden), die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind herbizidtolerante Pflanzen, d. h.

Pflanzen, die gegenüber einem oder mehreren vorgegebenen Herbiziden tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können entweder durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Herbizidtoleranz verleiht, erhalten werden.

Herbizidtolerante Pflanzen sind zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen, d. h. Pflanzen, die gegenüber dem Herbizid Glyphosate oder dessen Salzen tolerant gemacht worden sind. So können zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen durch Transformation der Pflanze mit einem Gen, das für das Enzym 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphatsynthase (EPSPS) kodiert, erhalten werden. Beispiele für solche EPSPS-Gene sind das AroA-Gen (Mutante CT7) des Bakterium *Salmonella typhimurium*, das CP4-Gen des Bakteriums *Agrobacterium sp.*, die Gene, die für eine EPSPS aus der Petunie, für eine EPSPS aus der Tomate oder für eine EPSPS aus Eleusine kodieren. Es kann sich auch um eine mutierte EPSPS handeln. Glyphosatetolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, daß man ein Gen exprimiert, das für ein Glyphosate-Oxidoreduktase-Enzym kodiert. Glyphosatetolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, daß man ein Gen exprimiert, das für ein Glyphosate-acetyltransferase-Enzym kodiert. Glyphosatetolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, daß man Pflanzen, die natürlich vorkommende Mutationen der oben erwähnten Gene selektiert.

Sonstige herbizidresistente Pflanzen sind zum Beispiel Pflanzen, die gegenüber Herbiziden, die das Enzym Glutaminsynthase hemmen, wie Bialaphos, Phosphinotricin oder Glufosinate, tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können dadurch erhalten werden, daß man ein Enzym exprimiert, das das Herbizid oder eine Mutante des Enzyms Glutaminsynthase, das gegenüber Hemmung resistent ist, entgiftet. Solch ein wirksames entgiftendes Enzym ist zum Beispiel ein Enzym, das für ein Phosphinotricin-acetyltransferase kodiert (wie zum Beispiel das bar- oder pat-Protein aus Streptomyces-Arten). Pflanzen, die eine exogene Phosphinotricin-acetyltransferase exprimieren, sind beschrieben.

Weitere herbizidtolerante Pflanzen sind auch Pflanzen, die gegenüber den Herbiziden, die das Enzym Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase (HPPD) hemmen, tolerant gemacht worden sind. Bei den Hydroxyphenylpyruvatdioxygenasen handelt es sich um Enzyme, die die Reaktion, in der para-Hydroxyphenylpyruvat (HPP) zu Homogentisat umgesetzt wird, katalysieren. Pflanzen, die gegenüber HPPD-Hemmern tolerant sind, können mit einem Gen, das für ein natürlich vorkommendes resistentes HPPD-Enzym kodiert, oder einem Gen, das für ein mutiertes HPPD-Enzym kodiert, transformiert werden. Eine Toleranz gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch erzielt werden, daß man Pflanzen mit Genen transformiert, die für gewisse Enzyme kodieren, die die Bildung von Homogentisat trotz Hemmung des nativen HPPD-Enzyms durch den HPPD-Hemmer ermöglichen. Die Toleranz von Pflanzen gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch verbessert werden, daß man Pflanzen zusätzlich zu einem Gen, das für ein HPPD-tolerantes Enzym kodiert, mit einem Gen transformiert, das für ein Prephenatdehydrogenase-Enzym kodiert.

Weitere herbizidresistente Pflanzen sind Pflanzen, die gegenüber Acetolactatsynthase (ALS)-Hemmern tolerant gemacht worden sind. Zu bekannten ALS-Hemmern zählen zum Beispiel Sulfonylharnstoff, Imidazolinon, Triazolopyrimidine, Pyrimidinyloxy(thio)benzoate und/oder Sulfonylaminocarbonyltriazolinon-Herbizide. Es ist bekannt, daß verschiedene Mutationen im Enzym ALS (auch als Acetohydroxysäure-Synthase, AHAS, bekannt) eine Toleranz gegenüber unterschiedlichen Herbiziden bzw. Gruppen von Herbiziden verleihen. Die Herstellung von sulfonylharnstofftoleranten Pflanzen und imidazolinontoleranten Pflanzen ist in der internationalen Veröffentlichung WO 1996/033270 beschrieben. Weitere sulfonylharnstoff- und imidazolinontolerante Pflanzen sind auch in z.B. WO 2007/024782 beschrieben.

Weitere Pflanzen, die gegenüber Imidazolinon und/oder Sulfonylharnstoff tolerant sind, können durch induzierte Mutagenese, Selektion in Zellkulturen in Gegenwart des Herbizids oder durch Mutationszüchtung erhalten werden.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind insektenresistente transgene Pflanzen, d.h. Pflanzen, die gegen Befall mit gewissen Zielinsekten resistent gemacht wurden. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Insektenresistenz verleiht, erhalten werden.

Der Begriff „insektenresistente transgene Pflanze" umfaßt im vorliegenden Zusammenhang jegliche Pflanze, die mindestens ein Transgen enthält, das eine Kodiersequenz umfaßt, die für folgendes kodiert:

1) ein insektizides Kristallprotein aus *Bacillus thuringiensis* oder einen insektiziden Teil davon, wie die insektiziden Kristallproteine, die online bei:

http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/ beschrieben sind, zusammengestellt wurden, oder insektizide Teile davon, z.B. Proteine der Cry-Proteinklassen Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Ae oder Cry3Bb oder insektizide Teile davon; oder

2) ein Kristallprotein aus *Bacillus thuringiensis* oder einen Teil davon, der in Gegenwart eines zweiten, anderen Kristallproteins als *Bacillus thuringiensis* oder eines Teils davon insektizid wirkt, wie das binäre Toxin, das aus den Kristallproteinen Cy34 und Cy35 besteht; oder

3) ein insektizides Hybridprotein, das Teile von zwei unterschiedlichen insektiziden Kristallproteinen aus *Bacillus thuringiensis* umfaßt, wie zum Beispiel ein Hybrid aus den Proteinen von 1) oben oder ein Hybrid aus den Proteinen von 2) oben, z. B. das Protein Cry1A.105, das von dem Mais-Event MON98034 produziert wird (WO 2007/027777); oder

4) ein Protein gemäß einem der Punkte 1) bis 3) oben, in dem einige, insbesondere 1 bis 10, Aminosäuren durch eine andere Aminosäure ersetzt wurden, um eine höhere insektizide Wirksamkeit gegenüber einer Zielinsektenart zu erzielen und/oder um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern und/oder wegen Veränderungen, die in die Kodier- DNA während der Klonierung oder Transformation induziert wurden, wie das Protein Cry3Bb1 in Mais-Events MON863 oder MON88017 oder das Protein Cry3A im Mais-Event MIR 604;

5) ein insektizides sezerniertes Protein aus *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus* oder einen insektiziden Teil davon, wie die vegetativ wirkenden insektentoxischen Proteine (vegetative insekticidal proteins, VIP), die unter

http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html angeführt sind, z. B. Proteine der Proteinklasse VIP3Aa; oder

6) ein sezerniertes Protein aus *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus*, das in Gegenwart eines zweiten sezernierten Proteins aus *Bacillus thuringiensis* oder *B. cereus* insektizid wirkt, wie das binäre Toxin, das aus den Proteinen VIP1A und VIP2A besteht.

7) ein insektizides Hybridprotein, das Teile von verschiedenen sezernierten Proteinen von *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus* umfaßt, wie ein Hybrid der Proteine von 1) oder ein Hybrid der Proteine von 2) oben; oder

8) ein Protein gemäß einem der Punkte 1) bis 3) oben, in dem einige, insbesondere 1 bis 10, Aminosäuren durch eine andere Aminosäure ersetzt wurden, um eine höhere insektizide Wirksamkeit gegenüber einer Zielinsektenart zu erzielen und/oder um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern und/oder wegen Veränderungen, die in die Kodier- DNA während der Klonierung oder Transformation induziert wurden (wobei die Kodierung für ein insektizides Protein erhalten bleibt), wie das Protein VIP3Aa im Baumwoll-Event COT 102.

Natürlich zählt zu den insektenresistenten transgenen Pflanzen im vorliegenden Zusammenhang auch jegliche Pflanze, die eine Kombination von Genen umfaßt, die für die Proteine von einer der oben genannten Klassen 1 bis 8 kodieren. In einer Ausführungsform enthält eine insektenresistente Pflanze mehr als ein Transgen, das für ein Protein nach einer der oben genannten 1 bis 8 kodiert, um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern oder um die Entwicklung einer Resistenz der Insekten gegen die Pflanzen dadurch hinauszuzögern, daß man verschiedene Proteine einsetzt, die für dieselbe Zielinsektenart insektizid sind, jedoch eine unterschiedliche Wirkungsweise, wie Bindung an unterschiedliche Rezeptorbindungsstellen im Insekt, aufweisen.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind gegenüber abiotischen Streßfaktoren tolerant. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Streßresistenz verleiht, erhalten werden. Zu besonders nützlichen Pflanzen mit Streßtoleranz zählen folgende:

a. Pflanzen, die ein Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität des Gens für die Poly(ADP-ribose)polymerase (PARP) in den Pflanzenzellen oder Pflanzen zu reduzieren vermag.

b. Pflanzen, die ein streßtoleranzförderndes Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität der für PARG kodierenden Gene der Pflanzen oder Pflanzenzellen zu reduzieren vermag;

c. Pflanzen, die ein streßtoleranzförderndes Transgen enthalten, das für ein in Pflanzen funktionelles Enzym des Nicotinamidadenindinukleotid-Salvage-Biosynthesewegs kodiert, darunter Nicotinamidase, Nicotinatphosphoribosyltransferase, Nicotinsäuremononukleotidadenyltransferase, Nicotinamidadenindinukleotidsynthetase oder Nicotinamidphosphoribosyltransferase.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, weisen eine veränderte Menge, Qualität und/oder Lagerfähigkeit des Ernteprodukts und/oder veränderte Eigenschaften von bestimmten Bestandteilen des Ernteprodukts auf, wie zum Beispiel:

1) Transgene Pflanzen, die eine modifizierte Stärke synthetisieren, die bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Amylosegehalts oder des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses, des Verzweigungsgrads, der durchschnittlichen Kettenlänge, der Verteilung der Seitenketten, des Viskositätsverhaltens, der Gelfestigkeit, der Stärkekorngröße und/oder Stärkekornmorphologie im Vergleich mit der synthetisierten Stärke in Wildtyppflanzenzellen oder -pflanzen verändert ist, so daß sich diese modifizierte Stärke besser für bestimmte Anwendungen eignet.

2) Transgene Pflanzen, die Nichtstärkekohlenhydratpolymere synthetisieren, oder Nichtstärkekohlenhydratpolymere, deren Eigenschaften im Vergleich zu Wildtyppflanzen ohne genetische Modifikation verändert sind. Beispiele sind Pflanzen, die Polyfructose, insbesondere des Inulin- und Levantyps, produzieren, Pflanzen, die alpha-1,4-Glucane produzieren, Pflanzen, die alpha-1,6-verzweigte alpha-1,4-Glucane produzieren und Pflanzen, die Alternan produzieren.

3) Transgene Pflanzen, die Hyaluronan produzieren.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit veränderten Fasereigenschaften. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Fasereigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

a) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von Cellulosesynthasegenen enthalten,

b) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von rsw2- oder rsw3-homologen Nukleinsäuren enthalten;

c) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosephosphatsynthase;

d) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosesynthase;

e) Pflanzen wie Baumwollpflanzen bei denen der Zeitpunkt der Durchlaßsteuerung der Plasmodesmen an der Basis der Faserzelle verändert ist, z. B. durch Herunterregulieren der faserselektiven β-1,3-Glucanase;

f) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit Fasern mit veränderter Reaktivität, z. B. durch Expression des N-Acetylglucosamintransferasegens, darunter auch nodC, und von Chitinsynthasegenen.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Raps oder verwandte Brassica-Pflanzen mit veränderten Eigenschaften der Ölzusammensetzung. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Öleigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

a) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem hohen Ölsäuregehalt produziere;

b) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen Linolensäuregehalt produzieren.

c) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen gesättigten Fettsäuregehalt produzieren.

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen mit einem oder mehreren Genen, die für ein oder mehrere Toxine kodieren, sind die transgenen Pflan-

zen, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: YIELD GARD® (zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohnen), KnockOut® (zum Beispiel Mais), BiteGard® (zum Beispiel Mais), BT-Xtra® (zum Beispiel Mais), StarLink® (zum Beispiel Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle), Nucotn 33B® (Baumwolle), NatureGard® (zum Beispiel Mais), Protecta® und New-Leaf® (Kartoffel). Herbizidtolerante Pflanzen, die zu erwähnen sind, sind zum Beispiel Maissorten, Baumwollsorten und Sojabohnensorten, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: Roundup Ready® (Glyphosatetoleranz, zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohne), Liberty Link® (Phosphinotricintoleranz, zum Beispiel Raps), IMI® (Imidazolinontoleranz) und SCS® (Sylfonylharnstofftoleranz), zum Beispiel Mais. Zu den herbizidresistenten Pflanzen (traditionell auf Herbizidtoleranz gezüchtete Pflanzen), die zu erwähnen sind, zählen die unter der Bezeichnung Clearfield® angebotenen Sorten (zum Beispiel Mais).

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen, die Transformations-Events, oder eine Kombination von Transformations-Events, enthalten und die zum Beispiel in den Dateien von verschiedenen nationalen oder regionalen Behörden angeführt sind (siehe zum Beispiel http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx und http://www.agbios.com/dbase.php).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können außerdem im Materialschutz zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschten Mikroorganismen, wie z.B. Pilzen, eingesetzt werden.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier, Wandpappe und Karton, Textilien, Teppiche, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen und Gebäuden, z.B. Kühlwasserkreisläufe, Kühl- und Heizsysteme und Belüftungs- und Klimaanlagen, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können nachteilige Effekte wie Vermodern, Verfall, Ver-, Entfärbung oder Verschimmeln verhindern. Außerdem können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschten Pilzen kann auch zum Schutz von so genannte Storage Goods verwendet werden. Unter „Storage Goods" werden dabei natürliche Substanzen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder deren Verarbeitungsprodukte, welche der Natur entnommen wurden und für die Langzeitschutz gewünscht ist, verstanden. Storage Goods pflanzlichen Ursprungs, wie z.B. Pflanzen oder Pflanzenteile, wie Stiele, Blätter, Knollen, Samen, Früchte, Körner, können in frisch geerntetem Zustand oder nach Verarbeitung durch (Vor-)Trocknen, Befeuchten, Zerkleinern, Mahlen, Pressen oder Rösten, geschützt werden. Storage Goods umfasst auch Nutzholz, sei es unverarbeitet, wie Bauholz, Stromleitungsmasten und Schranken, oder in Form fertiger Produkte, wie Möbel. Storage Goods tierischen Ursprungs sind beispielsweise Felle, Leder, Pelze und Haare. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können nachteilige Effekte wie Vermodern, Verfall, Ver-, Entfärbung oder Verschimmeln verhindern.

Beispielhaft, aber nicht begrenzend, seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, genannt:

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger des Echten Mehltaus wie z.B. Blumeria-Arten, wie beispielsweise Blumeria graminis; Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha; Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea; Uncinula-Arten, wie beispielsweise Uncinula necator;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger von Rostkrankheiten wie z.B. Gymnosporangium-Arten, wie beispielsweise Gymnosporangium sabinae; Hemileia-Arten, wie beispielsweise Hemileia vastatrix; Phakopsora-Arten, wie beispielsweise Phakopsora pachyrhizi und Phakopsora meibomiae; Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita oder Puccinia triticina; Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger der Gruppe der Oomyceten wie z.B. Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae; Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae; Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans; Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola; Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis; Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Blattfleckenkrankheiten und Blattwelken, hervorgerufen durch z.B. Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria solani; Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora beticola; Cladiosporum-Arten, wie beispielsweise Cladiosporium cucumerinum; Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium); Colletotrichum-Arten, wie beispielsweise Colletotrichum lindemuthanium; Cycloconium-Arten, wie beispielsweise Cycloconium oleaginum; Diaporthe-Arten, wie beispielsweise Diaporthe citri; Elsinoe-Arten, wie beispielsweise Elsinoe fawcettii;

Gloeosporium-Arten, wie beispielsweise Gloeosporium laeticolor; Glomerella-Arten, wie beispielsweise Glomerella cingulata; Guignardia-Arten, wie beispielsweise Guignardia bidwelli; Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria maculans; Magnaporthe-Arten, wie beispielsweise Magnaporthe grisea; Microdochium-Arten, wie beispielsweise Microdochium nivale; Mycosphaerella-Arten, wie beispielsweise Mycosphaerella graminicola und M. fijiensis; Phaeosphaeria-Arten, wie beispielsweise Phaeosphaeria nodorum; Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres; Ramularia-Arten, wie beispielsweise Ramularia collo-cygni; Rhynchosporium-Arten, wie beispielsweise Rhynchosporium secalis; Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria apii; Typhula-Arten, wie beispielsweise Typhula incarnata; Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Wurzel- und Stängelkrankheiten, hervorgerufen durch z.B. Corticium-Arten, wie beispielsweise Corticium graminearum; Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium oxysporum; Gaeumannomyces-Arten, wie beispielsweise Gaeumannomyces graminis; Rhizoctonia-Arten, wie beispielsweise Rhizoctonia solani; Tapesia-Arten, wie beispielsweise Tapesia acuformis; Thielaviopsis-Arten, wie beispielsweise Thielaviopsis basicola;

Ähren- und Rispenerkrankungen (inklusive Maiskolben), hervorgerufen durch z.B. Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria spp.; Aspergillus-Arten, wie beispielsweise Aspergillus flavus; Cladosporium-Arten, wie beispielsweise Cladosporium cladosporioides; Claviceps-Arten, wie beispielsweise Claviceps purpurea; Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum; Gibberella-Arten, wie beispielsweise Gibberella zeae; Monographella-Arten, wie beispielsweise Monographella nivalis; Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Brandpilze wie z.B. Sphacelotheca-Arten, wie beispielsweise Sphacelotheca reiliana; Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries, T. controversa; Urocystis-Arten, wie beispielsweise Urocystis occulta; Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda, U. nuda tritici;

Fruchtfäule hervorgerufen durch z.B. Aspergillus-Arten, wie beispielsweise Aspergillus flavus; Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea; Penicillium-Arten, wie beispielsweise Penicillium expansum und P. purpurogenum; Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Verticilium-Arten, wie beispielsweise Verticilium alboatrum;

Samen- und bodenbürtige Fäulen und Welken, sowie Sämlingserkrankungen, hervorgerufen durch z.B. Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum; Phytophthora Arten, wie beispielsweise Phytophthora cactorum; Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum; Rhizoctonia-Arten, wie beispielsweise Rhizoctonia solani; Sclerotium-Arten, wie beispielsweise Sclerotium rolfsii;

Krebserkrankungen, Gallen und Hexenbesen, hervorgerufen durch z.B. Nectria-Arten, wie beispielsweise Nectria galligena;

Welkeerkrankungen hervorgerufen durch z.B. Monilinia-Arten, wie beispielsweise Monilinia laxa;

Deformationen von Blättern, Blüten und Früchten, hervorgerufen durch z.B. Taphrina-Arten, wie beispielsweise Taphrina deformans;

Degenerationserkrankungen holziger Pflanzen, hervorgerufen durch z.B. Esca-Arten, wie beispielsweise Phaemoniella clamydospora und Phaeoacremonium aleophilum und Fomitiporia mediterranea;

Blüten- und Samenerkrankungen, hervorgerufen durch z.B. Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Erkrankungen von Pflanzenknollen, hervorgerufen durch z.B. Rhizoctonia-Arten, wie beispielsweise Rhizoctonia solani; Helminthosporium-Arten, wie beispielsweise Helminthosporium solani;

Erkrankungen, hervorgerufen durch bakterielle Erreger wie z.B. Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae; Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans; Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Bevorzugt können die folgenden Krankheiten von Soja-Bohnen bekämpft werden:

Pilzkrankheiten an Blättern, Stängeln, Schoten und Samen verursacht durch z.B. Alternaria leaf spot (Alternaria spec. atrans tenuissima), Anthracnose (Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum), Brown spot (Septoria glycines), Cercospora leaf spot and blight (Cercospora kikuchii), Choanephora leaf blight (Choanephora infundibulifera trispora (Syn.)), Dactuliophora leaf spot (Dactuliophora glycines), Downy Mildew (Peronospora manshurica), Drechslera blight (Drechslera glycini), Frogeye Leaf spot (Cercospora sojina), Leptosphaerulina Leaf Spot (Leptosphaerulina trifolii), Phyllostica Leaf Spot (Phyllosticta sojaecola), Pod and Stem Blight (Phomopsis sojae), Powdery Mildew (Microsphaera diffusa), Pyrenochaeta Leaf Spot (Pyrenochaeta glycines), Rhizoctonia Aerial, Foliage, and Web Blight (Rhizoctonia solani), Rust (Phakopsora pachyrhizi, Phakopsora meibomiae), Scab (Sphaceloma glycines), Stemphylium Leaf Blight (Stemphylium botryosum), Target Spot (Corynespora cassiicola).

Pilzkrankheiten an Wurzeln und der Stängelbasis verursacht durch z.B. Black Root Rot (Calonectria crotalariae), Charcoal Rot (Macrophomina phaseolina), Fusarium Blight or Wilt, Root Rot, and Pod and Collar Rot (Fusarium oxysporum, Fusarium orthoceras, Fusarium semitectum, Fusarium equiseti), Mycoleptodiscus Root Rot (Mycoleptodiscus terrestris), Neocosmospora (Neocosmopspora vasinfecta), Pod and Stem Blight (Diaporthe phaseolorum), Stem Canker (Diaporthe phaseolorum var. caulivora), Phytophthora Rot (Phytophthora megasperma), Brown Stem Rot (Phialophora gregata), Pythium Rot

(Pythium aphanidermatum, Pythium irregulare, Pythium debaryanum, Pythium myriotylum, Pythium ultimum), Rhizoctonia Root Rot, Stem Decay, and Damping-Off (Rhizoctonia solani), Sclerotinia Stem Decay (Sclerotinia sclerotiorum), Sclerotinia Southern Blight (Sclerotinia rolfsii), Thielaviopsis Root Rot (Thielaviopsis basicola).

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, Holz verfärbende und Holz zerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen. Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt: Alternaria, wie Alternaria tenuis; Aspergillus, wie Aspergillus niger; Chaetomium, wie Chaetomium globosum; Coniophora, wie Coniophora puetana; Lentinus, wie Lentinus tigrinus; Penicillium, wie Penicillium glaucum; Polyporus, wie Polyporus versicolor; Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans; Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila; Trichoderma, wie Trichoderma viride; Escherichia, wie Escherichia coli; Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa; Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können daher sowohl in medizinischen als auch in nicht-medizinischen Anwendungen eingesetzt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Wirkstoffe beträgt

- bei der Behandlung von Pflanzenteilen, z.B. Blättern: von 0,1 bis 10 000 g/ha, bevorzugt von 10 bis 1 000 g/ha, besonders bevorzugt von 50 bis 300g/ha (bei Anwendung durch Gießen oder Tropfen kann die Aufwandmenge sogar verringert werden, vor allem wenn inerte Substrate wie Steinwolle oder Perlit verwendet werden);

- bei der Saatgutbehandlung: von 2 bis 200 g pro 100 kg Saatgut, bevorzugt von 3 bis 150 g pro 100 kg Saatgut, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 g pro 100 kg Saatgut, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 12,5 g pro 100 kg Saatgut;

- bei der Bodenbehandlung: von 0,1 bis 10 000 g/ha, bevorzugt von 1 bis 5 000 g/ha.

Diese Aufwandmengen seien nur beispielhaft und nicht limitierend im Sinne der Erfindung genannt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im Allgemeinen auf 1 bis 28 Tage, bevorzugt auf 1 bis 14 Tage, besonders bevorzugt auf 1 bis 10 Tage, ganz besonders bevorzugt auf 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen bzw. auf bis zu 200 Tage nach einer Saatgutbehandlung.

Darüber hinaus kann durch die erfindungsgemäße Behandlung der Mykotoxingehalt im Erntegut und den daraus hergestellten Nahrungs- und Futtermitteln verringert werden. Besonders, aber nicht ausschließlich sind hierbei folgende Mykotoxine zu nennen: Deoxynivalenol (DON), Nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, T2- und HT2- Toxin, Fumonisine, Zearalenon, Moniliformin, Fusarin, Diaceotoxyscirpenol (DAS), Beauvericin, Enniatin, Fusaroproliferin, Fusarenol, Ochratoxine, Patulin, Mutterkornalkaloide und Aflatoxine, die beispielsweise von den folgenden Pilzen verursacht werden können: Fusarium spec., wie Fusarium acuminatum, F. avenaceum, F. crookwellense, F. culmorum, F. graminearum (Gibberella zeae), F. equiseti, F. fujikoroi, F. musarum, F. oxysporum, F. proliferatum, F. poae, F. pseudograminearum, F. sambucinum, F. scirpi, F. semitectum, F. solani, F. sporotrichoides, F. langsethiae, F. subglutinans, F. tricinctum, F. verticillioides u.a. sowie auch von Aspergillus spec., Penicillium spec., Claviceps purpurea, Stachybotrys spec. u.a.

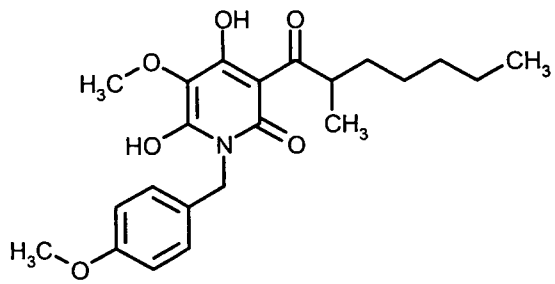
Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mitteln oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mitteln.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Verbindung I-178:

4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-(2-methylheptanoyl)pyridin-2(1H)-on



Zu einer Suspension von 3.69 g (27.5 mmol) Methoxymalonsäure und zwei Tropfen Dimethylformamid in 30 mL trockenem Dichlormethan wurden bei 0°C 4.76 mL (55.5 mmol) Oxalsäuredichlorid zugetropft und die Mischung 24 h gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension von 7.0 g (22.9 mmol) *N*-(4-Methoxybenzyl)-4-methyl-3-oxononanamid in 10 mL trockenem Toluol zugetropft und die Mischung 72 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Mal mit je 60 mL 1N Natriumhydroxid-Lösung extrahiert. Die Wasserphasen wurden vereinigt, mit Dichlormethan gewaschen und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 0 eingestellt. Das Produkt wurde aus der sauren Lösung mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, filtriert und eingeengt. Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

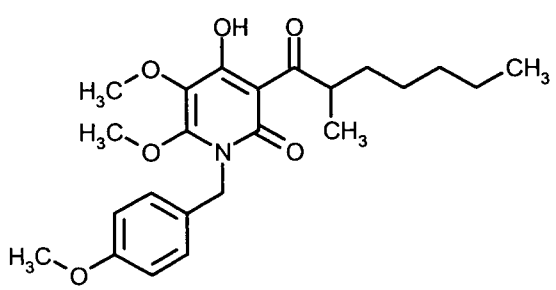
Ausbeute: 4.80 g (52 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.87 (t, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.23 – 1.35 (m, 6H), 1.42 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 3.77 – 3.82 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.45 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 404 $[M+H]^+$.

Verbindung I-186:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-(2-methylheptanoyl)pyridin-2(1H)-on



Zu einer Lösung von 3.00 g (7.44 mmol) 4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-(2-methylheptanoyl)pyridin-2(1H)-on (I-178) und 1.30 mL (7.44 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin in 50 mL trockenem Dichlormethan wurden 1.54 g (10.4 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als Feststoff in Portionen zugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1N Salzsäure gewaschen und die organische Phase getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 10:0 bis 10:5).

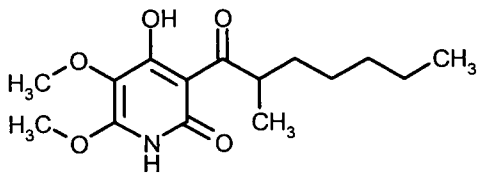
Ausbeute: 1.50 g (48 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.87 (t, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.24 – 1.35 (m, 6H), 1.65 – 1.80 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.18 (q, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$.

Verbindung I-198:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-3-(2-methylheptanoyl)pyridin-2(1H)-on



Eine Lösung von 970 mg (2.33 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-(2-methylheptanoyl)pyridin-2(1H)-on in 80 mL Tetrahydrofuran wurde mit 100 mg Palladium-Katalysator (10 % auf Aktivkohle) versetzt und 24 h bei Normaldruck unter einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Reaktionsmischung wurde über Cellite filtriert und der Rückstand mit Cyclohexan/Essigsäureethylester verrührt. Der Feststoff wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

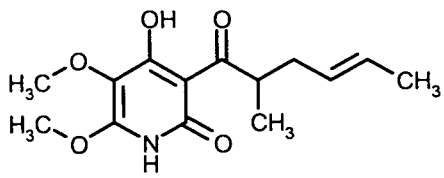
Ausbeute: 530 mg (60 % der Theorie).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 0.85 (t, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.20 – 1.30 (m, 7H), 1.69 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 3.88 (m, 1H), 3.92 (s, 3H).

LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$.

Verbindung I-1:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-3-[(4E)-2-methylhex-4-enoyl]pyridin-2(1H)-on



Eine Lösung von 33 mg (0.07 mmol) 1-(2,4-Dimethoxybenzyl)-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-3-[(4E)-2-methylhex-4-enoyl]pyridin-2(1H)-on in 3 mL Trifluoressigsäure wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Toluol verdünnt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet.

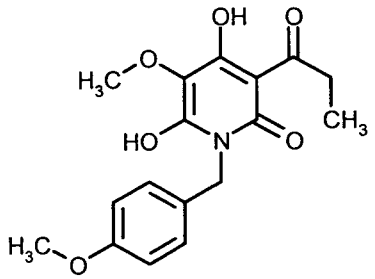
Ausbeute: 21 mg (88 % der Theorie).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 1.05 (d, 3H), 1.59 (d, 3H), 1.96 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.84 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 5.34 – 5.43 (m, 2H).

LC-MS: *m/z* = 282 $[M+H]^+$.

Verbindung I-9:

4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-propanoylpyridin-2(1H)-on



Zu einer Suspension von 36.9 g (275 mmol) Methoxymalonsäure und zwei Tropfen Dimethylformamid in 500 mL trockenem Dichlormethan wurden bei 0°C 47.6 mL (555 mmol) Oxalsäuredichlorid zugetropft und die Mischung 24 h gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension von 54.0 g (230 mmol) *N*-(4-Methoxybenzyl)-3-oxopentanamid in 150 mL trockenem Toluol zugetropft und die Mischung 72 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Mal mit je 600 mL 1N Natriumhydroxid-Lösung extrahiert. Die Wasserphasen wurden vereinigt, mit Dichlormethan gewaschen und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 0 eingestellt. Das Produkt wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, filtriert und eingeengt. Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung in der Folgestufe eingesetzt.

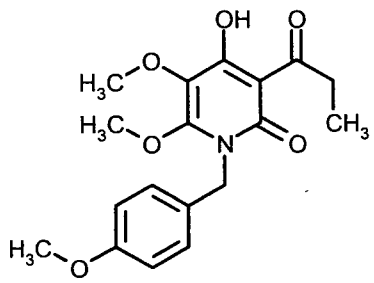
Ausbeute: 42.6 g (56 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.22 (t, 3H), 3.01 (q, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.43 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 334 $[M+H]^+$.

Verbindung I-48:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-propanoylpyridin-2(1H)-on



Zu einer Lösung von 1.00 g (3.00 mmol) 4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-propanoylpyridin-2(1H)-on (I-9) und 0.52 mL (3.00 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin in 15 mL trockenem Dichlormethan wurden 466 mg (3.15 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als Feststoff in Portionen zugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1N Salzsäure gewaschen und die organische Phase getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde fraktioniert aus Essigsäureethylester und Methanol kristallisiert.

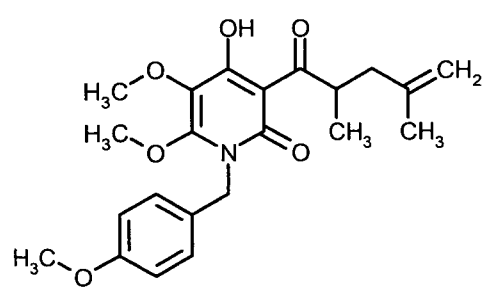
Ausbeute: 640 mg (61 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.17 (t, 3H), 3.21 (q, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 348 $[M+H]^+$.

Verbindung I-258:

3-(2,4-Dimethylpent-4-enoyl)-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)pyridin-2(1H)-on



Zu einer Lösung von 3.00 g (8.64 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-propanoyl-pyridin-2(1H)-on (I-48) in 75 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden bei –78 °C 2.13 g (19.0 mmol) Kalium-tert.-butylat als Feststoff in Portionen zugefügt und die Mischung zehn Minuten bei –78 °C gerührt. Anschließend wurden 5.83 g (43.2 mmol) 3-Brom-2-methyl-1-propen zugetropft. Die Mischung wurde 24 Stunden nachgerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde in 50 mL eiskalte 1N Salzsäure gegossen und die Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Cyclohexan/ Essigsäure-ethylester 100:0 bis 100:3).

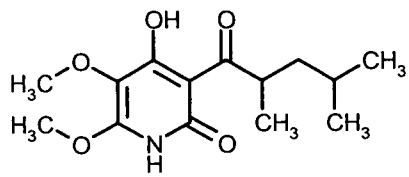
Ausbeute: 1.83 g (51 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.14 (d, 3H), 1.77 (s, 3H), 2.04 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.46 (m, 1H), 4.71 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 402 $[M+H]^+$.

Verbindung I-138:

3-(2,4-Dimethylpentanoyl)-4-hydroxy-5,6-dimethoxypyridin-2(1H)-on



Eine Lösung von 430 mg (1.07 mmol) 3-(2,4-Dimethylpent-4-enoyl)-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)pyridin-2(1H)-on (I-258) in 10 mL Tetrahydrofuran wurde mit 46.2 mg Palladium-Katalysator (10% auf Aktivkohle) versetzt und 24 h bei Normaldruck unter einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Reaktionsmischung wurde über Cellite filtriert und der Rückstand mit Cyclohexan/Essigsäureethylester verrührt. Der Feststoff wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

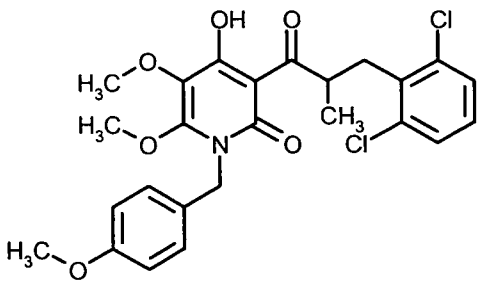
Ausbeute: 225 mg (74 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.89 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.22 (m, 1H), 1.62 (m, 1H), 1.72 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.99 (m, 1H), 4.09 (s, 3H).

LC-MS: *m/z* = 284 $[M+H]^+$.

Verbindung I-172:

3-[3-(2,6-Dichlorphenyl)-2-methylpropanoyl]-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)pyridin-2(1H)-on



Zu einer Lösung von 150 mg (0.43 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-3-propanoylpyridin-2(1H)-on (I-48) in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden bei –78 °C 0.95 mL (0.95 mmol) einer 1N Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran zugetropft und die Mischung 20 Minuten bei –78 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 518 mg (2.16 mmol) 2,5-Dichlorbenzylbromid in 1 mL trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Die Mischung wurde 24 Stunden nachgerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde in 50 mL eiskalte 1N Salzsäure gegossen und die Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 100:0 bis 100:4).

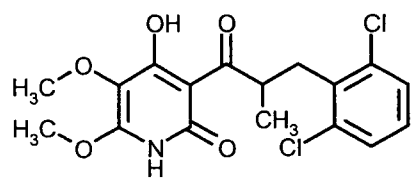
Ausbeute: 150 mg (69 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.21 (d, 3H), 3.18 (dd, 1H), 3.35 (dd, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.65 (m, 1H), 5.05 - 5.11 (m, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.05 (t, 1H), 7.20 – 7.25 (m, 4H).

LC-MS: *m/z* = 506 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}.

Verbindung I-174:

3-[3-(2,6-Dichlorphenyl)-2-methylpropanoyl]-4-hydroxy-5,6-dimethoxypyridin-2(1H)-on



Eine Lösung von 110 mg (0.22 mmol) 3-[3-(2,6-Dichlorphenyl)-2-methylpropanoyl]-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)pyridin-2(1H)-on (I-172) in 5 mL Trifluoressigsäure wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand

mit Cyclohexan/Essigsäureethylester verrieben. Der Feststoff wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

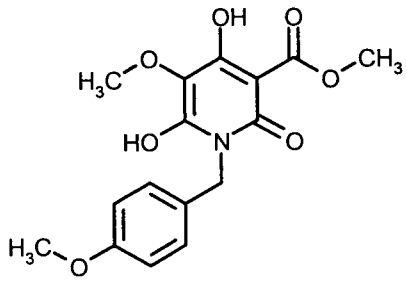
Ausbeute: 83 mg (98 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.20 (d, 3H), 3.20 (dd, 1H), 3.34 (dd, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.38 (m, 1H), 7.08 (t, 1H), 7.27 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 386 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}.

Verbindung I-238:

4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonsäure-methylester



Zu einer Suspension von 10.2 g (75.9 mmol) Methoxymalonsäure und zwei Tropfen Dimethylformamid in 1000 mL Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 13.4 mL (153 mmol) Oxalsäuredichlorid zugetropft und die Mischung 24 h gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde zu einer Suspension von 15.0 g (63.2 mmol) 3-[(4-Methoxybenzyl)amino]-3-oxopropionsäure-methylester in 100 mL trockenem Toluol zugetropft und die Mischung 72 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Mal mit je 300 mL 1N Natriumhydroxid-Lösung extrahiert. Die Wasserphasen wurden vereinigt, mit Dichlormethan gewaschen und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 0 eingestellt. Das Produkt wurde aus der sauren Lösung mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Essigsäureethylester fraktioniert umkristallisiert.

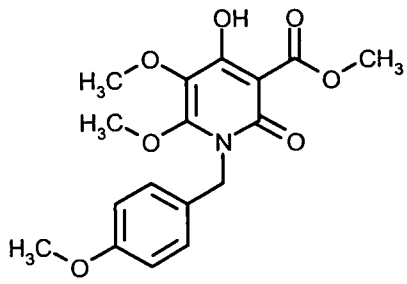
Ausbeute: 5.44 g (36 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 5.21 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.43 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 336 [M+H]$^+$.

Verbindung I-100:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester



Zu einer Lösung von 10.0 g (29.8 mmol) 4,6-Dihydroxy-5-methoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonsäure-methylester (I-238) und 5.71 mL (32.8 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin in 100 mL trockenem Dichlormethan wurden 5.73 g (38.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als Feststoff in Portionen zugefügt und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 h wurden weitere 5.73 g (38.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat als Feststoff in Portionen zugefügt, und es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1N Salzsäure gewaschen und die organische Phase getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Essigsäureethylester fraktioniert umkristallisiert.

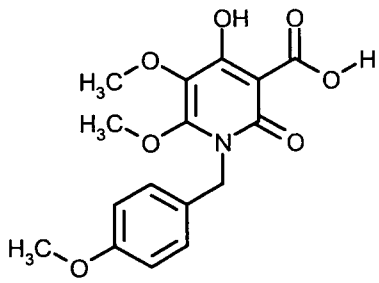
Ausbeute: 3.30 g (41 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.30 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 350 $[M+H]^+$.

Verbindung I-43:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure



300 mg (0.86 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonsäure-methylester (I-100) und 22.6 mg (0.95 mmol) Lithiumhydroxid wurden in 5 mL Tetrahydrofuran/Wasser 3:1 gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 6 h wurden weitere 22.6 mg (0.95 mmol) Lithiumhydroxid zugesetzt, und es wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ansäuern mit 50 mL 1N Salzsäure wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan und Me-

thanol verrieben und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Cyclohexan/Dichlormethan 10:1 bis 10:6).

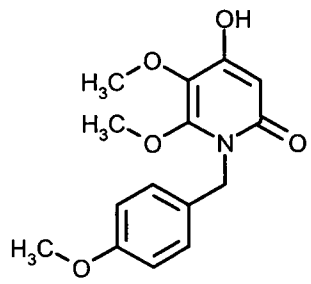
Ausbeute: 83 mg (29 % der Theorie).

^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ = 3.73 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 7.23 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 336 $[M+H]^+$

Verbindung I-255:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)pyridin-2(1H)-on



Zu einer Lösung von 390 mg (1.12 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester (I-100) in 8 mL THF wurden 10mL einer 5N Natriumhydroxid-Lösung zugesetzt und die Mischung unter Rühren 45 Minuten in der Mikrowelle erhitzt (50 Watt, 70 °C). Nach Abkühlen wurde mit 50 mL 2N Salzsäure angesäuert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, getrocknet, filtriert und eingeengt.

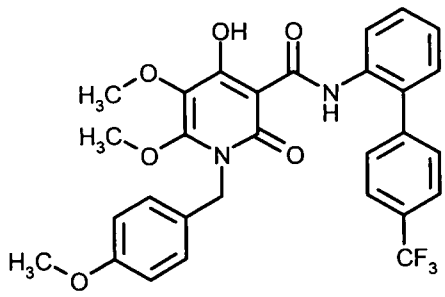
Ausbeute: 255 mg (78 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.78 (2s, 6H), 3.96 (s, 3H), 5.20 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 292 $[M+H]^+$.

Verbindung I-95:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-*N*-[4'-(trifluoromethyl)biphenyl-2-yl]-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



150 mg (0.43 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester (I-100), 101.8 mg (0.43 mmol) 4'-(Trifluormethyl)biphenyl-2-amin und 40.8 mg (0.43 mmol) 2-Pyridon wurden in 15 mL Toluol 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingeengt und aus Methanol umkristallisiert.

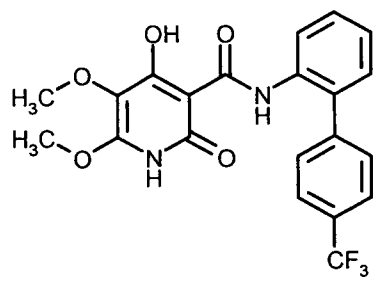
Ausbeute: 170 mg (71 % der Theorie).

^{1}H-NMR (DMSO-d^6): δ = 3.69 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.92, (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 7.29 – 7.38 (m, 2H), 7.46 (t, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 8.09 (d, 1H).

LC-MS: *m/z* = 555 $[M+H]^+$.

Verbindung I-98:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-2-oxo-*N*-[4'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



145 mg (0.26 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-*N*-[4'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid (I-95) wurden in 8 mL Trifluoressigsäure 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingeengt, in Toluol aufgenommen und wieder zur Trockene eingeengt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wurde mit warmem Methanol verrieben, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

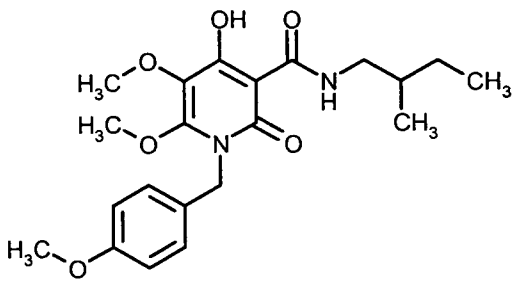
Ausbeute: 88 mg (77 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 7.25 – 7.29 (m, 2H), 7.43 (m, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 8.10 (d, 1H).

LC-MS: *m/z* = 435 $[M+H]^+$.

Verbindung I-134:

4-Hdroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-*N*-(2-methylbutyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



300 mg (0.86 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester (I-100), 74.9 mg (0.86 mmol) 2-Methylbutylamin und 81.7 mg (0.86 mmol) 2-Pyridon wurden in 4 mL Toluol in einem Mikrowellenreaktor 20 min auf 130°C (210 Watt) erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 10:0 bis 10:2).

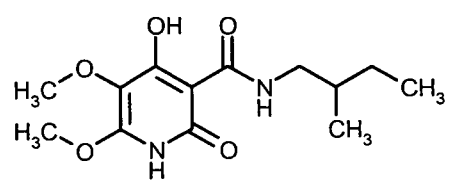
Ausbeute: 280 mg (77 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.91 – 0.98 (2t, 6H), 1.21 (m, 1H), 1.48 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 3.33 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 10.18 (br. t, 1H).

LC-MS: *m/z* = 405 $[M+H]^+$.

Verbindung I-144:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-*N*-(2-methylbutyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



Eine Lösung von 130 mg (0.32 mmol) 4-Hdroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-*N*-(2-methylbutyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid (I-134) in 8 mL Tetrahydrofuran wurde mit 20 mg Palladium-Katalysator (10% auf Aktivkohle) versetzt und 24 h bei Normaldruck unter einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Reaktionsmischung wurde über Cellite filtriert und das Filtrat eingeengt. Der Rückstand wurde mit Methanol/Tetrahydrofuran 1:1 verrieben, abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

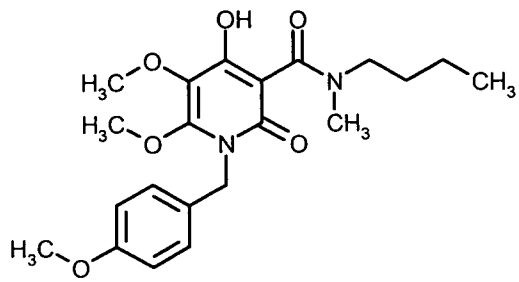
Ausbeute: 57 mg (59 % der Theorie).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.91 – 0.97 (m, 6H), 1.20 – 1.25 (m, 1H), 1.42 – 1.50 (m, 1H), 1.63 – 1.68 (m, 1H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.17 (s, 3H).

LC-MS: *m/z* = 285 $[M+H]^+$.

Verbindung I-314:

N-Butyl-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-N-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



50 mg (0.14 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure-methylester (I-100), 12.5 mg (0.14 mmol) N-Methyl-butylamin und 13.6 mg (0.14 mmol) 2-Pyridon wurden in 4 mL Toluol unter Bestrahlung mit Mikrowellen (210 Watt) 30 min auf 150°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingeengt und der Rückstand mittels RP-HPLC gereinigt.

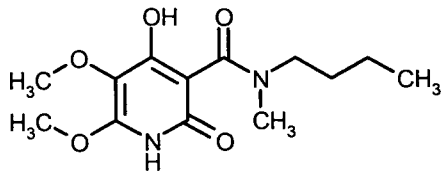
Ausbeute: 32 mg (54 % der Theorie).

^{1}H-NMR (MeCN-d_3): δ = 0.88 (t, 3H), 1.27 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 2.92 (s, 3H), 3.37 (t, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 5.08 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H).

LC-MS: *m/z* = 405 $[M+H]^+$.

Verbindung I-248:

N-Butyl-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-N-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



Eine Lösung von 22 mg (54 µmol) N-Butyl-4-hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-N-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid (I-314) in 6 mL Tetrahydrofuran/Methanol 1:1 wurde mit 10 mg Palladium-Katalysator (10 % auf Aktivkohle) versetzt und 24 h bei Normaldruck unter einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert. Die Reaktionsmischung wurde über Cellite filtriert und das Filtrat eingeengt.

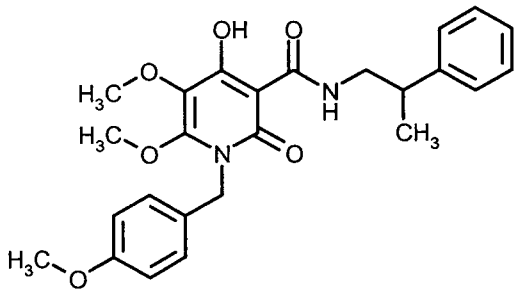
Ausbeute: 11 mg (68 % der Theorie).

^{1}H-NMR (MeCN-d^3): δ = 0.87 (t, 3H), 1.26 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 2.91 (s, 3H), 3.33 (t, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.87 (s, 3H).

LC-MS: *m/z* = 285 [M+H]$^+$.

Verbindung I-244:

4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-N-(2-phenylpropyl)-1,2-dihydropyridin-3-carboxamid



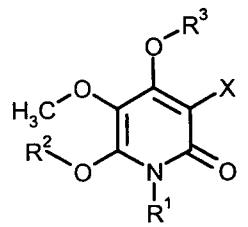
Zu einer Lösung von 65 mg (0.19 mmol) 4-Hydroxy-5,6-dimethoxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure (I-248) und 21.6 mg (0.21 mmol) 4-Methylmorpholin in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran wurden bei –30°C 22.1 mg (0.20 mmol) Chlorameisensäureethylester und nach weiteren fünf Minuten 26.1 mg (0.19 mmol) 2-Phenylpropan-1-amin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht nachgerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde in eiskalte1N Salzsäure gegeben und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Laufmittel: Dichlormethan/Methanol 100:0 bis 100:2).

Ausbeute: 9 mg (10 % der Theorie).

LC-MS: *m/z* = 453 $[M+H]^+$.

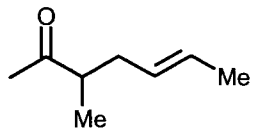
Analog den vorstehenden Beispielen sowie entsprechend den allgemeinen Beschreibungen der erfindungsgemäßen Verfahren können die in der folgenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) bzw. die in der folgenden Tabelle 2 genannten Verbindungen der Formel (II) erhalten werden.

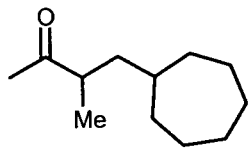
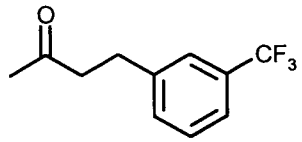
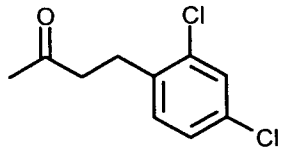
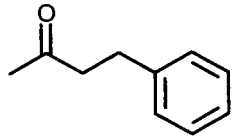
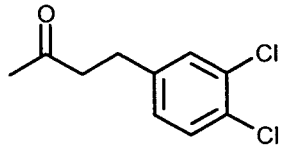
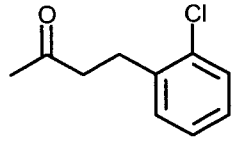
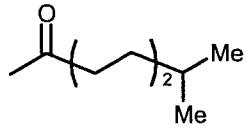
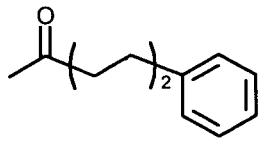
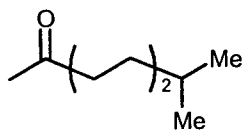
Tabelle 1

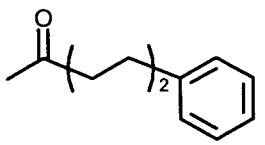
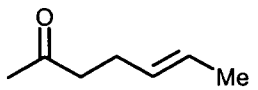
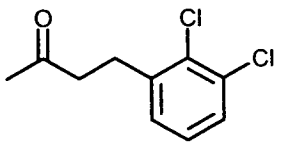
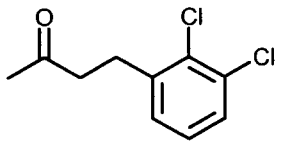
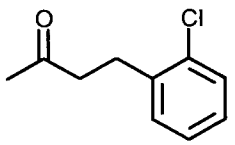
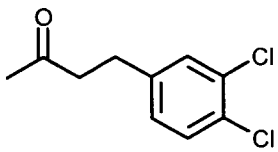
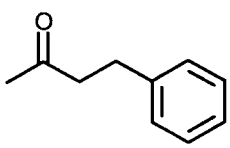


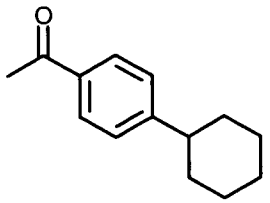
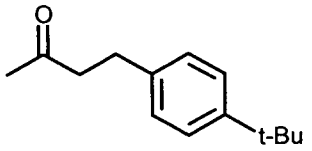
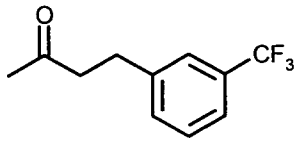
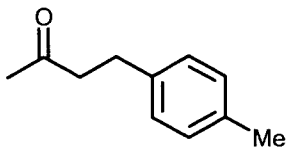
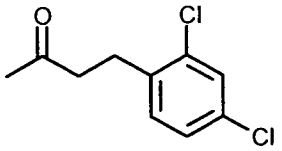
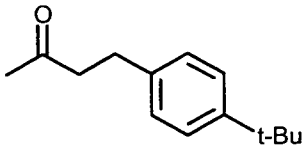
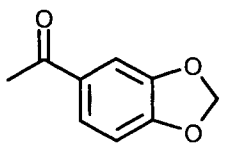
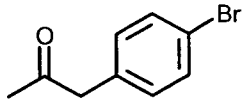
(I)

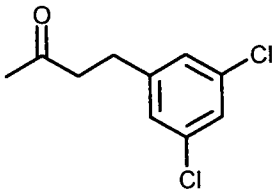
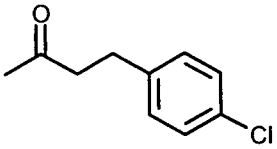
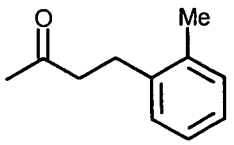
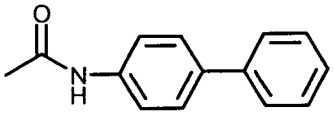
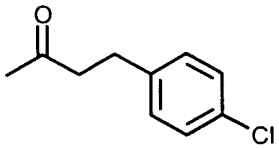
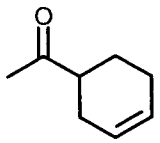
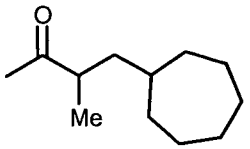
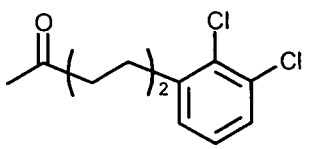
$R^3 = H$

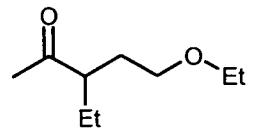
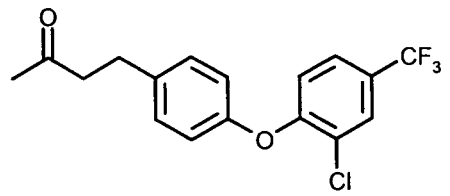
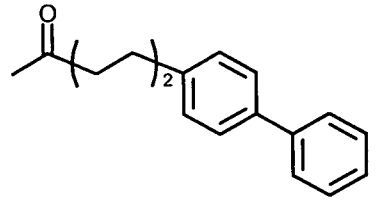
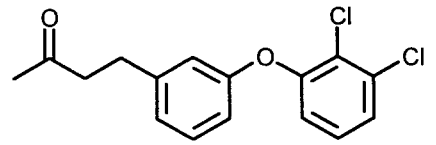
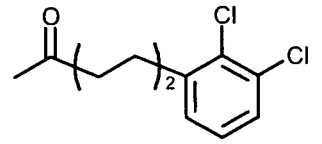
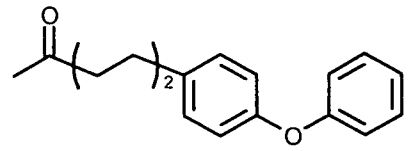
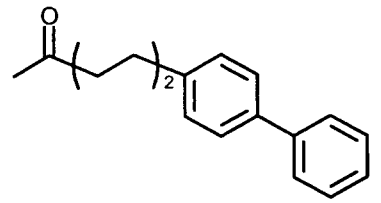
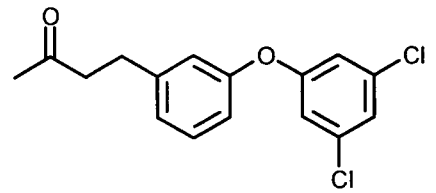
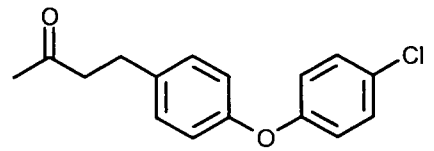
Nr.	R^1	R^2	X
I-1	H	Me	 (bekannt, Harzianopyridone)
I-2	H	Me	(4-Methoxyphenyl)carbonyl
I-3	R-2	H	Phenylcarbonyl
I-4	R-2	H	-C(=O)tBu
I-5	R-1	H	-C(=O)Me
I-6	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$OMe
I-7	R-1	Me	-C(=O)Me
I-8	R-2	H	-C(=O)Me
I-9	R-2	H	-C(=O)Et
I-10	R-2	H	(2-Methylphenyl)carbonyl
I-11	R-2	H	(4-Methylphenyl)carbonyl
I-12	CH_3	H	Phenylcarbonyl
I-13	H	Me	-C(=O)Me
I-14	H	Me	-C(=O)Et
I-15	R-3	H	Phenylcarbonyl
I-16	R-4	Me	-C(=O)CH(Me)CH_2CH=CMe_2
I-17	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_2CMe_3$

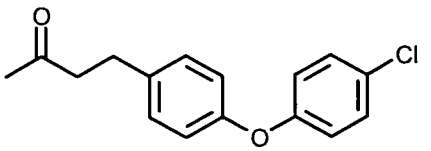
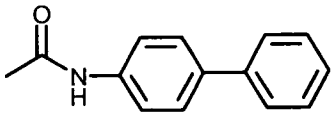
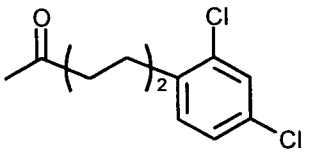
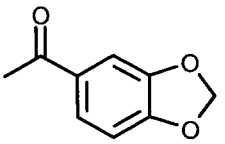
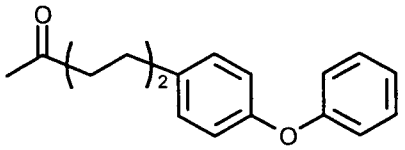
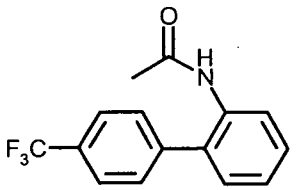
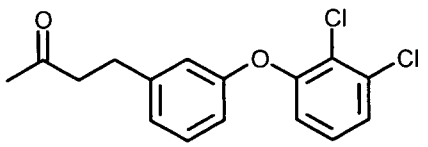
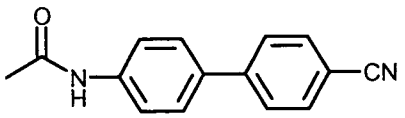
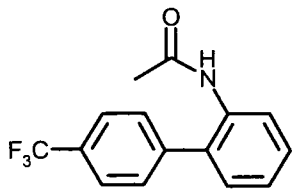
Nr.	R^1	R^2	X
I-18	R-2	Me	
I-19	R-2	Me	
I-20	R-2	Me	
I-21	R-3	H	-C(=O)Me
I-22	H	Me	
I-23	H	Me	
I-24	H	Me	
I-25	R-2	Me	Phenylcarbonyl
I-26	R-2	Me	-C(=O)Me
I-27	R-2	Me	
I-28	R-2	Me	
I-29	H	Me	

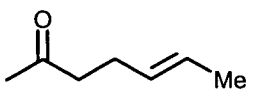
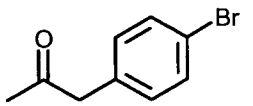
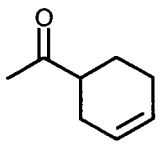
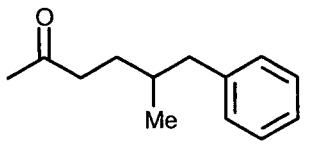
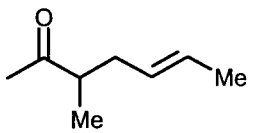
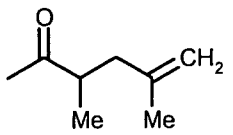
Nr.	R^1	R^2	X
I-30	H	Me	
I-31	H	Me	Phenylcarbonyl
I-32	R-2	Me	-C(=O)tBu
I-33	R-2	Me	(2-Methylphenyl)carbonyl
I-34	H	H	Phenylcarbonyl
I-35	R-5	Me	$-C(=O)CH(Me)(CH_2)_2CHMe_2$
I-36	H	Me	-C(=O)tBu
I-37	H	Me	H
I-38	R-2	Me	
I-39	H	Me	
I-40	R-2	Me	
I-41	R-2	Me	
I-42	R-2	H	$-C(=O)CH(Me)(CH_2)_2CMe_3$
I-43	R-2	Me	$-CO_2H$
I-44	R-2	Me	
I-45	H	Me	Cyclopentylcarbonyl
I-46	R-2	Me	$-C(=O)CH(Me)CH_2CH=C(CH_3)Cl$
I-47	R-2	Me	
I-48	R-2	Me	-C(=O)Et
I-49	R-2	Me	(4-Methylphenyl)carbonyl

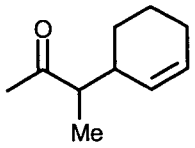
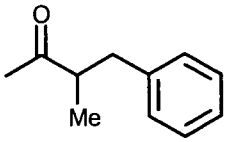
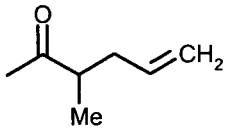
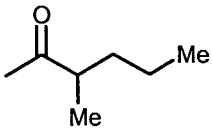
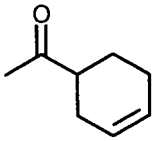
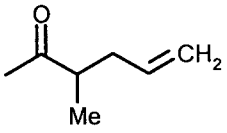
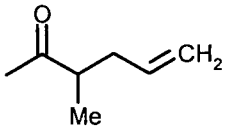
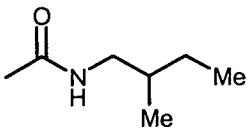
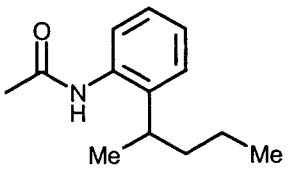
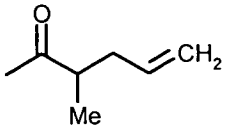
Nr.	R^1	R^2	X
I-50	R-2	H	
I-51	H	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$OMe
I-52	H	Me	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_2$OEt
I-53	R-2	H	Benzylcarbonyl
I-54	R-2	H	-C(=O)nBu
I-55	H	Me	(4-Methylphenyl)carbonyl
I-56	H	Me	(2-Methylphenyl)carbonyl
I-57	H	Me	
I-58	H	Me	
I-59	H	Me	
I-60	H	Me	
I-61	R-2	Me	
I-62	R-2	H	
I-63	R-2	H	(4-tert-Butylphenyl)carbonyl
I-64	R-1	H	-C(=O)iPr
I-65	R-2	H	

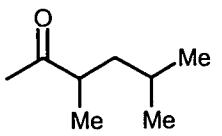
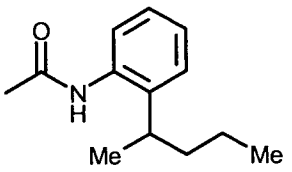
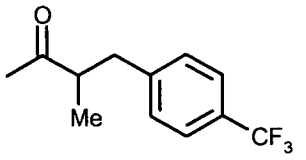
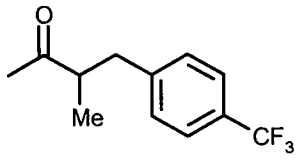
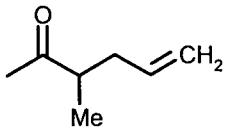
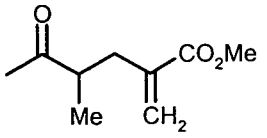
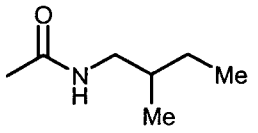
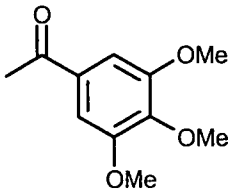
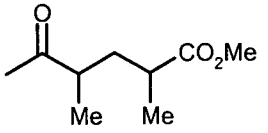
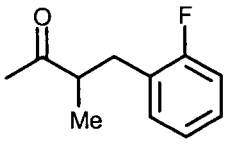
Nr.	R^1	R^2	X
I-66	R-3	Me	-C(=O)Me
I-67	R-2	Me	(4-Chlorphenyl)carbonyl
I-68	R-3	H	Cyclopropylcarbonyl
I-69	R-3	H	Cyclopentylcarbonyl
I-70	H	Me	
I-71	R-2	Me	
I-72	H	Me	
I-73	H	Me	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_2$CHMe$_2$
I-74	H	Me	-C(=O)CH(Me)CH_2CHEt$_2$
I-75	R-2	Me	
I-76	H	Me	
I-77	R-3	H	
I-78	H	Me	
I-79	R-2	Me	

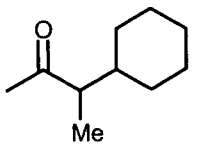
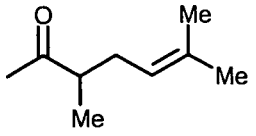
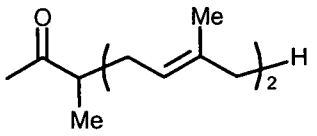
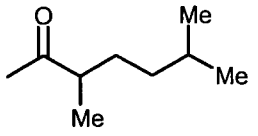
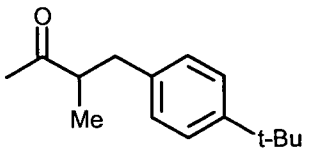
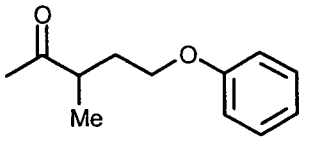
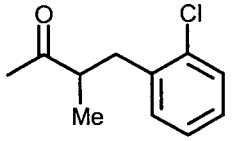
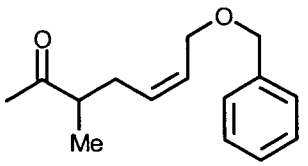
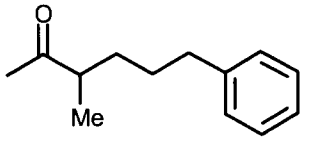
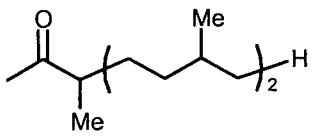
Nr.	R^1	R^2	X
I-80	R-2	H	
I-81	H	Me	
I-82	R-2	Me	
I-83	R-2	Me	
I-84	H	Me	
I-85	R-2	Me	
I-86	H	Me	
I-87	H	Me	
I-88	H	Me	

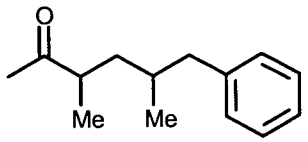
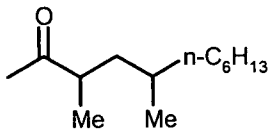
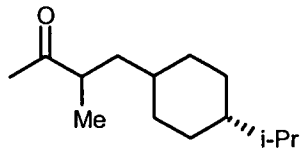
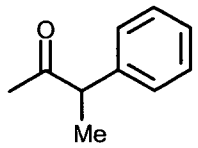
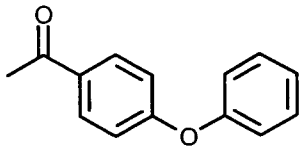
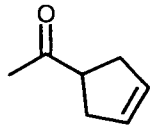
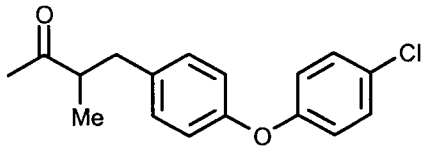
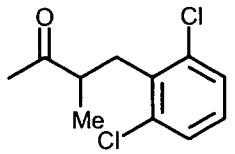
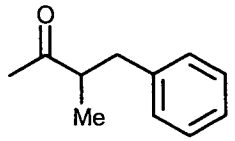
Nr.	R^1	R^2	X
I-89	R-2	Me	
I-90	H	Me	
I-91	H	Me	
I-92	R-2	Me	
I-93	H	Me	
I-94	Me	H	-C(=O)Me
I-95	R-2	Me	
I-96	H	Me	
I-97	R-2	Me	
I-98	H	Me	
I-99	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_2$CHMe_2
I-100	R-2	Me	-CO_2Me
I-101	R-2	H	4-Methyl-cyclohexyl-carbonyl

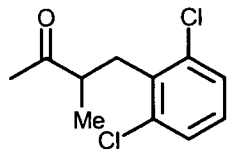
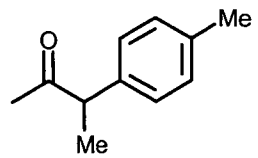
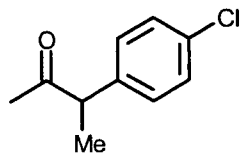
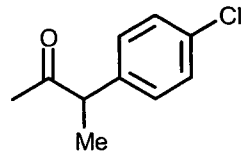
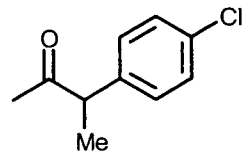
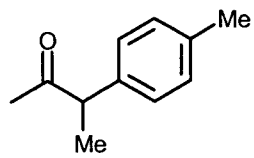
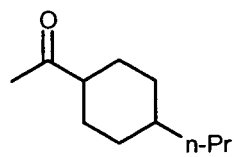
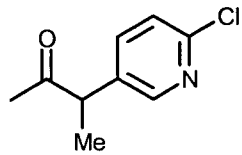
Nr.	R^1	R^2	X
I-102	Me	Me	-C(=O)Me
I-103	R-2	Me	-C(=O)iPr
I-104	Me	Me	
I-105	R-2	Me	-C(=O)nBu
I-106	Me	Me	Phenylcarbonyl
I-107	R-2	Me	
I-108	R-1	Me	-C(=O)iPr
I-109	R-3	Me	Cyclohexylcarbonyl
I-110	R-3	Me	
I-111	R-2	H	Cycloheptylcarbonyl
I-112	R-2	H	-C(=O)iPr
I-113	H	Me	-C(=O)iPr
I-114	H	Me	Cyclohexylcarbonyl
I-115	H	Me	
I-116	R-2	Me	Cycloheptylcarbonyl
I-117	R-2	Me	4-Methyl-cyclohexyl-carbonyl
I-118	R-3	Me	
I-119	R-2	Me	Cyclopentylcarbonyl
I-120	H	Me	(4-Trifluormethylphenyl)carbonyl
I-121	H	Me	4-Methyl-cyclohexyl-carbonyl
I-122	H	Me	(4-Chlorphenyl)carbonyl
I-123	R-2	Et	

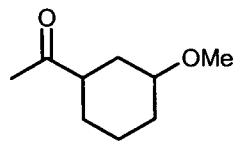
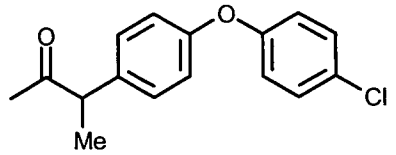
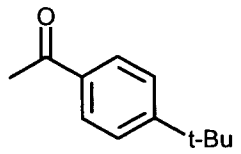
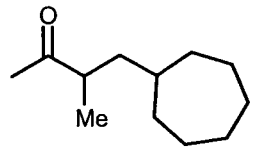
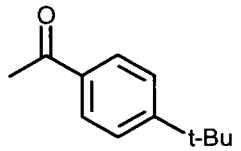
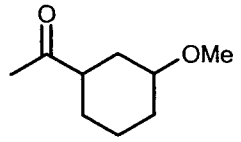
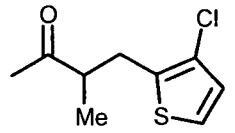
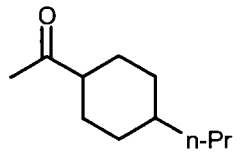
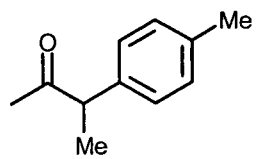
Nr.	R^1	R^2	X
I-124	R-2	Et	
I-125	H	Me	Cycloheptylcarbonyl
I-126	H	Me	
I-127	H	Me	-C(=O)nBu
I-128	R-2	Me	
I-129	H	Me	
I-130	H	Me	Cyclopropylcarbonyl
I-131	H	Me	
I-132	R-2	H	
I-133	R-3	H	
I-134	R-2	Me	
I-135	R-2	Me	
I-136	R-3	Me	

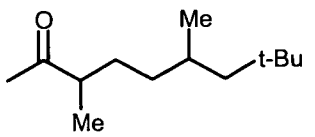
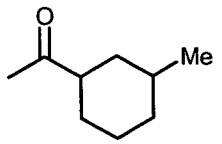
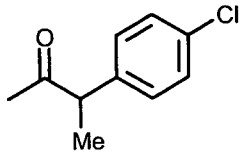
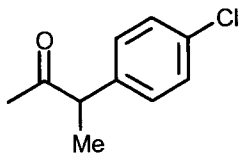
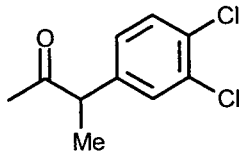
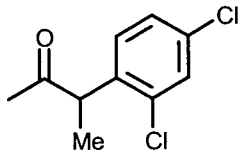
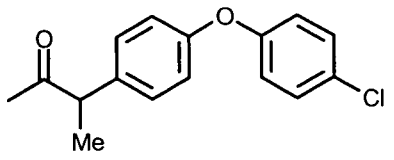
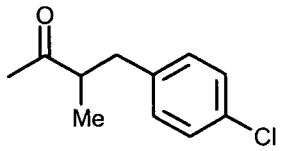
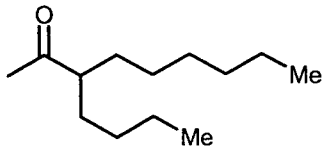
Nr.	R^1	R^2	X
I-137	R-3	Me	-C(=O)Et
I-138	H	Me	
I-139	H	Me	
I-140	R-2	Me	
I-141	H	Me	
I-142	R-3	Et	
I-143	R-2	Me	
I-144	H	Me	
I-145	H	Et	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_2$Me
I-146	H	Me	
I-147	H	Me	
I-148	H	Me	

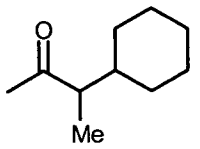
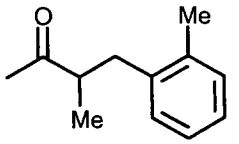
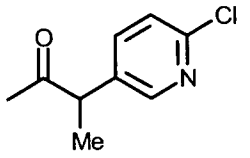
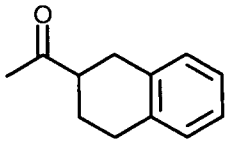
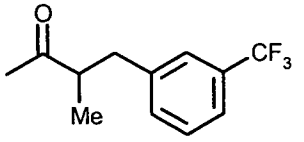
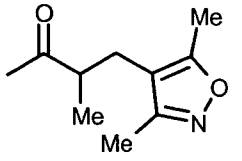
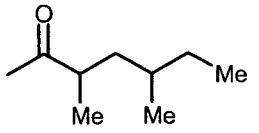
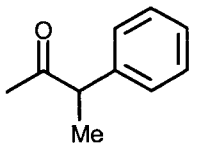
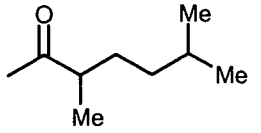
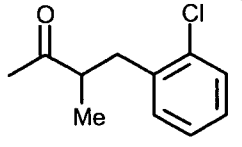
Nr.	R^1	R^2	X
I-149	H	Me	
I-150	R-2	Me	
I-151	R-2	Me	
I-152	R-2	H	-C(=O)nPr
I-153	H	Me	
I-154	H	Me	
I-155	H	Me	
I-156	H	Me	
I-157	R-2	Me	
I-158	H	Me	
I-159	H	Me	

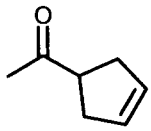
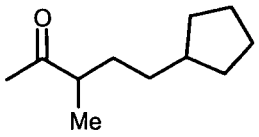
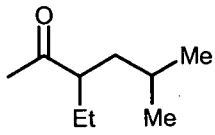
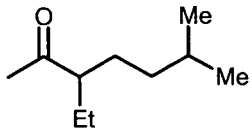
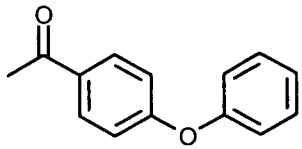
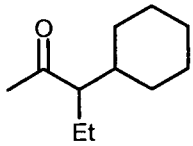
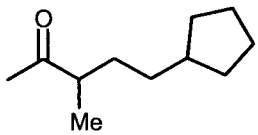
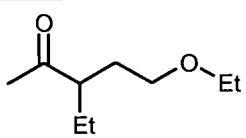
Nr.	R^1	R^2	X
I-160	H	Me	
I-161	H	Me	2-Fluorphenylcarbonyl
I-162	R-4	Me	-C(=O)Et
I-163	H	Me	
I-164	H	Me	
I-165	H	Me	$-CO_2Me$
I-166	R-2	Me	-C(=O)nPr
I-167	R-2	H	
I-168	H	Me	
I-169	R-2	Me	
I-170	R-2	Me	$-C(=O)CH(Me)CH_2CHEt_2$
I-171	H	Me	
I-172	R-2	Me	
I-173	R-2	Me	

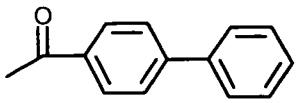
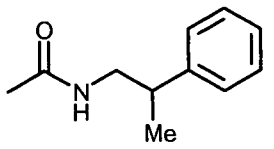
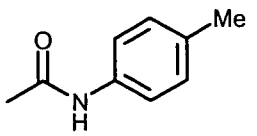
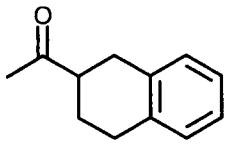
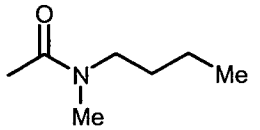
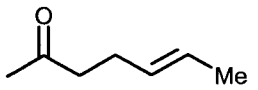
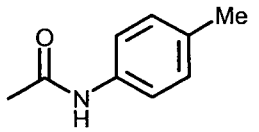
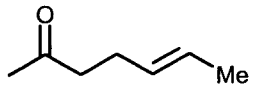
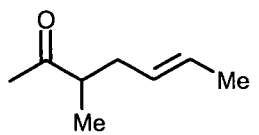
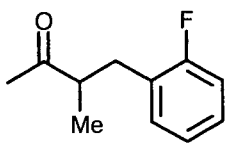
Nr.	R^1	R^2	X
I-174	H	Me	
I-175	R-2	H	
I-176	R-2	H	
I-177	R-2	H	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$Me
I-178	R-2	H	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_4$Me
I-179	R-2	H	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_3$Me
I-180	R-2	H	-C(=O)CH(Me)CH_2CF_3
I-181	R-2	Me	
I-182	R-2	Et	
I-183	R-2	Me	
I-184	R-2	Me	
I-185	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)CH_2CF_3
I-186	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_4$Me
I-187	R-2	Me	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_3$Me
I-188	R-2	Me	

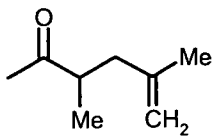
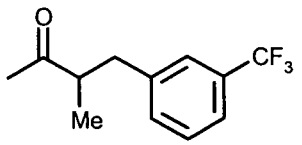
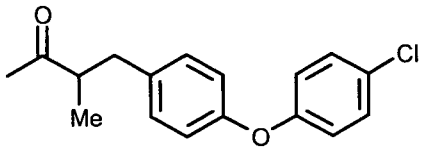
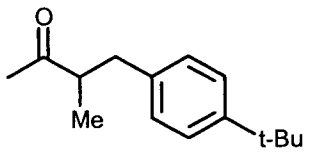
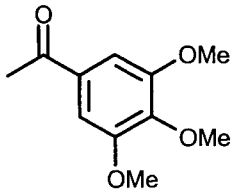
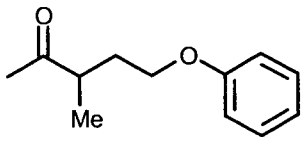
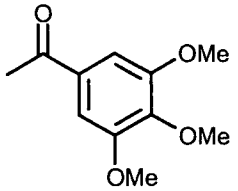
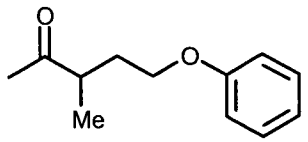
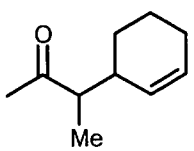
Nr.	R^1	R^2	X
I-189	R-2	Me	
I-190	R-2	Me	
I-191	R-2	Me	
I-192	R-2	Me	3-Methyl-cyclohexyl-carbonyl
I-193	R-2	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$Me
I-194	R-2	H	
I-195	H	Me	
I-196	H	Me	
I-197	H	Me	-C(=O)CH(Me)CH_2CF_3
I-198	H	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_4$Me
I-199	H	Me	
I-200	H	Me	
I-201	H	Me	

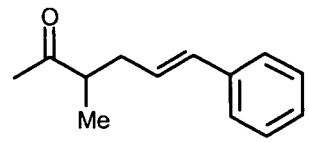
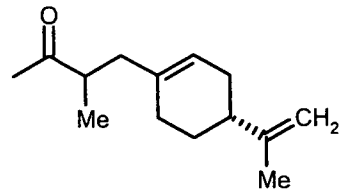
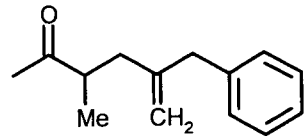
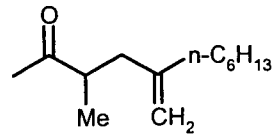
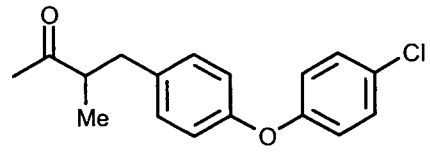
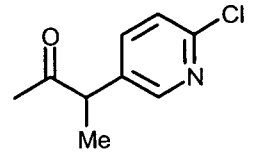
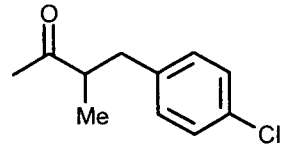
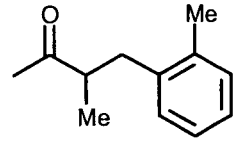
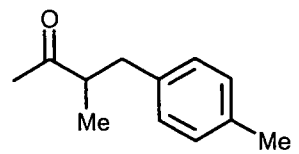
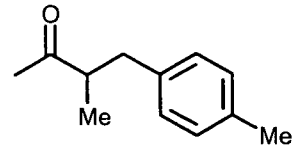
Nr.	R^1	R^2	X
I-202	R-2	H	
I-203	H	Me	
I-204	H	Me	
I-205	H	Et	
I-206	H	Me	
I-207	H	Me	
I-208	H	Me	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_3$Me
I-209	H	Me	
I-210	H	Me	
I-211	H	Me	-C(=O)CH-nPr_2
I-212	H	Me	

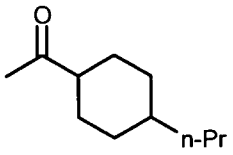
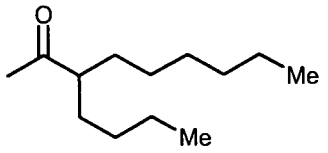
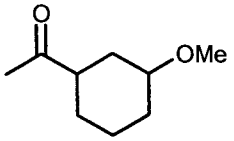
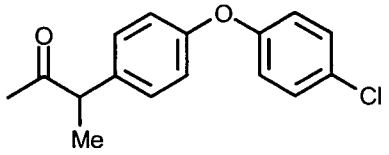
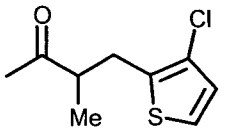
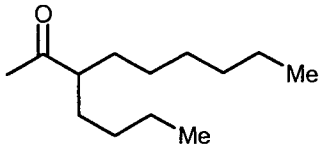
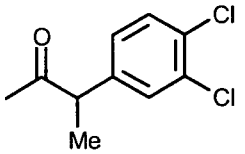
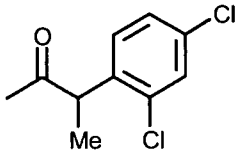
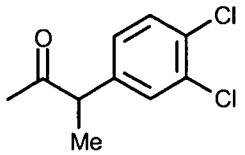
Nr.	R^1	R^2	X
I-213	H	Et	
I-214	H	Me	
I-215	H	Me	
I-216	H	Me	
I-217	H	Me	
I-218	H	Me	
I-219	H	Me	
I-220	H	Me	
I-221	H	Me	2-Naphthylcarbonyl
I-222	H	Et	
I-223	R-2	Me	
I-224	R-2	H	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$OMe

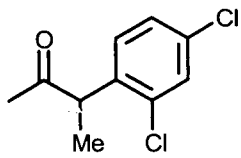
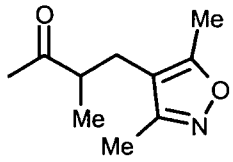
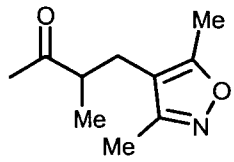
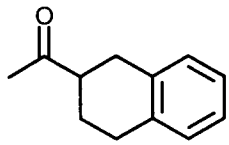
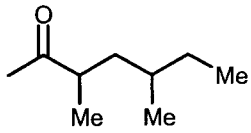
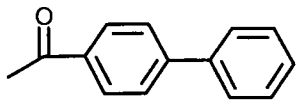
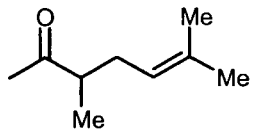
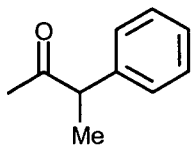
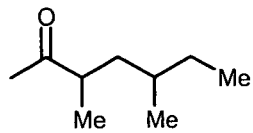
Nr.	R^1	R^2	X
I-225	R-2	H	
I-226	R-2	Me	
I-227	H	Me	
I-228	H	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_2CMe_3$
I-229	R-2	H	
I-230	H	Me	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_3$Me
I-231	R-1	H	Phenylcarbonyl
I-232	R-1	H	(4-tert-Butylphenyl)carbonyl
I-233	R-1	H	(4-Methoxyphenyl)carbonyl
I-234	R-2	H	(4-Methoxyphenyl)carbonyl
I-235	R-2	Me	(4-Methoxyphenyl)carbonyl
I-236	R-1	H	
I-237	R-1	Me	Phenylcarbonyl
I-238	R-2	H	-CO_2Me
I-239	H	Me	
I-240	H	Me	
I-241	R-2	Me	-C(=O)CH(Et)$(CH_2)_2CH(CH_3)_2$
I-242	R-2	Me	

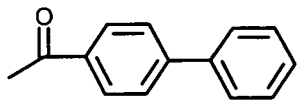
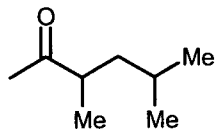
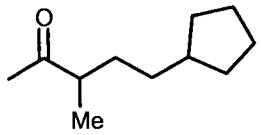
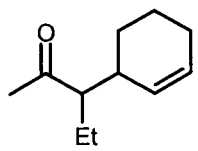
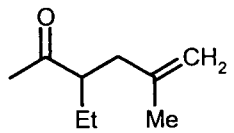
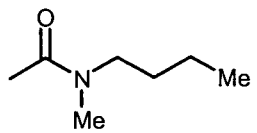
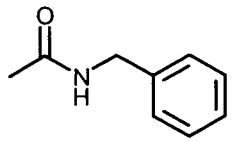
Nr.	R^1	R^2	X
I-243	H	Me	
I-244	R-2	Me	
I-245	H	H	$-CO_2Me$
I-246	R-2	Me	
I-247	R-2	H	
I-248	H	Me	
I-249	R-2	H	(4-Chlorphenyl)carbonyl
I-250	R-2	H	$-C(=O)CH(Me)CH_2CHEt_2$
I-251	R-2	H	
I-252	R-3	H	Cyclohexylcarbonyl
I-253	H	Me	
I-254	Me	H	
I-255	R-2	Me	H
I-256	R-3	H	
I-257	R-2	Me	

Nr.	R^1	R^2	X
I-258	R-2	Me	
I-259	R-2	Me	
I-260	R-3	Me	
I-261	R-2	Et	-C(=O)Et
I-262	R-2	Me	
I-263	R-2	H	
I-264	R-2	H	
I-265	R-2	Me	
I-266	R-2	Me	
I-267	R-2	Me	

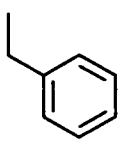
Nr.	R^1	R^2	X
I-268	R-2	Me	
I-269	R-2	Me	
I-270	R-2	Me	
I-271	R-2	Me	
I-272	R-4	H	-C(=O)Et
I-273	R-2	Me	
I-274	R-2	H	
I-275	R-2	Me	
I-276	R-2	Me	
I-277	R-2	Me	
I-278	H	Me	

Nr.	R^1	R^2	X
I-279	R-2	H	
I-280	R-2	H	-C(=O)CH(Me)$(CH_2)_2$CHMe_2
I-281	R-2	H	-C(=O)CH-nPr_2
I-282	R-2	H	
I-283	R-2	H	
I-284	R-2	H	
I-285	R-2	H	3-Methyl-cyclohexyl-carbonyl
I-286	R-2	Me	
I-287	R-2	Me	-C(=O)CH-nPr_2
I-288	R-2	Me	
I-289	R-2	H	
I-290	R-2	H	
I-291	R-2	Me	

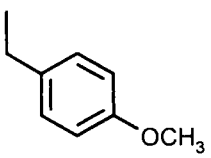
Nr.	R^1	R^2	X
I-292	R-2	Me	
I-293	R-2	H	
I-294	R-2	Me	
I-295	R-2	Me	
I-296	R-2	H	
I-297	R-2	H	2-Naphthylcarbonyl
I-298	R-2	H	2-Fluorphenylcarbonyl
I-299	R-2	H	
I-300	R-2	H	(4-Trifluormethylphenyl)carbonyl
I-301	R-2	Et	
I-302	R-2	Me	
I-303	R-2	Me	
I-304	R-2	H	-C(=O)CH(Me)CH_2CH=C(CH_3)Cl
I-305	R-2	Me	(4-Trifluormethylphenyl)carbonyl
I-306	R-2	Me	2-Naphthylcarbonyl

Nr.	R^1	R^2	X
I-307	R-2	Me	2-Fluorphenylcarbonyl
I-308	R-2	Me	
I-309	H	Et	
I-310	R-2	H	
I-311	R-2	H	Cyclopentylcarbonyl
I-312	R-2	Me	
I-313	R-2	Me	
I-314	R-2	Me	
I-315	R-1	Me	

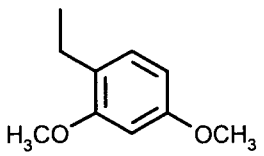
Me = Methyl, Et = Ethyl, nPr = n-Propyl, iPr = Isopropyl, nBu = n-Butyl, tBu = tert-Butyl



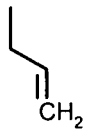
R-1



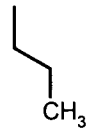
R-2



R-3

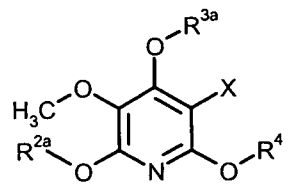


R-4



R-5

Tabelle 2



(II)

Nr.	R^{2a}	R^{3a}	R^4	X	LogP (pH 2,3)
II-1	Me	C(=O)Me	C(=O)Me	$-C(=O)CH(CH_3)(CH_2)_3OCH_3$	2.79

Tabelle 3

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-1	δ (DMSO-d_6) = 1.05 (d, 3H), 1.59 (d, 3H), 1.96 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.84 (m, 1H), 3.92 (s, 3H), 5.34 -5.43 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 282 $[M+H]^+$; bekannt
I-2	δ = 3.64 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 6.82 (d, 2H), 7.63 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 306 $[M+H]^+$
I-3	δ = 3.78 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.34 (s, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.43 – 7.53 (m, 7H), LC-MS: *m/z* = 382 $[M+H]^+$
I-4	δ = 1.39 (s, 9H), 3.78 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.46 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 362 $[M+H]^+$
I-5	δ (DMSO-d_6) = 2.38 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 4.95 (s, 2H), 7.11 – 7.29 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 290 $[M+H]^+$
I-6	δ (DMSO-d_6) = 1.07 (d, 3H), 1.36 (m, 1H), 1.49 (m, 2H),1.70 (m, 1H), 3.18 (s, 3H), 3.28 (t, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.13 (m, 1H), 5.05 (s, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 338 $[M+H]^+$
I-7	δ = 2.65 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 7.15 – 7.21 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 304 $[M+H]^+$
I-8	δ = 2.60 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.43 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 320 $[M+H]^+$
I-9	$\delta^{b)}$ = 1.22 (t, 3H), 3.01 (q, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.43 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 334 $[M+H]^+$
I-10	$\delta^{b)}$ = 2.30 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.18 (s, 1H), 6.88 (d, 2H), 7.16 – 7.25 (m, 3H), 7.34 (t, 1H), 7.50 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 396 $[M+H]^+$
I-11	$\delta^{b)}$ = 2.42 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.18 (s, 2H), 6.35 (s, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.48 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 396 $[M+H]^+$
I-12	δ = 3.44 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 6.39 (s, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.51 – 7.56 (m, 3H); LC-MS: *m/z* = 276 $[M+H]^+$
I-13	δ = 2.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.22 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 214 $[M+H]^+$
I-14	δ = 1.14 (t, 3H), 3.10 (q, 2H), 3.73 (s, 3H), 4.01 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 228 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-15	δ = 3.78 (s, 3H), 3.86 (s, 6H), 5.22 (s, 2H), 6.38 – 6.47 (m, 3H), 6.94 (d, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.50 – 7.61 (m, 3H); LC-MS: *m/z* = 410 $[M-H]^-$
I-16	δ (DMSO-d_6) = 1.04 (d, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 2.04 (m, 1H), 2.34 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 4.10 (m, 1H), 4.19 (s, 3H), 4.53 (d, 2H), 5.02- 5.13 (m, 3H), 5.86 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 336 $[M+H]^+$
I-17	δ (DMSO-d_6) = 0.83 (s, 9H), 1.07 (d, 3H), 1.13 – 1.21 (m, 2H), 1.25 (m, 1H), 1.65 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.05 (m, 1H), 4.12 (s, 3H), 5.03 – 5.07 (m, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 432 $[M+H]^+$
I-18	δ (DMSO-d_6) = 1.05 (d, 3H), 1.10 – 1.20 (m, 2H), 1.30 – 1.67 (m, 13H), 3.69 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.31 (m, 1H), 5.04 – 5.07 (m, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 458 $[M+H]^+$
I-19	δ = 3.05 (t, 2H), 3.52 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.37 – 7.49 (m, 3H), 7.53 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 492 $[M+H]^+$
I-20	δ = 3.08 (t, 2H), 3.49 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.13 – 7.36 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 492 $[M(^{35}Cl)+H^+$, 2 Cl]
I-21	δ = 2.62 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.16 (s, 2H), 6.38 (dd, 1H), 6.45 (d (1H), 6.83 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 348 $[M-H]^+$
I-22	δ = 3.00 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.20 (t, 1H), 7.22 – 7.32 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 304 $[M+H]^+$
I-23	δ = 2.98 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 3.83 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.35 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 $[M(Cl^{35})+H^+$, 2 Cl]
I-24	δ = 3.11 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.13 – 7.22 (m, 2H), 7.30 (m, 1H), 7.35 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 338 $[M(Cl^{35})+H^+$, 1 Cl]
I-25	δ = 3.78 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.07 (s, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.41 (t, 2H), 7.48 (t, 1H), 7.58 (d, 2H), LC-MS: *m/z* = 396 $[M+H]^+$
I-26	δ = 2.72 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 334 $[M+H]^+$
I-27	δ = 0.87 (d, 6H), 1.21 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.50 – 1.75 (m, 3H), 3.20 (t, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$
I-28	δ = 1.70 – 1.80 (m, 4H), 2.70 (t, 2H), 3.21 (t, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.12 – 7.33 (d, 7H); LC-MS: *m/z* = 452 $[M+H]^+$
I-29	δ = 0.89 (d, 6H), 1.20 (m, 2H), 1.35 (m, 2H), 1.55 (m, 1H), 1.65 (m, 2H), 3.05 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$
I-30	δ = 1.65 – 1.80 (m, 4H), 2.65 (t, 2H), 3.09 (t, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 7.15 – 7.22 (m, 3H), 7.26 (t, 2H); LC-MS: *m/z* = 332 $[M+H]^+$
I-31	δ = 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 7.39 (t, 2H), 7.48 (t, 1H), 7.55 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 276 $[M+H]^+$
I-32	δ = 1.43 (s, 9H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.26 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 376 $[M+H]^+$
I-33	δ = 2.30 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.03 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.15 – 7.35 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 410 $[M+H]^+$
I-34	δ (DMSO-d_6) = 3.55 (s, 3H), 7.38 - 7.50 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 262 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-35	δ (DMSO-d_6) = 0.82 – 0.86 (m, 9H), 1.05 (d, 3H), 1.12 – 1.18 (m, 2H), 1.25 – 1.70 (m, 7H), 3.70 (s, 3H), 3.87 (t, 2H), 4.09 (m, 1H), 4.23 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 340 $[M+H]^+$
I-36	δ = 1.38 (s, 9H), 3.79 (s, 3H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 256 $[M+H]^+$
I-37	δ = 3.73 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 5.84 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 172 $[M+H]^+$
I-38	δ = 1.64 (d, 3H), 2.36 (m, 2H), 3.25 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 5.47 – 5.53 (m 2H), 6.84 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 388 $[M+H]^+$
I-39	δ = 3.14 (t, 2H), 3.41 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 7.15 (t, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.35 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 $[M(Cl^{35})+H^+$, 2 Cl]
I-40	δ = 3.14 (t, 2H), 3.53 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.10 (t, 1H), 7.21 – 7.35 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 492 $\{M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-41	δ = 3.12 (t, 2H), 3.51 (t, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.11 – 7.38 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 458 $\{[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-42	log P (HCO_2H) = 4.72; LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$ [c)]
I-43	δ (DMSO-d_6) = 3.73 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 336 $[M+H]^+$
I-44	δ = 2.95 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.12 (m, 1H), 7.19 – 7.37 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 492 $\{[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-45	δ (DMSO-d_6) = 1.52 – 1.70 (m, 4H), 1.71 – 1.80 (m, 2H), 1.82 – 1.91 (m, 2H), 3.11 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 4.05 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 268 $[M+H]^+$
I-46	δ (DMSO-d_6) = 1.08 (d, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.28 (m, 1H), 2.41 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.17 (m, 1H), 5.05 (s, 2H), 5.57 (t, 1H), 6.87 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 436 $\{[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-47	δ = 3.00 (t, 2H), 3.52 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.22 – 7.27 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 424 $[M+H]^+$
I-48	δ = 1.17 (t, 3H), 3.21 (q, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 348 $[M+H]^+$
I-49	δ = 2.39 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.05 (s, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.17 – 7.24 (m, 4H), 7.50 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 410 $[M+H]^+$
I-50	δ = 1.22 – 1.95 (m, 10H), 2.57 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.23 – 7.26 (m, 2H), 7.46 – 7.50 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 464 $[M+H]^+$
I-51	δ (DMSO-d_6) = 1.08 (d, 3H), 1.35 (m, 1H), 1.44 – 1.52 (m, 2H), 1.71 (m, 1H), 3.18 (s, 3H), 3.28 (t, 2H), 3.63 (s, 3H), 3.88 (m, 1H), 3.94 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 300 $[M+H]^+$
I-52	δ (DMSO-d_6) = 0.84 (t, 3H), 0.99 (t, 3H), 1.47 (m, 1H), 1.60 – 1.71 (m, 2H), 1.93 (m, 1H), 3.28 – 3.35 (m, 4H), 3.62 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.96 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 314 $[M+H]^+$
I-53	δ = 3.77 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.31 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 6.81 (d, 2H), 6.88 (s, 1H), 7.28 – 7.32 (m, 5H), 7.42 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 396 $[M+H]^+$
I-54	δ = 0.94 (t, 3H), 1.41 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 2.96 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.88 (m, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.43 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 362 $[M+H]^+$
I-55	δ = 2.39 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 7.19 (d, 2H), 7.47 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 290 $[M+H]^+$
I-56	δ = 2.28 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 7.11 – 7.31 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 290 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-57	δ = 1.31 (s, 9H), 2.96 (t, 2H), 3.37 (t, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 7.15 (d, 2H), 7.32 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 360 $[M+H]^+$
I-58	δ (DMSO-d_6) = 2.99 (t, 2H), 3.36 (t, 2H), 3.61 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 7.50 - 7.60 (m, 3H), 7.63 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 $[M+H]^+$
I-59	δ (DMSO-d_6) = 2.26 (s, 3H), 2.84 (t, 2H), 3.29 (t, 2H), 3.61 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 7.08 (d, 2H), 7.13 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 318 $[M+H]^+$
I-60	δ (DMSO-d_6) = 3.01 (t, 2H), 3.34 (t, 2H), 3.63 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 7.33 (dd, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.52 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-61	δ = 1.30 (s, 9H), 2.97 (t, 2H), 3.51 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.20 – 7.25 (m, 4H), 7.30 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 480 $[M+H]^+$
I-62	δ = 3.78 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.16 (s, 2H), 6.03 (s, 2H), 6.50 (br. s, 1H), 6.82 – 6.86 (m, 3H), 7.02 (d, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.47 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 426 $[M+H]^+$
I-63	δ = 1.34 (s, 9H), 3.79 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.42 – 7.50 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 438 $[M+H]^+$
I-64	δ = 1.21 (d, 6H), 3.84 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 5.21 (s, 2H), 7.28 – 7.35 (m, 3H), 7.48 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 318 $[M+H]^+$
I-65	δ = 3.77 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.25 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.19 (d, 2H), 7.40 – 7.44 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 474 {$[M(Br^{79})+H]^+$, 1 Br}
I-66	δ = 2.70 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.37 (dd, 1H), 6.43 (d, 1H), 6.73 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 362 $[M-H]^-$
I-67	δ = 3.78 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.05 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.52 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 430 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-68	δ = 1.11 – 1.15 (m, 2H), 1.35 – 1.38 (m, 2H), 3.19 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.37 (dd, 1H), 6.44 (d, 1H), 6.81 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 374 $[M-H]^-$
I-69	δ = 1.55 – 2.00 (m, 8H), 3.76 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 4.01 (m, 1H), 5.17 (s, 2H), 6.38 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.86 (br, s, 1H); LC-MS: *m/z* = 402 $[M-H]^-$
I-70	δ = 2.97 (t, 2H), 3.38 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 7.16 (s, 2H), 7.20 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-71	δ = 2.97 (t, 2H), 3.49 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.21 – 7.28 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 458 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-72	δ = 2.34 (s, 3H), 2.97 (t, 2H), 3.34 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 7.10 - 7.18 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 318 $[M+H]^+$
I-73	δ (DMSO-d_6) = 0.81 – 0.87 (m, 9H), 1.09 – 1.16 (m, 2H), 1.35 – 1.50 (m, 3H), 1.62 – 1.71 (m, 2H), 3.62 (s, 3H), 3.87 (m, 1H), 3.93 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 312 $[M+H]^+$
I-74	δ (DMSO-d_6) = 0.76 – 0.83 (m, 6H), 1.06 (d, 3H), 1.15 – 1.31 (m, 6H), 1.70 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 4.07 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 312 $[M+H]^+$
I-75	δ = 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 5.22 (s, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 7.33 (t, 1H), 7.44 (t, 2H), 7.59 (m, 4H), 7.73 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 487 $[M+H]^+$
I-76	δ (DMSO-d_6) = 2.90 (t, 2H), 3.33 (t, 2H), 3.63 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 7.25 – 7.32 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 338 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-77	δ = 1.72 – 2.41 (m, 6H), 3.76 – 3.85 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 5.68 – 5.78 (m, 2H), 6.38 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.85 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 414 $[M-H]^-$
I-78	δ (DMSO-d_6) = 1.06 (d, 3H), 1.10 – 1.21 (m, 2H), 1.31 – 1.72 (m, 13H), 3.62 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 4.02 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 338 $[M+H]^+$
I-79	δ = 1.67 – 1.78 (m, 4H), 2.81 (t, 2H), 3.23 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.08 – 7.31 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 520 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-80	δ = 0.91 (t, 3H), 1.07 (t, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.74 – 1.83 (m, 2H), 2.07 (m, 1H), 3.35 – 3.43 (m, 4H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 420 $[M+H]^+$
I-81	δ = 3.02 (t, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 6.91 – 6.97 (m, 3H), 7.27 (d, 2H), 7.42 (dd, 1H), 7.72 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 498 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-82	δ = 1.74 – 1.78 (m, 4H), 2.72 (t, 2H), 3.24 (t, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.22 – 7.59 (m, 11H); LC-MS: *m/z* = 528 $[M+H]^+$
I-83	δ = 3.00 (t, 2H), 3.51 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.80- 6.85 (m, 4H), 6.95 (m, 1H), 7.05 – 7.10 (m, 2H), 7.20 – 7.29 (m, 3H), 7.35 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 584 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-84	δ = 1.65 – 1.80 (m, 4H), 2.82 (t, 2H), 3.11 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 7.08 – 7.14 (m, 2H), 7.30 (dd, 1H); LC-MS: *m/z* = 400 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-85	δ = 1.68 – 1.74 (m, 4H), 2.64 (t, 2H), 3.21 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 6.79- 6.85 (m, 4H), 6.93 (d, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.18 (t, 1H), 7.20 – 7.25 (m, 3H), 7.33 (t, 2H); LC-MS: *m/z* = 544 $[M-H]^+$
I-86	δ = 1.73 – 1.74 (m, 4H), 2.71 (t, 2H), 3.13 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 7.26 (t, 2H), 7.32 (t, 1H) 7.43 (t, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.57 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 408 $[M-H]^+$
I-87	δ = 3.01 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 6.82 - 7.28 (m, 7H)
I-88	δ = 3.00 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 6.91 – 6.95 (m, 4H), 7.18 - 7.25 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 430 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-89	log P (H_3PO_4) = 5.75; LC-MS: *m/z* = 550 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}[c)]
I-90	δ = 3.84 (s, 3H), 4.25 (s, 3H), 7.33 (t, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.59 (m, 4H), 7.69 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 367 $[M+H]^+$
I-91	δ = 1.69 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 2.73 (t, 2H), 3.11 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 7.16 (m, 2H), 7.35 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 400 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-92	δ = 3.78 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.08 (s, 2H), 6.03 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.21 – 7.26 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 440 $[M+H]^+$
I-93	δ = 1.63 – 1.71 (m, 4H), 2.63 (t, 2H), 3.08 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 6.82 - 7.38 (m, 9H); LC-MS: *m/z* = 424 $[M-H]^+$
I-94	δ = 2.63 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 6.77 (br. s, 1H); LC-MS: *m/z* = 214 $[M+H]^+$
I-95	δ (DMSO-d_6) = 3.69 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.92, (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 7.29 – 7.38 (m, 2H), 7.46 (t, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 8.09 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 555 $[M+H]^+$
I-96	δ = 3.00 (t, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 6.75 - 7.38 (m, 7H); LC-MS: *m/z* = 464 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-97	δ (DMSO-d_6) = 3.73 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.16, (s, 2H), 6.89 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.74 – 7.79 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 512 $[M+H]^+$
I-98	δ = 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 7.25 – 7.29 (m, 2H), 7.43 (m, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 8.10 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 435 $[M+H]^+$
I-99	δ = 0.96 – 0.88 (m, 6H), 1.16 (d, 3H), 1.19 – 1.26 (m, 2H), 1.36 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.15 (m, 1H), 5.10 – 5.17 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$
I-100	δ = 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.30 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 350 $[M+H]^+$
I-101	δ = 0.91 (d, 3H), 1.00 (m, 2H), 1.40 (m, 1H), 1.57 (m, 2H), 1.77 – 1.86, (m, 4H), 3.44 – 3.51 (m, 1H) 3.77 (s, H), 3.88 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 402 $[M+H]^+$
I-102	δ = 2.70 (s, 3H), 3.38 (s, H), 3.78 (s, 3H), 4.28 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 228 $[M+H]^+$
I-103	δ = 1.18 (d, 6H), 3.76 (s, H), 3.79 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.21 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 362 $[M+H]^+$
I-104	δ = 1.63 (d, 3H), 2.31 -2.38 (m, 2H), 3.22 (t, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.28 (s, 3H), 5.45 – 5.52 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 282 $[M+H]^+$
I-105	δ = 0.95 (t, 3H), 1.41 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 3.19 (t, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 376 $[M+H]^+$
I-106	δ = 3.31 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.32 (s, 3H), 7.38 – 7.55 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 290 $[M+H]^+$
I-107	δ = 3.74 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 4.48 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 488 $\{[M(Br^{79})+H]^+$, 1 Br$\}$
I-108	δ = 1.18 (d, 6H), 3.77 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.19 (m, 1H), 5.21 (s, 2H), 7.23 – 7.35 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 332 $[M+H]^+$
I-109	δ = 1.38 – 1.90 (m, 10H), 3.77 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.95 (m, 1H), 4.01 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.40 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.71 (d, 1H) ; LC-MS: *m/z* = 430 $[M-H]^-$
I-110	δ = 1.60 – 1.70 (m, 1H), 1.92 – 1.98 (m, 1H), 2.05 – 2.27 (m, 4H), 3.77 (s, 6H), 3.83 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 4.15 – 4.20 (m, 1H), 5.13 – 5.21 (m, 2H), 5.67 – 5.77 (m, 2H), 6.40 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.72 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 428 $[M-H]^-$
I-111	δ = 1.45 – 1.98, (m, 12H), 3.70 – 3.80 (m, 1H) 3.77 (s, H), 3.88 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 402 $[M+H]^+$
I-112	δ = 1.21 (d, 6H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (m, 1H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 6.88 (s, 1H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 348 $[M+H]^+$
I-113	δ = 1.18 (d, 6H), 3.82 (s, 3H), 3.92 (m, 1H), 4.11 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 242 $[M+H]^+$
I-114	δ = 0.84 – 1.93 (m, 10H), 3.62 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.09 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 282 $[M+H]^+$
I-115	δ = 0.91 (d, 3H), 1.73 – 1.85 (m, 2H), 2.43 (dd, 1H), 2.70 (dd, 1H), 3.04 – 3.18 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 7.14 – 7.20 (m, 3H), 7.25 – 7.30 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 346 $[M+H]^+$
I-116	δ = 1.53 – 1.96 (m, 12H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.17 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.22 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-117	δ = 0.91 (d, 3H), 1.08 – 1.18 (m, 2H), 1.39 – 1.70 (m, 3H), 1.75 – 1.81 (m, 2H), 1.88 – 1.95 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.89 (m, 1H), 4.08 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 $[M+H]^+$
I-118	δ = 1.12 (d, 3H), 1.62 (d, 3H), 2.04 (m, 1H), 2.44 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 4.19 (m, 1H), 5.16 (s, 2H), 5.40 – 5.46 (m, 2H), 6.39 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.75 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 430 $[M-H]^-$
I-119	δ (DMSO-d_6) = 1.55 – 1.78 (m, 6H), 1.85 – 1.93 (m, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.28 (m, 1H), 5.05 (s, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 388 $[M+H]^+$
I-120	δ = 3.74 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 7.63 (d, 2H), 7.68 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 344 $[M+H]^+$
I-121	δ = 0.91 (d, 3H), 0.95 – 1.07 (m, 2H), 1.41 – 1.68 (m, 3H), 1.76 – 1.95 (m, 4H), 3.62 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 296 $[M+H]^+$
I-122	δ = 3.79 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 7.37 (d, 2H), 7.51 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 309 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-123	δ = 1.15 (d, 3H), 1.30 (t, 3H), 1.77 (s, 3H), 2.04 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.46 (q, 1H), 4.71 (m, 1H), 4.75 (m, 1H), 5.16 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.22 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 $[M+H]^+$
I-124	δ = 1.12 (d, 3H), 1.29 (t, 3H), 1.40 – 1.88 (m, 4H), 1.95 – 2.00 (m, 2H), 2.55 – 2.70 (m, 1H), 3.74 (2s, 3H, Isomere), 3.78 (s, 3H), 4.20 – 4.28 (m, 1H), 4.46 (q, 2H), 5.08 – 5.22 (m, 2H), 5.53 – 5.78 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.22 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 442 $[M+H]^+$
I-125	δ = 1.50 – 1.65 (m, 8H), 1.75 – 1.84 (m, 2H), 1.91 – 1.98 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.88 (m, 1H), 4.13 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 296 $[M+H]^+$
I-126	δ = 1.13 (d, 3H), 2.58 (dd, 1H), 3.17 (dd, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 4.22 (m, 1H), 7.18 – 7.28 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 318 $[M+H]^+$
I-127	δ = 0.94 (t, 3H), 1.41 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 3.07 (t, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.10 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 256 $[M+H]^+$
I-128	δ = 1.17 (d, 3H), 2.14 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.28 (m, 1H), 4.98 - 5.07 (m, 2H) 5.14 (s, 2H), 5.76 – 5.88 (m, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 388 $[M+H]^+$
I-129	δ = 0.91 (t, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.30 – 1.40 (m, 3H), 1.77 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.89 (m, 1H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 270 $[M+H]^+$
I-130	δ = 1.05 – 1.13 (m, 2H), 1.28 – 1.35 (m, 2H), 3.47 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.16 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 240 $[M+H]^+$
I-131	δ = 1.51 – 2.35 (m, 6H), 3.75 -3.85 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.70 – 5.78 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 280 $[M+H]^+$
I-132	δ = 1.20 (d, 3H), 2.19 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.86 (m, 1H), 3.89 (s, 3H), 5.00 – 5.16 (m, 4H), 5.71 – 5.81 (m, 1H), 6.82 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 374 $[M+H]^+$
I-133	δ = 1.12 (d, 3H), 2.20 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.00 – 5.09 (m, 2H), 5.12 – 5.21 (m, 2H), 5.73 – 5.83 (m, 1H), 6.39 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.85 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 402 $[M-H]^-$
I-134	δ = 0.91 – 0.98 (2t, 6H), 1.21 (m, 1H), 1.48 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 3.33 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 10.18 (br. t, 1H); LC-MS: *m/z* = 405 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-135	δ (DMSO-d_6) = 0.81 (t, 3H), 1.18 – 1.28 (m, 2H), 1.20 (d, 3H), 1.47 – 1.57 (m, 2H), 3.04 (m, 1H), 3.72 (s, 6H), 4.13 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.88 (d, 2H), 7.20 -7.25 (m, 4H), 7.33 (m, 1H), 7.79 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 481 $[M+H]^+$
I-136	δ = 1.15 (d, 3H), 2.14 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 4.25 (m, 1H), 4.95 – 5.05 (m, 2H), 5.17 (s, 2H), 5.81 (m, 1H), 6.39 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.75 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 416 $[M-H]^-$
I-137	δ = 1.15 (t, 3H), 3.19 (q, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 5.16 (s, 2H), 6.39 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.75 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 376 $[M-H]^-$
I-138	δ = 0.89 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.22 (m, 1H), 1.62 (m, 1H), 1.72 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.99 (m, 1H), 4.09 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 284 $[M+H]^+$
I-139	δ = 0.85 (t, 3H), 1.20 – 1.60 (m, 7H), 3.06 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.21 (s, 3H), 7.18 – 7.29 (m, 4H), 7.81 (br. d, 1H); LC-MS: *m/z* = 361 $[M+H]^+$
I-140	δ[b)] = 1.15 (d, 3H), 2.61 (dd, 1H), 3.19 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.55 (m, 1H), 5.10 - 5.15 (m, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.50 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 506 $[M+H]^+$
I-141	δ = 1.19 (d, 3H), 2.65 (m, 1H), 3.22 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.27 (m, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.49 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 386 $[M+H]^+$
I-142	δ = 1.14 – 1.19 (m, 6H), 2.14 (m, 1H), 2.53 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.38 (q, 2H), 4.96 – 5.05 (m, 2H), 5.19 (s, 2H), 5.81 (m, 1H), 6.39 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.71 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 430 $[M-H]^-$
I-143	δ = 1.19 (d, 3H), 2.47 (dd, 1H), 2.80 (dd, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.49 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 5.56 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.85 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 446 $[M+H]^+$
I-144	δ = 0.91 – 0.97 (m, 6H), 1.20 – 1.25 (m, 1H), 1.42 – 1.50 (m, 1H), 1.63 – 1.68 (m, 1H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.17 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 285 $[M+H]^+$
I-145	δ = 0.90 (t, 3H), 1.15 (d, 3H), 1.21 – 1.28 (m, 3H), 1.45 (t, 3H), 1.78 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.99 (m, 1H), 4.55 (q, 2H); LC-MS: *m/z* = 284 $[M+H]^+$
I-146	δ = 3.79 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.96 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 366 $[M+H]^+$
I-147	δ = 1.15 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.49 (m, 0.6H, Diastereomer A), 1.71 (m, 0.4H, Diastereomer B), 1.98 (m, 0.4H, Diastereomer B), 2.25 (m, 0.6H, Diastereomer A), 2.51 (m, 1H), 3.62 (s, 1.2H, Diastereomer B), 3.66 (s, 1.8H, Diastereomer A), 3.81 (s, 3H), 3.91 - 4.12 (m, 1H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 328 $[M+H]^+$
I-148	δ = 1.18 (d, 3H), 2.80 (dd, 1H), 3.09 (dd, 1H), 3.81(s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.22 (m, 1H), 6.95 – 7.06 (m, 2H), 7.13 – 7.25 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 336 $[M+H]^+$
I-149	δ = 0.94 – 1.20 (m, 4H), 1.05 (d, 3H), 1.61 – 1.73 (m, 6H), 3.71 (s, 3H), 3.87 (m, 1H), 4.00 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 310 $[M+H]^+$
I-150	δ = 1.14 (d, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 2.14 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.18 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 $[M+H]^+$
I-151	δ = 1.15 (d, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.93 - 2.07 (m, 4H), 2.15 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.19 (m, 1H), 5.08 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 5.18 (m, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 484 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-152	δ = 1.00 (t, 3H), 1.72 (m, 2H), 2.94 (t, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 348 $[M+H]^+$
I-153	δ = 0.86 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.20 (m, 1H), 1.35 (m, 1H), 1.51 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 3.83 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.11 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$
I-154	δ = 1.14 (d, 3H), 1.30 (s, 9H), 2.55 (dd, 1H), 3.14 (dd, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.18 (m, 1H), 7.16 (d, 2H), 7.28 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 374 $[M+H]^+$
I-155	δ = 1.25 (d, 3H), 1.89 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.96 – 4.05 (m, 2H), 4.09 (s, 3H), 4.14 (m, 1H), 6.83 (d, 2H), 6.90 (t, 1H), 7.22 - 7.26 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 348 $[M+H]^+$
I-156	$\delta^{b)}$ = 1.19 (d, 3H), 2.88 (dd, 1H), 3.21 (dd, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 4.31 (m, 1H), 7.10 – 7.15 (m, 2H), 7.22 (m, 1H), 7.31 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 352 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-157	δ = 1.16 (d, 3H), 2.20 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.11 (2s, 5H), 4.49 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 5.59 – 5.68 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.24 – 7.36 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 508 $[M+H]^+$
I-158	δ = 1.16 (d, 3H), 1.38 – 1.48 (m, 2H), 1.63 (m, 1H), 1.85 (m, 1H), 2.58 – 2.65 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.89 (m, 1H), 4.10 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 346 $[M+H]^+$
I-159	log P (H_3PO_4) = 5.73; LC-MS: *m/z* = 368 $[M+H]^+$
I-160	δ = 0.80, 0.88 (2d, 3H, 2 Diastereomere), 1.11, 1.17 (2d, 3H, 2 Diastereomere), 1.63 – 2.01 (m, 2H, 2 Diastereomere), 2.29, 2.38 (2dd, 1H, 2 Diastereomere), 2.64, 2.75 (2dd, 1H, 2 Diastereomere), 3.80 (s, 3H), 4.10 – 4.19 (m, 1H), 4.13 (s, 3H), 7.08 - 7.19 (m, 3H), 7.21 – 7.27 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 360 $[M+H]^+$
I-161	δ (DMSO-d_6) = 3.63 (s, 6H), 7.28 – 7.34 (m, 2H), 7.46 – 7.58 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 294 $[M+H]^+$
I-162	δ = 1.15 (t, 3H), 3.17 (q, 2H), 3.78 (s, 3H), 4.23 (s, 3H), 4.61 (m, 2H), 5.08 – 5.19 (m, 2H), 5.89 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 268 $[M+H]^+$
I-163	δ = 0.80 – 0.90 (m, 6H), 1.10 – 1.92 (m, 13H), 1.14 (t, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.90 - 4.13 (m, 1H), 4.12 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 354 $[M+H]^+$
I-164	log P (H_3PO_4) = 5.41; LC-MS: *m/z* = 366 $[M+H]^+$
I-165	δ = 3.80 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 4.09 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 230 $[M+H]^+$
I-166	δ = 1.01 (t, 3H), 1.70 (m, 2H), 3.17 (t, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 360 $[M-H]^-$
I-167	LC-MS: *m/z* = 410 $[M+H]^{+}$ [c)]
I-168	δ = 3.82 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 6.98 (d, 2H), 7.08 (d, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.40 (t, 2H), 7.63 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 368 $[M+H]^+$
I-169	δ (DMSO-d_6) = 2.49 – 2.70 (m, 4H), 3.70 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.62 (m, 1H), 5.06 (s, 2H), 5.65 (m, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.20 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 386 $[M+H]^+$
I-170	δ = 0.80 – 0.86 (m, 6H), 1.10 (d, 3H), 1.16 – 1.38 (m, 6H), 1.74 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.38 (m, 1H), 5.04 – 5.15 (m, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 432 $[M+H]^+$
I-171	δ = 1.15 (d, 3H), 2.55 (dd, 1H), 3.13 (dd, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 4.21 (m, 1H), 6.88 – 6.93 (m, 4H), 7.19 (d, 2H), 7.26 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 444 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-172	δ = 1.21 (d, 3H), 3.18 (dd, 1H), 3.35 (dd, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.65 (m, 1H), 5.05 - 5.11 (m, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.05 (t, 1H), 7.20 – 7.25 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 506 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}
I-173	δ = 1.13 (d, 3H), 2.56 (dd, 1H), 3.16 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.52 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.86 (d, 2H), 7.14 – 7.29 (m, 7H); LC-MS: *m/z* = 438 [M+H]$^+$
I-174	δ = 1.20 (d, 3H), 3.20 (dd, 1H), 3.34 (dd, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.38 (m, 1H), 7.08 (t, 1H), 7.27 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 386 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}
I-175	δ = 1.53 (d, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.80 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.41 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 424 [M+H]$^+$
I-176	δ = 1.53 (d, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.80 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.41 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 444 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-177	δ = 0.88 (t, 3H), 1.18 (d, 3H), 1.25 – 1.35 (m, 4H), 1.43 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 3.79 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 390 [M+H]$^+$
I-178	δ = 0.87 (t, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.23 – 1.35 (m, 6H), 1.42 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 3.77 – 3.82 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 404 [M+H]$^+$
I-179	δ = 0.85 – 0.95 (m, 6H), 1.20 – 1.80 (m, 8H), 3.70 – 3.80 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.13 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 404 [M+H]$^+$
I-180	δ = 1.31 (d, 3H), 2.20 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 4.20 (m, 1H), 5.10 (d, 1H), 5.16 (d, 1H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 [M+H]$^+$
I-181	δ = 1.46 (d, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 5.03 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 5.59 (q, 1H), 6.81 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.34 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 458 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-182	δ = 1.27 (t, 3H), 1.46 (d, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.40 – 4.49 (m, 2H), 5.06 (d, 1H), 5.14 (d, 1H), 5.59 (q, 1H), 6.80 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.34 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 472 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-183	δ = 1.48 (d, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 5.05 – 5.13 (m, 2H), 5.62 (q, 1H), 6.80 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.32 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 438 [M+H]$^+$
I-184	δ = 0.85 – 0.91 (m, 3H, Diastereomere), 1.05 -2.30 (m, 13H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.85 – 3.95 (m, 1H, Diastereomere), 4.08 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.22 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 444 [M+H]$^+$
I-185	δ = 1.29 (d, 3H), 2.17 (m, 1H), 2.82 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 4.58 (q, 1H), 5.11 (d, 1H), 5.17 (d, 1H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 430 [M+H]$^+$
I-186	δ = 0.87 (t, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.24 – 1.35 (m, 6H), 1.65 – 1.80 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.18 (q, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 [M+H]$^+$
I-187	δ = 0.85 – 0.95 (m, 6H), 1.20 – 1.60 (m, 5H), 1.70 – 1.80 (m, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.23 (q, 1H), 5.10 – 5.18 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 [M+H]$^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-188	δ = 1.49 (d, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.03 (d, 1H), 5.12 (d, 1H), 5.59 (q, 1H), 6.83 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.69 (dd, 1H), 8.43 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 459 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-189	log P (H_3PO_4) = 3.74, 4.04 (2 Diastereomere); LC-MS: *m/z* = 432 [M+H]$^+$
I-190	δ = 1.49 (d, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 5.06 – 5.13 (m, 2H), 5.65 (q, 1H), 6.82 (d, 2H), 6.90 – 6.95 (m, 6H), 7.16 (d, 2H), 7.39 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 450 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-191	δ = 1.34 (s, 9H), 3.78 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.59 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 452 [M+H]$^+$
I-192	δ = 0.90 – 0.95 (m, 3H, Diastereomere), 1.01 - 1.12 (m, 3H), 1.25 – 2.00 (m, 6H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.95 – 4.03 (m, 1H, Diastereomere), 4.08 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.22 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 [M+H]$^+$
I-193	δ = 0.88 (t, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.27 – 1.35 (m, 4H), 1.57 (m, 1H), 1.77 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.18 (q, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 404 [M+H]$^+$
I-194	log P (HCO_2H) = 5.32; LC-MS: *m/z* = 444 [M+H]$^+$ [c)]
I-195	δ = 1.35 (s, 9H), 3.82 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 7.43 (d, 2H), 7.57 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 332 [M+H]$^+$
I-196	δ = 1.13 – 2.28 (m, 8H), 3.20 – 3.28 (m, 0.6H), 3.33, 3.36 (2s, 3H, Diastereomere), 3.61 – 3.72 (m, 1H, Diastereomere), 3.80, 3.81 (2s, 3H, Diastereomere), 4.00 – 4.07 (m, 0.4H), 4.12, 4.13 (2s, 3H, Diastereomere); LC-MS: *m/z* = 312 [M+H]$^+$
I-197	δ = 1.28 (d, 3H), 2.16 (m, 1H), 2.84 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 4.35 (q, 1H); LC-MS: *m/z* = 310 [M+H]$^+$
I-198	δ (DMSO-d_6) = 0.85 (t, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.20 – 1.30 (m, 7H), 1.69 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 3.88 (m, 1H), 3.92 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 298 [M+H]$^+$
I-199	δ = 1.23 (d, 3H), 2.96 (dd, 1H), 3.24 (dd, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.20 (q, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.10 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 358 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-200	δ = 0.89 (t, 3H), 0.93 – 1.02 (m, 2H), 1.15 – 1.22 (m, 2H), 1.23 – 1.53 (m, 4H), 1.82 – 1.93 (m, 5H), 3.61 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.12 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 324 [M+H]$^+$
I-201	δ = 1.48 (d, 3H), 2.30 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 5.24 (q, 1H), 7.10 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 318 [M+H]$^+$
I-202	log P (H_3PO_4) = 6.00; LC-MS: *m/z* = 360 [M+H]$^+$ [c)]
I-203	δ = 0.93 (d, 3H), 1.30 – 1.90 (m, 9H), 3.72 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.14 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 296 [M+H]$^+$
I-204	δ = 1.47 (d, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.15 (s, 3H), 5.30 (q, 1H), 7.25 (d, 2H), 7.30 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 338 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-205	δ = 1.42 (t, 3H), 1.48 (d, 3H), 3.77 (s, 3H), 4.55 (q, 2H), 5.40 (q, 1H), 7.25 (d, 2H), 7.32 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 352 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-206	δ = 1.47 (d, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 5.23 (q, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.45 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}
I-207	δ = 1.47 (d, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 5.41 (q, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.40 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 372 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-208	log P (H_3PO_4) = 3.55; LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$
I-209	δ = 1.49 (d, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 5.25 (q, 1H), 6.88 – 6.95 (m, 4H), 7.26 - 7.34 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 430 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-210	δ = 1.14 (d, 3H), 2.55 (dd, 1H), 3.13 (dd, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.17 (m, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 352 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-211	δ = 0.88 (t, 6H), 1.31 (m, 4H), 1.43 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.98 (m, 1H), 4.10 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$
I-212	δ = 0.83 – 0.90 (m, 6H), 1.10 – 1.93 (m, 16H), 3.82 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.31 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 354 $[M+H]^+$
I-213	δ = 0.92 – 1.75 (m, 11H), 1.09 (d, 3H), 1.44 (t, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.91 (m, 1H), 4.53 (q, 2H); LC-MS: *m/z* = 324 $[M+H]^+$
I-214	δ = 1.17 (d, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.68 (dd, 1H), 3.12 (dd, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 4.28 (m, 1H), 7.06 – 7.19 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 332 $[M+H]^+$
I-215	δ = 1.49 (d, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 5.31 (q, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.66 (dd, 2H), 8.39 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 338 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-216	δ = 1.86 (m, 1H), 2.18 (m, 1H), 2.92 (dd, 2H), 2.97 - 3.02 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 4.07 (m, 1H), 7.09 – 7.15 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 330 $[M+H]^+$
I-217	δ = 1.15 (d, 3H), 2.64 (dd, 1H), 3.22 (dd, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.24 (m, 1H), 7.35 – 7.46 (m, 3H), 7.49 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 386 $[M+H]^+$
I-218	δ = 1.17 (d, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.35 (dd, 1H), 2.81 (dd, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.21 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 337 $[M+H]^+$
I-219	δ = 0.85 – 0.89 (m, 6H), 1.08 – 1.43 (m, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.90 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.00 – 4.14 (m, 1H), 4.14 (2s, 3H, Diastereomere); LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$
I-220	δ = 1.50 (d, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 5.30 (m, 1H), 7.20 – 7.36 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 304 $[M+H]^+$
I-221	δ = 3.36 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 7.51 – 7.63 (m, 2H), 7.82 – 7.94 (m, 4H), 8.05 (s, 1H); LC-MS: *m/z* = 326 $[M+H]^+$
I-222	δ = 0.86 – 0.88 (2d, 6H), 1.15 (d, 3H), 1.15 – 1.22 (m, 2H), 1.38 (m, 1H), 1.44 (t, 3H), 1.51 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.92 (m, 1H), 4.53 (q, 2H); LC-MS: *m/z* = 312 $[M+H]^+$
I-223	δ = 1.20 (d, 3H), 2.90 (dd, 1H), 3.18 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.61 (m, 1H), 5.08 – 5.16 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.09 – 7.17 (m, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.30 – 7.38 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 472 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-224	δ = 1.20 (d, 3H), 1.50 – 1.62 (m, 3H), 1.82 (m, 1H), 3.31 (s, 3H), 3.37 (t, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 406 $[M+H]^+$
I-225	δ = 2.68 – 2.73 (m, 4H), 3.77 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 4.40 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 5.67 – 5.69 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 372 $[M+H]^+$
I-226	δ = 1.01 – 1.12 (m, 2H), 1.16 (d, 3H), 1.31 – 1.38 (m, 2H), 1.46 – 1.61 (m, 5H), 1.68 – 1.78 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.16 (m, 1H), 5.11 – 5.18 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 444 $[M+H]^+$
I-227	δ = 0.86 – 0.92 (m, 9H), 1.22 – 1.29 (m, 2H), 1.50 – 1.78 (m, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.99 (m, 1H), 4.09 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 298 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-228	δ (DMSO-d_6) = 0.84 (s, 9H), 1.06 (d, 3H), 1.10 – 1.30 (m, 3H), 1.68 (m, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.91 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 312 $[M+H]^+$
I-229	log P (HCO_2H) = 4.80; LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$ [c)]
I-230	δ (DMSO-d_6) = 0.84 (t, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.20 – 1.35 (m, 5H), 1.70 (m, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.87 (m, 1H), 3.94 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 284 $[M+H]^+$
I-231	δ = 3.85 (s, 3H), 5.21 (s, 2H), 6.41 (s, 1H), 7.26 – 7.35 (m, 3H), 7.40 (t, 2H), 7.50 – 7.56 (m, 5H); LC-MS: *m/z* = 352 $[M+H]^+$
I-232	δ = 1.35 (s, 9H), 3.85 (s, 3H), 5.24 (s, 2H), 6.49 (br. s, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.34 (t, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.50 – 7.53 (m, 4H) [b)] ; LC-MS: *m/z* = 408 $[M+H]^+$
I-233	δ = 3.87 (s, 6H), 5.23 (s, 2H), 6.44 (s, 1H), 6.93 (d, 2H), 7.26 – 7.35 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.57 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 382 $[M+H]^+$
I-234	δ = 3.79 (s, 3H), 3.88 (2s, 6H), 5.17 (s, 2H), 6.43 (s, 1H), 6.83 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.54 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 412 $[M+H]^+$
I-235	δ = 3.78 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.15 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 7.63 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 426 $[M+H]^+$
I-236	δ = 3.86 (s, 3H), 5.24 (s, 2H), 6.45 (br. s, 1H), 6.98 (d, 2H), 7.08 (d, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.28 – 7.35 (m, 3H), 7.39 (m, 2H), 7.50 – 7.56 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 444 $[M+H]^+$
I-237	δ = 3.82 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 5.16 (s, 2H), 7.21 – 7.25 (m, 3H), 7.30 (t, 2H), 7.40 (t, 2H), 7.47 (t, 1H), 7.58 (m, 2H); LC-MS: *m/z* = 366 $[M+H]^+$
I-238	δ = 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 5.21 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.43 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 336 $[M+H]^+$
I-239	δ = 0.82 (t, 3H), 0.95 – 1.75 (m, 13H), 3.83 (s, 3H), 4.11 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 324 $[M+H]^+$
I-240	δ (DMSO-d_6) = 1.00 – 1.10 (m, 2H), 1.07 (d, 3H), 1.21 – 1.35 (m, 3H), 1.41 – 1.59 (m, 4H), 1.65 – 1.75 (m, 4H), 3.61 (s, 3H), 3.81 (m, 1H), 3.93 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 324 $[M+H]^+$
I-241	δ (DMSO-d_6) = 0.80 – 0.85 (m, 9H), 1.08 – 1.14 (m, 2H), 1.35 – 1.51 (m, 3H), 1.61 – 1.68 (m, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 5.01- 5.07 (m, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.19 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 432 $[M+H]^+$
I-242	δ (DMSO-d_6) = 0.84 (t, 3H), 0.97 (t, 3H), 1.47 (m, 1H), 1.61 – 1.68 (m, 2H), 1.91 (m, 1H), 3.20 – 3.32 (m, 4H), 3.68 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 4.22 (m, 1H), 5.00 – 5.09 (m, 2H), 6.88, (d, 2H), 7.20 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 434 $[M+H]^+$
I-243	δ = 3.79 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 7.38 – 7.48 (m, 3H), 7.60 – 7.68 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 352 $[M+H]^+$
I-244	LC-MS: *m/z* = 453 $[M+H]^+$ [c)]
I-245	δ (DMSO-d_6) = 3.57 (s, 3H), 3.80 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 216 $[M+H]^+$
I-246	log P (H_3PO_4) = 4.82; LC-MS: *m/z* = 425 $[M+H]^+$ [c)]
I-247	δ = 1.90 – 2.30 (m, 2H), 2.85 – 3.09 (m, 4H), 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.09 – 7.15 (m, 4H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 436 $[M+H]^+$
I-248	δ (MeCN-d^3) = 0.87 (t, 3H), 1.26 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 2.91 (s, 3H), 3.33 (t, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.87 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 285 $[M+H]^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-249	δ[b)] = 3.79 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.18 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.45 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl}
I-250	δ = 0.80 – 0.85 (m, 6H), 1.18 (d, 3H), 1.25 – 1.35 (m, 6H), 1.74 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 5.08 – 5.18 (m, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 [M+H]$^+$
I-251	δ = 1.65 (d, 3H), 2.35 – 2.39 (m, 2H), 3.03 (t, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 4.13 (q, 1H), 5.11 (s, 2H), 5.43 – 5.52 (m, 2H), 6.81 (d, 2H), 7.42 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 374 [M+H]$^+$
I-252	δ = 1.21 – 1.82 (m, 10H), 3.57 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 5.17 (s, 2H), 6.38 (dd, 1H), 6.45 (d, 1H), 6.84 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 416 [M-H]$^-$
I-253	δ (DMSO-d_6) = 2.33 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.14 (s, 3H), 7.14 (d, 2H), 7.47 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 305 [M+H]$^+$
I-254	LC-MS: *m/z* = 268 [M+H]$^+$ [c)]
I-255	δ = 3.78 (2s, 6H), 3.96 (s, 3H), 5.20 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 292 [M+H]$^+$
I-256	LC-MS: *m/z* = 416 [M-H]$^-$ [c)]
I-257	δ = 1.18 (d, 3H), 2.81 (dd, 1H), 3.06 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.52 (m, 1H), 5.09 - 5.16 (m, 2H), 6.83 (d, 2H), 6.95 – 7.05 (m, 2H), 7.15 (m, 1H), 7.26 (d, 2H), 7.32 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 456 [M+H]$^+$
I-258	δ = 1.14 (d, 3H), 1.77 (s, 3H), 2.04 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.46 (m, 1H), 4.71 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 402 [M+H]$^+$
I-259	LC-MS: *m/z* = 506 [M+H]$^+$ [c)]
I-260	LC-MS: *m/z* = 594 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl} [c)]
I-261	δ (DMSO-d_6) = 1.06 (t, 3H), 1.25 (t, 3H), 3.09 (q, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.48 (q, 2H), 5.06 (s, 2H), 6.88 (d, 2H), 7.18 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 362 [M+H]$^+$
I-262	δ = 1.13 (d, 3H), 1.29 (s, 9H), 2.53 (dd, 1H), 3.12 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.50 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.20 – 7.30 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 494 [M+H]$^+$
I-263	LC-MS: *m/z* = 472 [M+H]$^+$ [c)]
I-264	LC-MS: *m/z* = 454 [M+H]$^+$ [c)]
I-265	LC-MS: *m/z* = 486 [M+H]$^+$ [c)]
I-266	LC-MS: *m/z* = 468 [M+H]$^+$ [c)]
I-267	δ = 1.12 (2d, 3H, 2 Diastereomere), 1.35 – 2.00 (m, 6H), 2.56, 2.65 (2m, 1H, 2 Diastereomere) 3.76 (2s, 3H, 2 Diastereomere), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.20 – 4.28 (m, 1H), 5.05 – 5.20 (m, 2H), 5.53 – 5.85 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 428 [M+H]$^+$
I-268	δ = 1.21 (d, 3H), 2.29 (m, 1H), 2.69 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.35 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 6.25 (m, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.18 (t, 1H), 7.24 – 7.35 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 484 [M+H]$^+$
I-269	δ = 1.12 (d, 3H), 1.42 (m, 1H), 1.68 – 2.15 (m, 10H), 2.45 (m 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.42 (m, 1H), 4.65 – 4.71 (m, 2H), 5.14 (s, 2H), 5.44 (m, 1H), 6.84 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 482 [M+H]$^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-270	δ = 1.15 (d, 3H), 2.01 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 3.48 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.55 (m, 1H), 4.75 (s, 1H), 4.85 (s, 1H), 5.11 – 5.17 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.10 – 7.30 (m, 7H); LC-MS: *m/z* = 478 $[M+H]^+$
I-271	LC-MS: *m/z* = 472 $[M+H]^+$ c)
I-272	δ = 1.25 (t, 3H), 3.05 (q, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.62 (d, 2H), 5.13 – 5.25 (m, 2H), 5.89 (m, 1H); LC-MS: *m/z* = 254 $[M+H]^+$
I-273	δ = 1.14 (d, 3H), 2.54 (dd, 1H), 3.13 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.49 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.84 (d, 2H), 6.87 – 6.93 (m, 4H), 7.21 – 7.27 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 564 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-274	LC-MS: *m/z* = 445 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl} c)
I-275	δ = 1.13 (d, 3H), 2.55 (dd, 1H), 3.11 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.49 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 -7.26 (m, 6H); LC-MS: *m/z* = 470 {$[M(Cl^{35})-H]^-$, 1 Cl}
I-276	δ = 1.17 (d, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.67 (dd, 1H), 3.10 (dd, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.63 (m, 1H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.06 – 7.13 (m, 3H), 7.22 – 7.26 (m, 3H); LC-MS: *m/z* = 452 $[M+H]^+$
I-277	δ = 1.12 (d, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.54 (dd, 1H), 3.11 (dd, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 4.50 (m, 1H), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 452 $[M+H]^+$
I-278	δ = 1.13 (d, 3H), 2.54 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 4.19 (m, 1H), 7.07 – 7.13 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 332 $[M+H]^+$
I-279	LC-MS: *m/z* = 430 $[M+H]^+$ c)
I-280	LC-MS: *m/z* = 404 $[M+H]^+$ c)
I-281	LC-MS: *m/z* = 404 $[M+H]^+$ c)
I-282	LC-MS: *m/z* = 460 $[M+H]^+$ c)
I-283	LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$ c)
I-284	δ = 1.55 (d, 3H) 3.78 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.10 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 6.88 – 6.95 (m, 4H), 7.27 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.41 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 536 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-285	δ = 0.92, 0,93 (2d, 3H, 2 Diastereomere), 1.15 -1.18 (m, 9H), 3.77 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 402 $[M+H]^+$
I-286	δ = 1.27 (d, 3H), 2.97 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 4.48 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 6.82 – 6.87 (m, 3H), 7.10 (d, 1H), 7.25 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 478 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 1 Cl}
I-287	LC-MS: *m/z* = 418 $[M+H]^+$ c)
I-288	LC-MS: *m/z* = 474 $[M+H]^+$ c)
I-289	LC-MS: *m/z* = {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl} c)
I-290	δ = 1.50 (d, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 4.08 (q, 1H), 5.07 (s, 2H), 6.78 – 6.85 (m, 3H), 7.18 – 7.45 (m, 4H); LC-MS: *m/z* = 478 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}
I-291	δ = 1.46 (d, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 5.04 (d, 1H), 5.15 (d, 1H), 5.59 (q, 1H), 6.82 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.53 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 492 {$[M(Cl^{35})+H]^+$, 2 Cl}

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-292	δ = 1.50 (d, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.10 (s, 3H), 5.00 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 5.73 (q, 1H), 6.80 (d, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.16 – 7.22 (m, 2H), 7.40 (d, 1H); LC-MS: *m/z* = 492 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 2 Cl}
I-293	LC-MS: *m/z* = 443 [M+H]$^+$ [c)]
I-294	LC-MS: *m/z* = 457 [M+H]$^+$ [c)]
I-295	LC-MS: *m/z* = 450 [M+H]$^+$ [c)]
I-296	LC-MS: *m/z* = 404 [M+H]$^+$ [c)]
I-297	δ = 3.79 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.20 (s, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.50 – 8.15 (m, 9H); LC-MS: *m/z* = 432 [M+H]$^+$
I-298	LC-MS: *m/z* = 400 [M+H]$^+$ [c)]
I-299	LC-MS: *m/z* = 458 [M+H]$^+$ [c)]
I-300	LC-MS: *m/z* = 450 [M+H]$^+$ [c)]
I-301	δ = 1.15 (d, 3H), 1.30 (t, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 2.15 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.25 (m, 1H), 4.47 (q, 2H), 5.14 – 5.18 (m, 3H), 6.83 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 430 [M+H]$^+$
I-302	δ = 1.51 (d, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 5.11 (s, 2H), 5.66 (q, 1H), 6.80 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 7.20 – 7.31 (m, 3H), 7.43 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 424 [M+H]$^+$
I-303	δ = 0.83 – 0.92 (m, 6H), 1.08 – 1.19 (m, 5H), 1.30 – 1.41 (m, 2H), 1.59, 1.88 (2m, 1H, 2 Diastereomere), 3.75 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 4.09 (2m, 3H, 2 Diastereomere), 4.31 – 4.43 (m, 1H, 2 Diastereomere), 5.14 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 418 [M+H]$^+$
I-304	LC-MS: *m/z* = 422 {[M(Cl^{35})+H]$^+$, 1 Cl} [c)]
I-305	LC-MS: *m/z* = 464 [M+H]$^+$ [c)]
I-306	LC-MS: *m/z* = 446 [M+H]$^+$ [c)]
I-307	LC-MS: *m/z* = 414 [M+H]$^+$ [c)]
I-308	LC-MS: *m/z* = 472 [M+H]$^+$ [c)]
I-309	δ (MeCN-d^3) = 0.87 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.18 (m, 1H), 1.37 (t, 3H), 1.59 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 3.70 (s, 3H), 4.08 (m, 1H), 4.43 (q, 2H); LC-MS: *m/z* = 298 [M+H]$^+$
I-310	δ = 1.00 – 1.11 (m, 2H), 1.19 (d, 3H), 1.25 – 1.80 (m, 11H), 3.77 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.15 (s, 2H), 6.83 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 430 [M+H]$^+$
I-311	δ = 1.60 – 1.96 (m, 8H), 3.77 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.98 (m, 1H); 5.13 (s, 2H), 6.82 (d, 2H), 7.44 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 374 [M+H]$^+$
I-312	δ = 0.87 (m, 3H, 2 Diastereomere), 1.30 – 2.00 (m, 8H), 2.46 – 2.68 (2m, 1H, 2 Diastereomere), 3.76 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.25 – 4.38 (2m, 1H, 2 Diastereomere); 5.09 – 5.18 (m, 2H), 5.56 – 5.75 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.23 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 442 [M+H]$^+$
I-313	δ = 0.93 (t, 3H), 1.55 (m, 1H), 1.74 (m, 1H), 1.76 (s, 3H), 2.11 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.54 (m, 1H); 4.68 – 4.72 (m, 2H), 5.10 – 5.18 (m, 2H), 6.84 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 416 [M+H]$^+$
I-314	δ (MeCN-d^3) = 0.88 (t, 3H), 1.27 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 2.92 (s, 3H), 3.37 (t, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 5.08 (s, 2H), 6.85 (d, 2H), 7.21 (d, 2H); LC-MS: *m/z* = 405 [M+H]$^+$

Nr.	Physikalische Daten[a)]
I-315	δ = (DMF-d^7) = 3.82 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 4.61 (d, 2H), 5.25 (s, 2H), 7.21 – 7.38 (m, 10H), 10.52 (br. t, 1H), 16.61 (br. s, 1H)
II-1	δ = 1.11 (d, 3H), 1.43 (m, 1H), 1.50 – 1.60 (m, 2H), 1.77 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.92 (m, 1H), 3.30 (s, 3H), 3.34 (t, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.99 (s, 3H); LC-MS: *m/z* = 384 $[M+H]^+$

[a)] Soweit nicht anders angegeben, wurden ^{1}H-NMR-Spektren in $CDCl_3$ bei 400 MHz gemessen.

[b)] Die Messung der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte in$CDCl_3$ bei 700 MHz.

[c)] Produkt (nach Kontrolle mittels LC-MS) weiter umgesetzt.

Die Bestimmung der angegebenen log P-Werte erfolgte gemäß EEC-Direktive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C18).

HP1100 LC-System (UV/DAD); Kromasil 100 C18, 3.5 µm, 75 x 2.0 mm; Eluent A: Acetonitril (0.1 % Ameisensäure); Eluent B: Wasser (0.09 % Ameisensäure); linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 95 % Acetonitril in 8.5 min, dann 95% Acetonitril für weitere 3.5 min; Ofentemperatur 43 °C; Fluß:0.5 mL/min

HP1100 LC-System (UV/DAD); Kromasil 100 C18, 3.5 µm, 70 x 3.1 mm; Eluent A: Acetonitril (0.1 % Phosphorsäure); Eluent B: Wasser (0.1 % Phosphorsäure); linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 95 % Acetonitril in 8.5 min, dann 95% Acetonitril für weitere 3 min; Ofentemperatur 43 °C; Fluß:1 mL/min

Anwendungsbeispiele

Beispiel A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % relativer Feuchte und 22°C. Anschließend werden die Pflanzen in einer Klimazelle bei ca. 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von ca. 20°C aufgestellt. 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

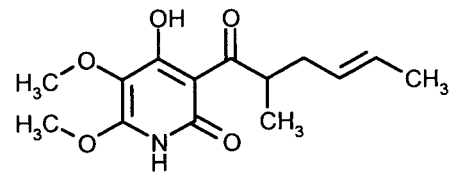
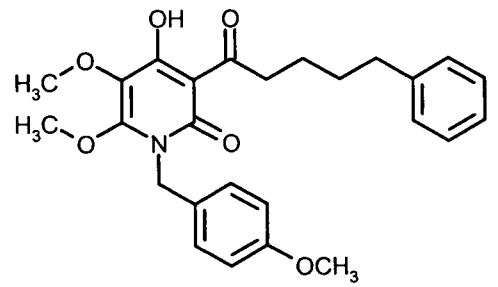
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in ppm	Wirkungsgrad in %
	Bekannt:		
I-1	 Harzianopyridon	500	0
	Erfindungsgemäß:		
I-28		500	50

Tabelle A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

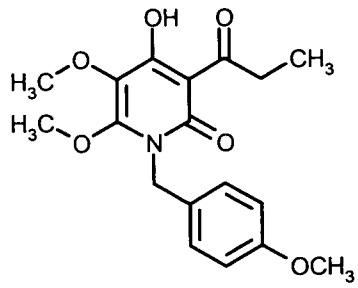
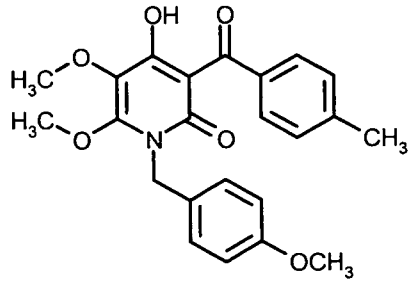
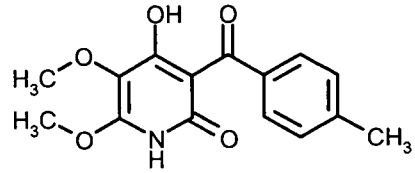
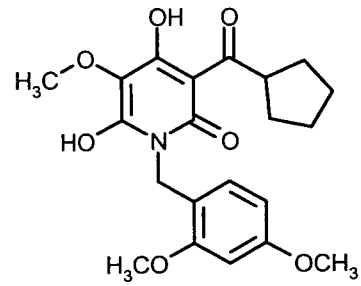
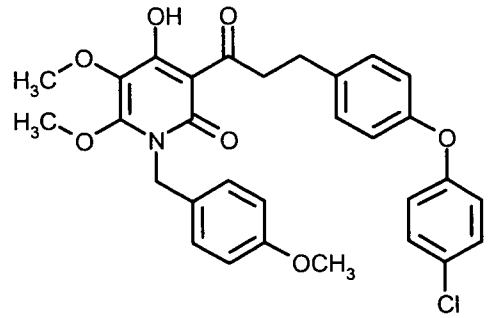
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in ppm	Wirkungsgrad in %
I-48		500	63
I-49		500	50
I-55		500	56
I-69		500	50
I-89		500	50

Tabelle A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

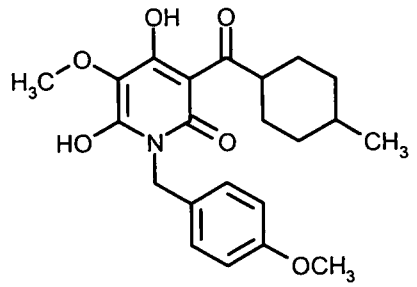
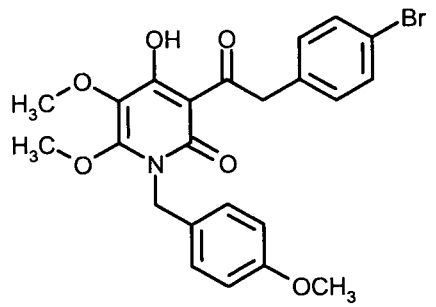
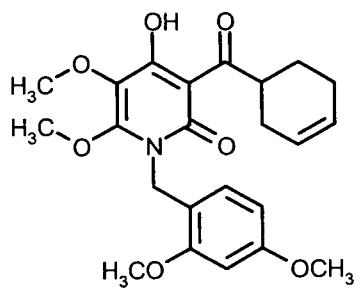
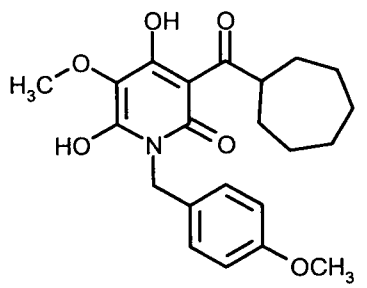
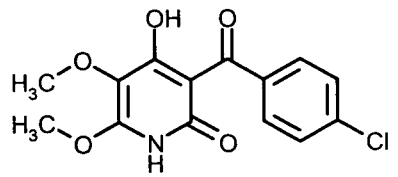
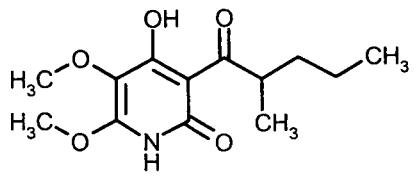
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in ppm	Wirkungsgrad in %
I-101		500	78
I-107		500	78
I-110		500	78
I-111		500	89
I-122		500	56
I-129		500	56

Tabelle A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

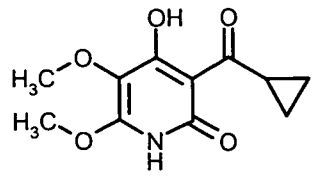
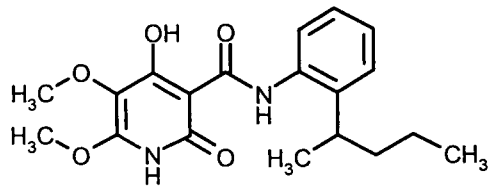
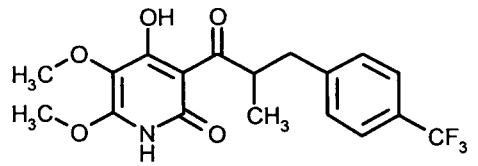
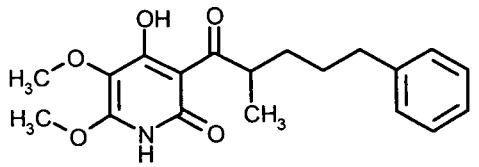
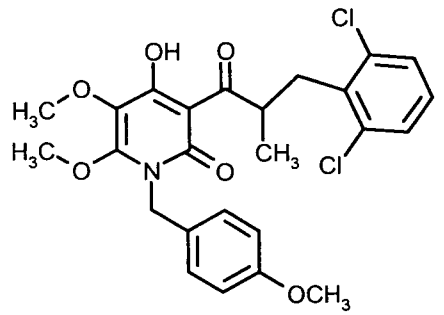
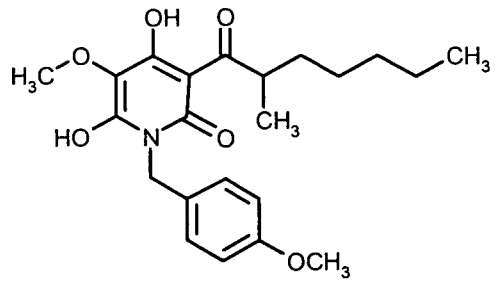
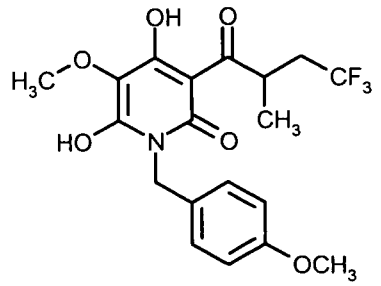
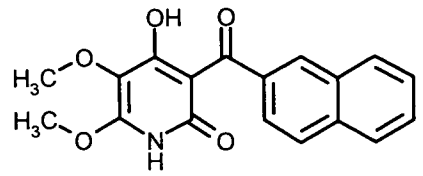
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in ppm	Wirkungsgrad in %
I-130		500	56
I-139		500	60
I-141		500	70
I-158		500	60
I-172		500	71
I-178		500	60
I-180		500	50

Tabelle A: Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in ppm	Wirkungsgrad in %
I-221		500	80

Beispiel B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % relativer Feuchte und 22°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C. 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

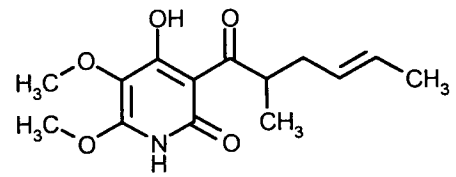
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	Bekannt:		
I-1	 Harzianopyridon	500	0

Tabelle B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

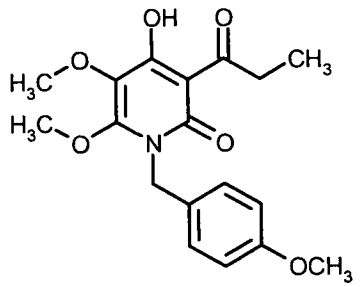
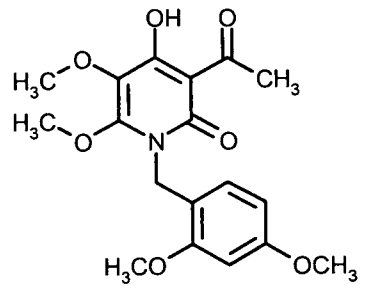
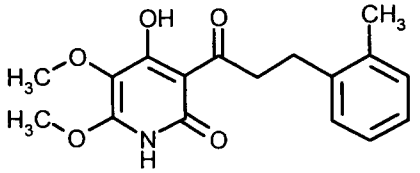
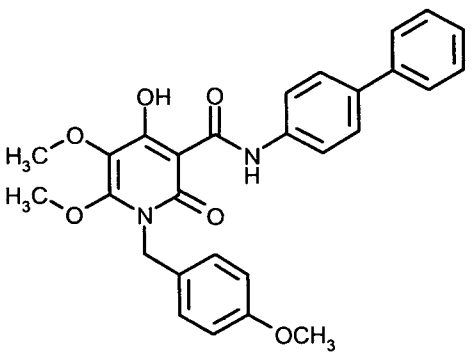
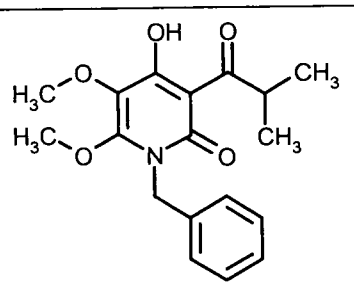
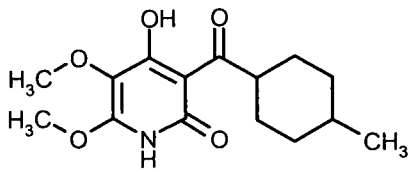
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	Erfindungsgemäß:		
I-48		500	57
I-66		500	94
I-72		500	50
I-75		500	70
I-108		500	67
I-121		500	56

Tabelle B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

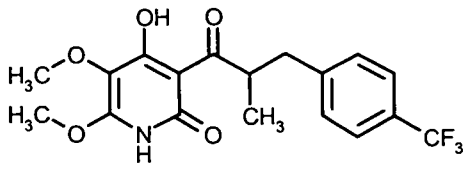
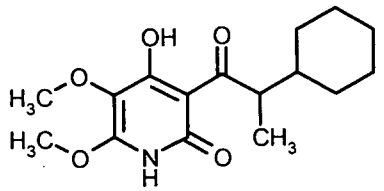
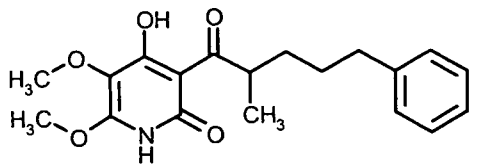
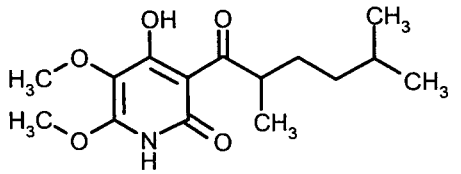
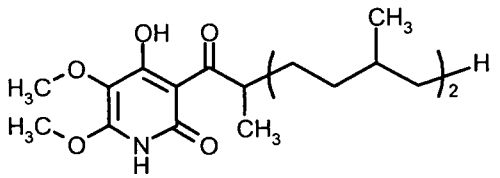
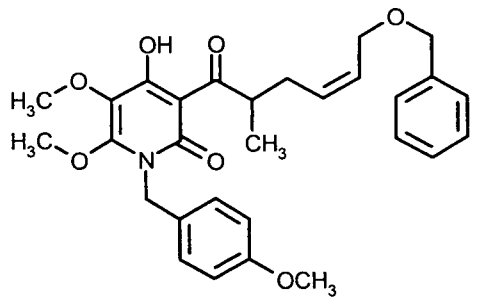
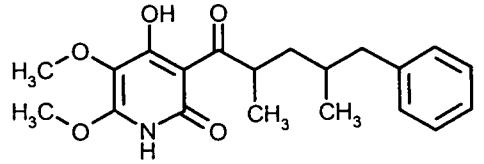
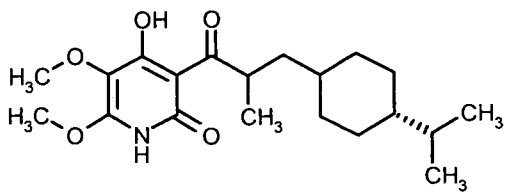
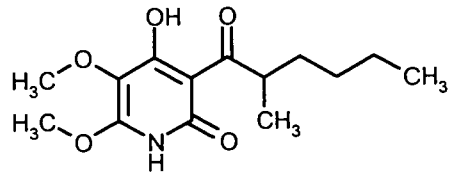
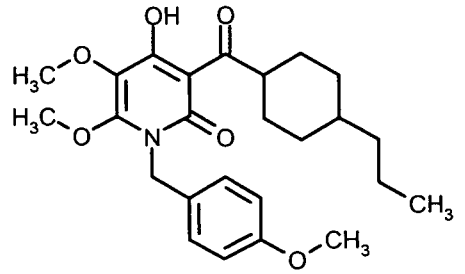
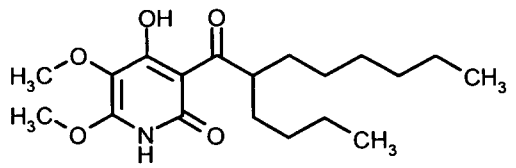
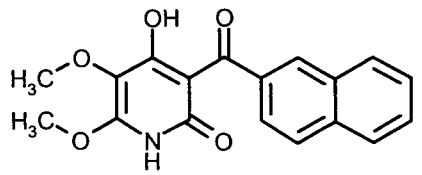
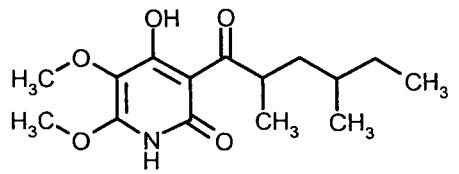
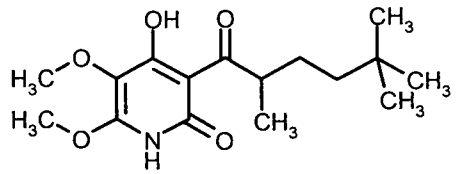
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
I-141		500	80
I-149		500	80
I-158		500	50
I-153		500	90
I-159		500	95
I-157		500	50
I-160		500	70
I-164		500	90

Tabelle B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
I-230		500	70
I-184		500	56
I-212		500	71
I-221		500	93
I-219		500	50
I-228		500	80

Beispiel C: Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton
24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser

auf die gewünschte Konzentration. Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt. 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle C: Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

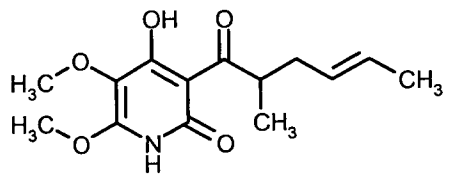
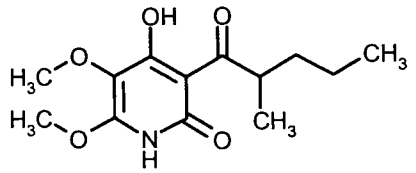
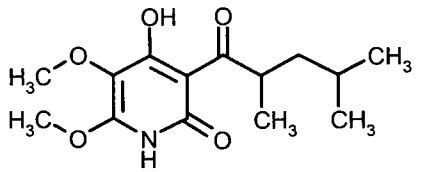
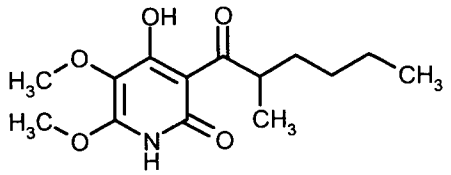
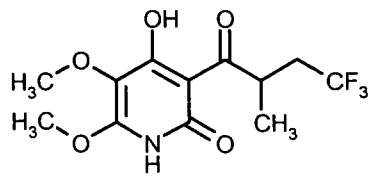
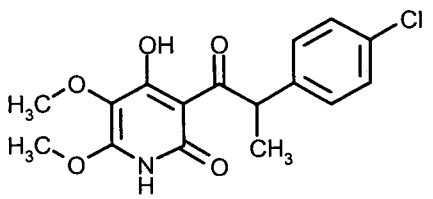
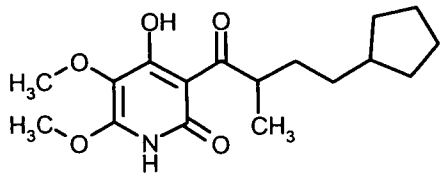
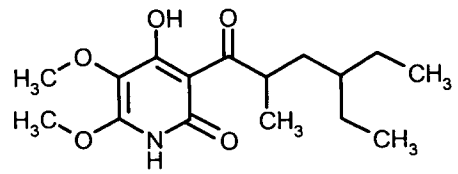
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
	Bekannt:		
I-1	 Harzianopyridon	100	77
	Erfindungsgemäß:		
I-129		100	98
I-138		100	96
I-230		100	98
I-197		100	100
I-204		100	85

Tabelle C: Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
I-240		100	98
I-74		100	100

Beispiel D: Fusarium graminearum -Test (Gerste) / kurativ

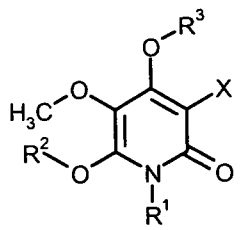
Lösungsmittel: 50 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Fusarium graminearum* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 10°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine und werden dann mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages verbleiben die Pflanzen in einem Gewächshaus unter einer lichtdurchlässigen Inkubationshaube bei einer Temperatur von ca. 10°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 %. 5 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird. In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen nachfolgenden Verbindungen bei einer Konzentration an Wirkstoff von 1000 ppm einen Wirkungsgrad von 70% oder mehr: I-196, I-197, I-200, I-201, I-204, I-208, I-211.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von 2-Pyridonen der Formel (I)



(I)

in welcher

X für Wasserstoff, -C(=O)OR^5, -C(=O)NR^{6}R^7, -C(=O)CR^{8}R^{9}R^{10}, oder für jeweils gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht,

R^1 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^3 für Wasserstoff steht,

R^5 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Bicycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^6 für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl; C_2-C_6-Halogenalkyl, Halogen-C_2-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Halogencycloalkyl mit jeweils 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; (C_1-C_3-Alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, (C_1-C_3-Alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl; Halogen-(C_1-C_3-alkyl)carbonyl-C_1-C_3-alkyl, Halogen-(C_2-C_3-alkoxy)carbonyl-C_1-C_3-alkyl mit jeweils 1 bis 13 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen; für -CH_2-C≡C-R^{11} oder -CH_2-CH=CH-R^{11} steht,

R^7 für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenylalkyl oder für -M-Q-Z steht,

R^8 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^9 für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, oder Bicycloalkyl steht,

R^{10} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Bicycloalkyl, Bicycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

R^9 und R^{10} außerdem gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Carbocyclus oder Heterocyclus bilden, welcher gesättigt oder ungesättigt sein kann und welcher mit einem weiteren Carbocyclus anelliert sein kann, und welcher außerdem gegebenenfalls substituiert sein kann,

R^{11} für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_2-C_6-Alkenyl, C_2-C_6-Alkinyl, C_3-C_7-Cycloalkyl, (C_1-C_4-Alkoxy)carbonyl, (C_3-C_6-Alkenyloxy)carbonyl, (C_3-C_6-Alkinyloxy)carbonyl oder Cyano steht,

M für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen, Cycloalkenylen, Bicycloalkylen, Arylen oder Hetarylen steht,

Q für eine direkte Bindung, C_1-C_4-Alkylen, C_2-C_4-Alkenylen, C_1-C_4-Alkylenoxy, Oxy-C_1-C_4-alkylen, O, S, SO, SO_2 oder NR^{12} steht,

Z für Wasserstoff oder für Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 oder Z^6 steht, wobei Q nicht für O, S, SO, SO_2, NR^{12} steht, wenn Z für Wasserstoff steht,

Z^1 für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,

Z^2 für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridinyl steht,

Z^3 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl und/oder $-(CR^{13}R^{14})_mSiR^{15}R^{16}R^{17}$ substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,

Z^4 für unsubstituiertes C_1-C_{20}-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl,

Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogendialkylamino, $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_1-C_{20}-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

Z^5 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylamino, Halogen-dialkylamino, $-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ und/oder C_3-C_6-Cycloalkyl substituiertes C_2-C_{20}-Alkenyl oder C_2-C_{20}-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_1-C_4-Alkyl substituiert sein kann,

Z^6 für einen gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituierten, gesättigten oder ungesättigten 3- bis 7-gliedrigen Ring steht, welcher ein Siliziumatom als Ringglied enthält, wobei dann Q für eine direkte Bindung oder C_1-C_4-Alkylen steht,

oder

M-Q-Z gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Methyl substituiertes 1H-2,3-Dihydro-inden-4-yl, 1,3-Dihydro2-benzofuran-4-yl oder 1,3-Dihydro2-benzothien-4-yl oder für 1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-1,4-methanonaphthalen-5-yl stehen,

R^{12} für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, C_3-C_8-Alkenyl, C_3-C_8-Alkinyl, C_2-C_6-Halogenalkyl, C_3-C_6-Halogenalkenyl, C_3-C_6-Halogenalkinyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl steht,

R^{13} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

R^{14} für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl steht,

m für 0, 1, 2 oder 3 steht,

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl oder C_1-C_6-Halogenalkyl stehen,

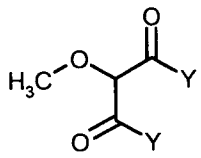
R^{17} für Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_8-Alkoxy, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkylthio-C_1-C_4-alkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl, C_1-C_6-Halogenalkyl, C_2-C_6-

Halogenalkenyl, C_2-C_6-Halogenalkinyl, C_3-C_6-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man

gemäß Verfahren (1)

(a) Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III)



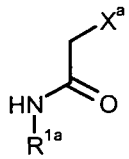
(III)

in welcher

Y für Halogen, Hydroxy oder -O-AM steht, worin

AM für ein Alkalimetall ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium oder Cäsium steht,

mit Amiden der Formel (IV)



(IV)

in welcher

R^{1a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

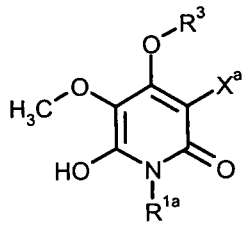
X^a für $-C(=O)OR^{5a}$, $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ oder für gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht, und

R^{5a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Bicycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht, und

R^8, R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und so 2-Pyridone der Formel (I-b)



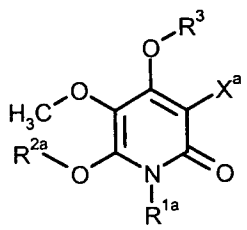
(I-b)

erhält, in welcher X^a, R^{1a} und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

welche anschließend

(b) gegebenenfalls mit einem Alkylierungsreagenz gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, einer Lewis-Säure oder eines Molekularsiebs und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden,

wodurch man 2-Pyridone der Formel (I-c)



(I-c)

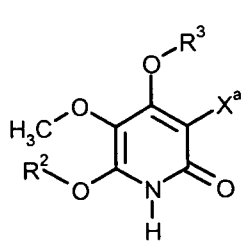
erhält, in welcher

X^a, R^{1a} und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^{2a} für Methyl oder Ethyl steht,

wonach man

(c) gegebenenfalls die 2-Pyridone der Formel (I-b) oder der Formel (I-c) in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators hydriert oder in Gegenwart von Lewis- bzw. Brønsted-Säuren umsetzt und so 2-Pyridone der Formel (I-d)

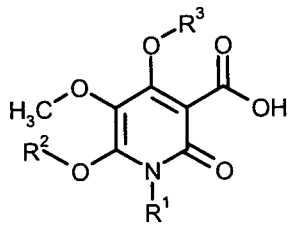


(I-d)

erhält, in welcher R^2, R^3 und X^a die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und man

(d) gegebenenfalls die 2-Pyridone der Formel der Formel (I-b) oder der Formel (I-c) oder der Formel (I-d), in welchen X^a für $-C(=O)OR^{5a}$ steht, spaltet und so die 2-Pyridone der Formel (I-e)

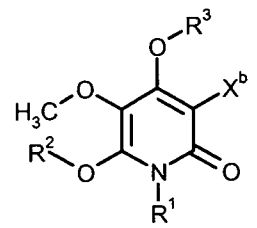


(I-e)

erhält, in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben;

oder gemäß Verfahren (2)

(e) 2-Pyridone der Formel (I-f)



(I-f)

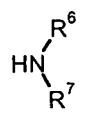
in welcher

R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^b für $-C(=O)OH$ oder $-C(=O)OR^{5b}$ steht, worin

R^{5b} für C_1-C_4-Alkyl steht,

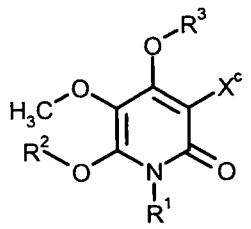
mit Aminen der Formel (VIII)



(VIII)

in welcher R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln umsetzt, und so die 2-Pyridone der Formel (I-g)



(I-g)

in welcher

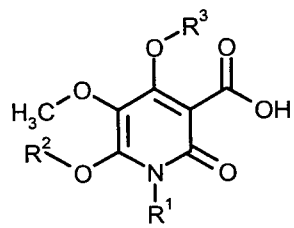
R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^c für $-C(=O)NR^6R^7$ steht,

erhält;

oder gemäß Verfahren (3)

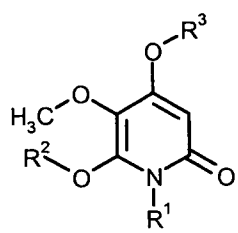
(f) 2-Pyridone der Formel (I-e)



(I-e)

in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Reaktionshilfsmitteln umsetzt, und so die 2-Pyridone der Formel (I-h)

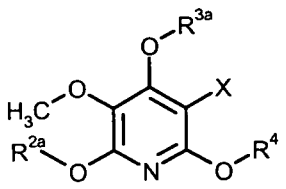


(I-h)

in welcher R^1, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält;

und dass man 2-Pyridinole der Formel (II)



(II)

in welcher

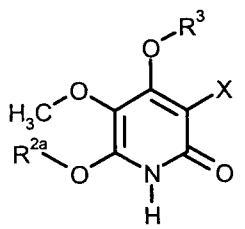
X und R^{2a} die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^{3a} und R^4 jeweils für Acetyl stehen

erhält, indem man

gemäß Verfahren (4)

(g) 2-Pyridone der Formel (I-i)

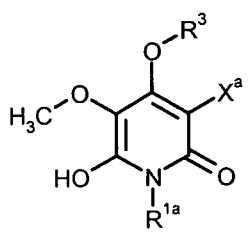


(I-i)

in welcher R^{2a}, R^3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Acetylierungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umsetzt.

2. Verfahren zum Herstellen von 2-Pyridonen der Formel (I-b)



(I-b)

in welcher

X^a für $-C(=O)OR^{5a}$, $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ oder für gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht, und

R^{1a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^3 für Wasserstoff steht,

R^{5a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Bicycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht, und

R^8 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^9 für Wasserstoff, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, oder Bicycloalkyl steht,

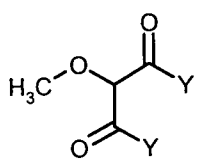
R^{10} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkenylalkyl, Bicycloalkyl, Bicycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Hetaryl oder Hetarylalkyl steht,

R^9 und R^{10} außerdem gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Carbocyclus oder Heterocyclus bilden, welcher gesättigt oder ungesättigt sein kann und welcher mit einem weiteren Carbocyclus anelliert sein kann, und welcher außerdem gegebenenfalls substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, dass man

gemäß Verfahren (1)

(a) Oxymalonsäure-Derivate der Formel (III)



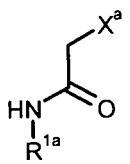
(III)

in welcher

Y für Halogen, Hydroxy oder -O-AM steht, worin

AM für ein Alkalimetall ausgewählt aus Lithium, Natrium, Kalium oder Cäsium steht,

mit Amiden der Formel (IV)

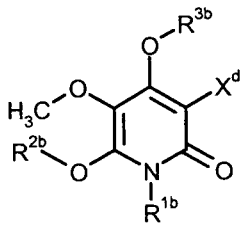


(IV)

in welcher R^{1a} und X^a die oben angegebenen Bedeutungen haben,

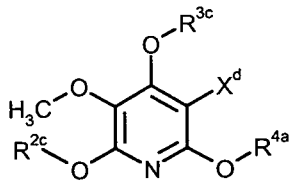
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

3. 2-Pyridone der allgemeinen Formel (I-k)



(I-k)

sowie 2-Pyridinole der allgemeinen Formel (II-b)



(II-b)

in welchen

X^d für Wasserstoff, -C(=O)OR^5, -C(=O)NR^6R^7, -C(=O)$CR^8R^9R^{10}$, oder für jeweils gegebenenfalls im Aryl- bzw. Hetarylteil substituiertes -C(=O)Aryl oder -(C=O)Hetaryl steht,

R^{1b} für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl steht,

R^{2b} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{2c} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{3b} für Wasserstoff steht,

R^{3c} und R^{4a} beide gleichzeitig für Wasserstoff oder beide gleichzeitig für Acetyl stehen,

und R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 und R^{10} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

wobei Verbindungen ausgenommen sind, in denen

(1) X^d für $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ steht,

R^{1b}, R^{3b} und R^8 jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b}, R^{2c} und R^9 jeweils für Methyl stehen,

R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff oder Acetyl stehen und

R^{10} für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkenyl, oder für Phenyl oder für 4-tert-Butylbenzyl steht;

(2) X^d für $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ steht,

R^{1b}, R^{3b} und R^8 jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^9 für Ethyl steht,

R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff oder Acetyl stehen und

R^{10} für Alkyl steht;

(3) X^d für $-C(=O)CR^8R^9R^{10}$ steht,

R^{1b}, R^{3b} und R^8 jeweils für Wasserstoff stehen,

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen,

R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff oder Acetyl stehen und

R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

(4) X^d für unsubstituiertes -C(=O)Phenyl, -C(=O)-4-Chlorphenyl oder -C(=O)-3-Phenoxyphenyl steht,

R^{1b}, R^{3b}, R^{3c} und R^{4a} jeweils für Wasserstoff stehen und

R^{2b} und R^{2c} jeweils für Methyl stehen;

(5) X^d für $-C(=O)NR^{6a}R^{7a}$ steht,

R^{1b} für Wasserstoff steht,

R^{2b} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

R^{2c} für Methyl oder Ethyl steht,

R^{3b} für Wasserstoff steht,

R^{3c} und R^{4a} beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

R^{6a} für Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl steht,

R^{7a} für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl oder für $-M^a-Q^a-Z^a$ steht,

M^a für gegebenenfalls substituiertes Phenylen steht,

Q^a für eine direkte Bindung, C_1-C_4-Alkylen, C_1-C_4-Alkylenoxy, Oxy-C_1-C_4-alkylen, O, S oder NR^{12a} steht,

R^{12a} für Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl steht,

Z^a für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei die Substituenten aus der Liste W^1 ausgewählt sind,

W^1 steht für Halogen, Cyano, Nitro, Formyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1

bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffkette;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen.

4. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 2-Pyridon der Formel (I-k) oder 2-Pyridinol der Formel (II-b) gemäß Anspruch 3 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

5. Verwendung von 2-Pyridonen der Formel (I-k) oder 2-Pyridinolen der Formel (II-b) gemäß Anspruch 3 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

6. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Pyridone der Formel (I-k) oder 2-Pyridinole der Formel (II-b) gemäß Anspruch 3 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/008738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D213/69 A01N43/40 A61K31/4412

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TRECOURT, FRANCOIS ET AL: "First synthesis of (.+-.)- harzianopyridone by metalation of polysubstituted O-pyridylcarbamates" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY , 32(4), 1117-24 CODEN: JHTCAD; ISSN: 0022-152X, 1995, XP002522337 cited in the application the whole document	1-2
A	EP 1 512 402 A (KITASATO INST [JP]) 9 March 2005 (2005-03-09) cited in the application paragraphs [0023], [0024]	1-2

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 Februar 2010	24/03/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Von Daacke, Axel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/008738

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See the supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
2 (in full); 1 (in part)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
PCT/EP2009/008738

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 2 (in full); 1 (in part)

Method for producing compounds (Ib), optionally compounds (Ic), (Id) or (Ie).

---

2. Claim 1 (in part)

Method for producing compounds (Ig) from compounds (If).

---

3. Claim 1 (in part)

Method for producing compounds (Ih) from compounds (Ie).

---

4. Claim 1 (in part)

Method for producing compounds (Il) from compounds (Ii).

---

5. Claims 3-6 (in part)

Compounds of formula (Ik), agents related thereto, method and use.

---

6. Claims 3-6 (in part)

Compounds of formula (IIb), agents related thereto, method and use.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/008738

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1512402 A	09-03-2005	AU 2002306342 A1	22-12-2003
		WO 03103667 A1	18-12-2003
		JP 4334472 B2	30-09-2009
		US 2004266835 A1	30-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008738

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D213/69 A01N43/40 A61K31/4412

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, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	TRECOURT, FRANCOIS ET AL: "First synthesis of (.+-.)- harzianopyridone by metalation of polysubstituted O-pyridylcarbamates" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY , 32(4), 1117-24 CODEN: JHTCAD; ISSN: 0022-152X, 1995, XP002522337 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-2
A	EP 1 512 402 A (KITASATO INST [JP]) 9. März 2005 (2005-03-09) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0023], [0024]	1-2

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Februar 2010	24/03/2010

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008738

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
2(vollständig); 1(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Anspruch: 2(vollständig); 1(teilweise)

   Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (Ib), ggf. weiter jeweils Verbindungen (Ic), (Id) oder (Ie).

   ---

2. Anspruch: 1(teilweise)

   Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (Ig) aus verbindungen (If).

   ---

3. Anspruch: 1(teilweise)

   Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (Ih) aus Verbindungen (Ie).

   ---

4. Anspruch: 1(teilweise)

   Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (II) aus Verbindungen (Ii).

   ---

5. Ansprüche: 3-6(teilweise)

   Verbindungen der Formel (Ik), sowie damit zusammenhängende Mittel, Verfahren und Verwendung.

   ---

6. Ansprüche: 3-6(teilweise)

   Verbindungen der Formel (IIb), sowie damit zusammenhängende Mittel, Verfahren und Verwendung.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/008738

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1512402 A	09-03-2005	AU 2002306342 A1	22-12-2003
		WO 03103667 A1	18-12-2003
		JP 4334472 B2	30-09-2009
		US 2004266835 A1	30-12-2004