

(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
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012601 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 487/04 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/064468

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Juli 2006 (20.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005035686.9 27. Juli 2005 (27.07.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETZ, Jochen** [DE/DE]; Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim (DE). **GRAMMENOS, Wassilios** [GR/DE]; Alexander-Fleming-Str. 13, 67071 Ludwigshafen (DE). **HÜNGER, Udo** [DE/DE]; Uhlandstr. 14, 68167 Mannheim (DE). **LOHMANN, Jan Klaas** [DE/DE]; Lenaustr. 20, 68167 Mannheim (DE). **RENNER, Jens** [DE/DE]; Gontardstr. 25, 68163 Mannheim (DE). **RHEINHEIMER, Joachim** [DE/DE]; Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen (DE). **GROTE, Thomas** [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE).

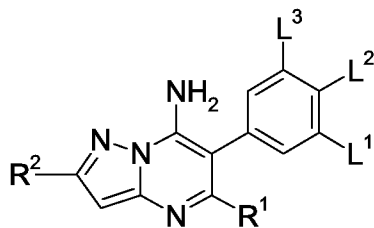
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 6-PHENYL-PYRAZOLOPYRIMIDINE-7-YLAMINE FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE 6-PHENYL-PYRAZOLOPYRIMIDIN-7-YLAMINE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a 6-phenyl-pyrazolopyrimidine-7-ylamine of formula (I), wherein substituents are defined according to the description. Methods for producing said compounds, agents containing said compounds and the use thereof for controlling phytopathogenic parasitic fungi are

also disclosed.

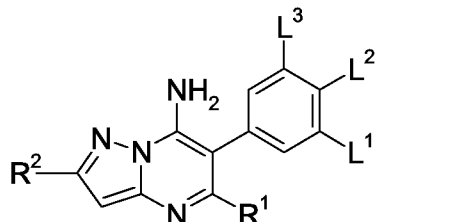
(57) Zusammenfassung: 6-Phenyl-pyrazolopyrimidin-7-ylamine der Formel (I), in der die Substituenten gemäß der Beschreibung definiert sind, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2007/012601 A1

Fungizide 6-Phenyl-pyrazolopyrimidin-7-ylamine

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-Phenyl-pyrazolopyrimidin-7-ylamine der Formel I,



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹, L², L³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, NR^AR^B, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und Benzylthio;

R^A, R^B Wasserstoff und C₁-C₆-Alkyl;

wobei zwei benachbarte Gruppen aus L¹, L² und L³ gemeinsam eine C₁-C₄-Alkylen, C₂-C₄-Oxyalkylen, C₁-C₃-Oxyalkylenoxy oder Butadienylgruppe darstellen können;

wobei mindestens eine Gruppe L¹, L² oder L³ ungleich Wasserstoff ist und die Gruppen L¹, L² oder L³ unsubstituiert oder durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sind:

R^a Halogen, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder NR^AR^B;

R¹ C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₈-Alkoxyalkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyl, wobei der Ring unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Gruppen Halogen oder C₁-C₈-Alkyl substituiert sein kann;

R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, NR^AR^B, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkoxy, C₃-C₈-Cycloalkylthio, Carboxyl, Formyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₁₀-Alkenyloxycarbonyl, C₂-C₁₀-Alkynyloxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy, Benzylthio, C₁-C₆-Alkyl-S(O)_m- und fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

m 0, 1 oder 2;

wobei die cyclischen Gruppen in L¹, L², L³, R^a und/oder R¹ unsubstituiert oder durch eine bis vier Gruppen R^b substituiert sind:

R^b Halogen, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Nitro, $NR^A R^B$, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, welcher unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Gruppen Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

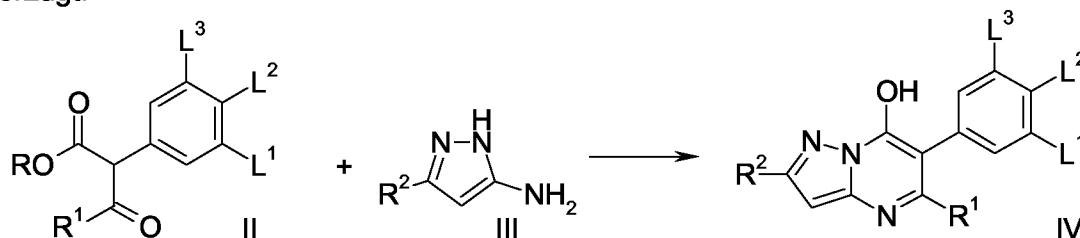
Aus EP-A 71 792 sind einzelne fungizid wirksame 6-Phenyl-pyrazolopyrimidinylamine bekannt. Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus EP-A 71 792 bekannten Verbindungen im wesentlichen durch die Substitution in Position 2 und 5 des Pyrazolopyrimidin-Gerüsts.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

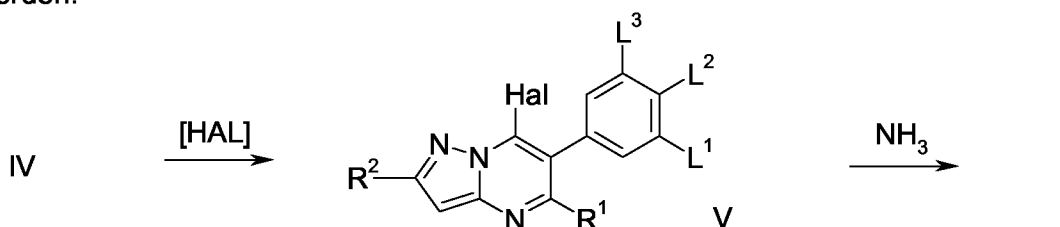
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten, indem man substituierte β -Ketoestern der Formel II mit Aminopyrazolen der Formel III zu 7-Hydroxypyrazolopyrimidinen der Formel IV umsetzt. Die Gruppen L^1 bis L^3 und R^1 in Formeln II und IV haben die Bedeutungen wie für Formel I und die Gruppe R in Formel II bedeutet C_1 - C_4 -Alkyl, aus praktischen Gründen ist Methyl, Ethyl oder Propyl darin bevorzugt.



Die Umsetzung der substituierten β -Ketoester der Formel II mit den Aminopyrazolen der Formel III kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt

werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Benzol oder Mesitylen, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Basen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Als Katalysatoren kommen Basen, wie voranstehend genannt, oder Säuren, wie Sulfonsäuren oder Mineralsäuren in Frage. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Besonders bevorzugte Basen sind tertiäre Amine wie Triisopropylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin. Die Temperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 180°C, wenn in Lösung gearbeitet wird [vgl. EP-A 770 615; Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993)].

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuss oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.



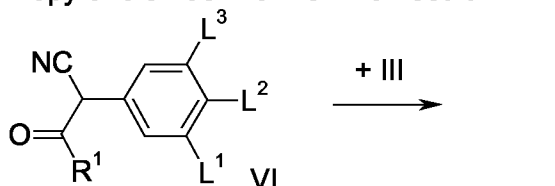
Die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Formel IV fallen aus den Reaktionslösungen meist in reiner Form aus und werden nach dem Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser und anschließendem Trocknen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere Chlorierungs- oder Bromierungsmitteln zu den Verbindungen der Formel V, in der Hal für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor steht, umgesetzt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit Chlorierungsmitteln, wie Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid bei 50°C bis 150°C vorzugsweise in überschüssigem Phosphoroxitrichlorid bei Rückflusstemperatur. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird der Rückstand mit Eiswasser gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels behandelt. Das aus der getrockneten organischen Phase gegebenenfalls nach Verdampfung des inerten Lö-

sungsmittels isolierte Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird anschließend mit Ammoniak in inerten Lösungsmitteln bei 100°C bis 200°C zu den 7-Amino-pyrazolo-pyrimidinen umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise mit 1- bis 10-molarem Überschuss an Ammoniak unter Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt.

Die neuen Pyrazolopyrimidin-7-ylamine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Digerieren in Wasser als kristalline Verbindungen isoliert.

Die β -Ketoester der Formel II können hergestellt werden wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248 beschrieben, bzw. sind kommerziell erhältlich.

Alternativ können die neuen Verbindungen der Formel I erhalten werden, indem man substituierte Acylcyanide der Formel VI, in der L^1 bis L^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminopyrazolen der Formel III umsetzt.



Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Benzol oder Mesitylen, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Basen, wie voranstehend genannt, und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen Pyrazolopyrimidin-7-ylamine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline Verbindungen isoliert.

Die für die Herstellung der Pyrazolopyrimidin-7-ylamine benötigten substituierten Alkylcyanide der Formel VI sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Alkylcyaniden und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkalihydriden, Alkalimetallalkoholaten, Alkaliamiden oder Metallalkylen, hergestellt werden [vgl.: J. Amer. Chem. Soc. Bd. 73, (1951) S. 3766].

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

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 Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder ein- oder zweifach verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 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;

Halogenalkyl: Alkylgruppe wie voranstehend genannt, in der teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl;

Alkoxyalkyl: gesättigte, geradkettige oder ein-, zwei- oder dreifach verzweigte Kohlenwasserstoffkette, die durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, z. B. C₅-C₁₂-Alkoxyalkyl: Kohlenwasserstoffkette wie voranstehend beschreiben mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, die durch ein Sauerstoffatom an beliebiger Stelle unterbrochen sein kann, wie Propoxy-ethyl, Butoxy-ethyl, Pentoxy-ethyl, Hexyloxy-ethyl, Heptyloxy-ethyl, Octyloxy-ethyl, Nonyloxy-ethyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-ethyl, 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-ethyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-ethyl, Ethoxy-propyl, Propoxy-propyl, Butoxy-propyl, Pentoxy-propyl, Hexyloxy-propyl, Heptyloxy-propyl, Octyloxy-propyl, Nonyloxy-propyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-propyl, 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-propyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-

butoxy)-propyl, Ethoxy-butyl, Propoxy-butyl, Butoxy-butyl, Pentoxy-butyl, Hexyloxy-butyl, Heptyloxy-butyl, Octyloxy-butyl, Nonyloxy-butyl, 3-(3-Ethyl-hexyloxy)-butyl, 3-(2,4,4-Trimethyl-pentyloxy)-butyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-butyl, Methoxy-pentyl, Ethoxy-pentyl, Propoxy-pentyl, Butoxy-pentyl, Pentoxy-pentyl, Hexyloxy-pentyl, Heptyloxy-pentyl, 3-(3-Methyl-hexyloxy)-pentyl, 3-(2,4-Dimethyl-pentyloxy)-pentyl, 3-(1-Ethyl-3-methyl-butoxy)-pentyl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-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;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, C₂-C₆-Alkynyl 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;

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten, bevorzugt aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Ratzemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Pyrazolopyrimidinylamine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen die 6-Phenylgruppe durch eine bis drei Halogen- oder CH₂-C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Verbindungen der Formel I sind solche, in denen keine Gruppe R^a vorliegt.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der L¹ und L³ Wasserstoff bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der L² und L³ Wasserstoff bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der L¹ und L² ungleich Wasserstoff sind und L³ Wasserstoff bedeutet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen L¹ und L² Halogen sind.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der eine Gruppe aus L¹, L² und L³ für Alkyl, insbesondere verzweigtes Alkyl, wie tert. Butyl steht.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der die 6-Phenylgruppe durch eine bis drei Gruppen Halogen, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Nitro, NR^AR^B, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl und C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist. Besonders bevorzugt trägt die Phenylgruppe zwei, insbesondere einen Substituenten.

Eine Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der R¹ Halogenmethyl, insbesondere Trifluormethyl bedeutet.

Eine weitere Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der R¹ Alkenyl, insbesondere Allyl bedeutet.

Eine weitere Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der R¹ Alkoxyalkyl, bevorzugt C₁-C₇-Alkoxymethyl, insbesondere Methoxymethyl bedeutet.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung betrifft der Verbindungen der Formel I, in der R² nicht Wasserstoff ist.

In einer weiteren Ausführung der Verbindungen I stellt R² NH₂ oder C₁-C₄-Alkyl dar, bevorzugt C₁-C₂-Alkyl oder NH₂, insbesondere Methyl.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen L¹ für Cyano, Hydroxy, Mercapto, Nitro, NR^AR^B, C₁-C₆-Alkyl, Halogenmethyl, und C₁-C₂-Alkoxy steht.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Trifluormethyl, R² Methyl bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Trifluormethyl, R² Amino bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Allyl, R² Methyl bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Allyl, R² Amino bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Methoxymethyl, R² Methyl bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen R¹ Methoxymethyl, R² Amino bedeutet und die Kombination von L¹, L² und L³ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Nr.	L ¹	L ²	L ³
A-1	CH ₃	H	H
A-2	H	CH ₃	H
A-3	CH ₃	CH ₃	H
A-4	CH ₃	H	CH ₃
A-5	CH ₂ CH ₃	H	H
A-6	H	CH ₂ CH ₃	H
A-7	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H
A-8	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
A-9	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
A-10	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-13	CH(CH ₃) ₂	H	H
A-14	H	CH(CH ₃) ₂	H
A-15	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂
A-16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
A-17	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-18	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-19	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-20	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	H
A-21	H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H
A-22	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
A-23	C(CH ₃) ₃	H	H
A-24	H	C(CH ₃) ₃	H
A-25	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃
A-26	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	H
A-27	H	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H
A-28	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
A-29	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H

Nr.	L ¹	L ²	L ³
A-30	H	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H
A-31	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂
A-32	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H
A-33	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-34	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃
A-35	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
A-36	H	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-37	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃
A-38	CH ₂ C(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃	H	H
A-39	H	CH ₂ C(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃	H
A-40	CH ₂ C(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃	H	CH ₂ C(CH ₂ CH ₃) ₂ CH ₃
A-41	Cl	H	H
A-42	H	Cl	H
A-43	Cl	Cl	H
A-44	Cl	H	Cl
A-45	Cl	Cl	Cl
A-46	F	H	H
A-47	H	F	H
A-48	F	F	H
A-49	F	H	F
A-50	F	F	F
A-51	Br	H	H
A-52	H	Br	H
A-53	Br	Br	H
A-54	Br	H	Br
A-55	Br	Br	Br
A-56	CHF ₂	H	H
A-57	H	CHF ₂	H
A-58	CHF ₂	H	CHF ₂
A-59	CHF ₂	CHF ₂	H
A-60	CF ₃	H	H
A-61	H	CF ₃	H
A-62	CF ₃	H	CF ₃
A-63	CF ₃	CF ₃	H
A-64	CH=CH ₂	H	H
A-65	H	CH=CH ₂	H
A-66	CH=CH ₂	CH=CH ₂	H
A-67	CH=CH ₂	H	CH=CH ₂
A-68	CH ₂ CH=CH ₂	H	H

Nr.	L ¹	L ²	L ³
A-69	H	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-70	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-71	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂
A-72	C≡CH	H	H
A-73	H	C≡CH	H
A-74	C≡CH	H	C≡CH
A-75	CH ₂ C≡CH	H	H
A-76	H	CH ₂ C≡CH	H
A-77	CH ₂ C≡CH	H	CH ₂ C≡CH
A-78	OCH ₃	H	H
A-79	H	OCH ₃	H
A-80	OCH ₃	H	OCH ₃
A-81	OCH ₂ CH ₃	H	H
A-82	H	OCH ₂ CH ₃	H
A-83	OCH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃
A-84	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H
A-85	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-86	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ CH ₂ CH ₃
A-87	O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	H
A-88	H	O(CH ₂) ₃ CH ₃	H
A-89	O(CH ₂) ₃ CH ₃	H	O(CH ₂) ₃ CH ₃
A-90	O(CH ₂) ₄ CH ₃	H	H
A-91	H	O(CH ₂) ₄ CH ₃	H
A-92	O(CH ₂) ₄ CH ₃	H	O(CH ₂) ₄ CH ₃
A-93	O(CH ₂) ₅ CH ₃	H	H
A-94	H	O(CH ₂) ₅ CH ₃	H
A-95	O(CH ₂) ₅ CH ₃	H	O(CH ₂) ₅ CH ₃
A-96	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	H
A-97	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H
A-98	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
A-99	OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	H
A-100	H	OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H
A-101	OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	OCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
A-102	OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	H
A-103	H	OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H
A-104	OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	OCH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂
A-105	OC(CH ₃) ₃	H	H
A-106	H	OC(CH ₃) ₃	H
A-107	OC(CH ₃) ₃	H	OC(CH ₃) ₃

Nr.	L ¹	L ²	L ³
A-108	OCH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H
A-109	H	OCH ₂ C(CH ₃) ₃	H
A-110	OCH ₂ C(CH ₃) ₃	H	OCH ₂ C(CH ₃) ₃
A-111	C ₆ H ₅	H	H
A-112	H	C ₆ H ₅	H
A-113	OC ₆ H ₅	H	H
A-114	H	OC ₆ H ₅	H
A-115	SC ₆ H ₅	H	H
A-116	H	SC ₆ H ₅	H
A-117	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H
A-118	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H
A-119	OCH ₂ C ₆ H ₅	H	H
A-120	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	H
A-121	SCH ₂ C ₆ H ₅	H	H
A-122	H	SCH ₂ C ₆ H ₅	H

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Basidiomyceten und Peronosporomyceten (syn. Oomyceten). Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria Arten an Gemüse, Raps, Zuckerrüben und Obst und Reis , wie z.B. A.solani oder A. alternata an Kartoffeln und Tomaten,
- Aphanomyces Arten an Zuckerrüben und Gemüse,
- Ascochyta-Arten an Getreide and Gemüse,
- Bipolaris- und Drechslera Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie z.B. D.maydis an Mais,
- Blumeria graminis (Echter Mehltau) an Getreide,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Blumen und Weinreben,
- Bremia lactucae an Salat,
- Cercospora Arten an Mais, Sojabohnen, Reis und Zuckerrüben,

- Cochliobolus Arten an Mais, Getreide, Reis, wie z.B. Cochliobolus sativus an Getreide, Cochliobolus miyabeanus an Reis,
- Colletotricum Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
- Drechslera Arten, Pyrenophora Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen, wie z.B. D.terres an Gerste oder D. tritici-repentis an Weizen,
- Esca an Weinrebe, verursacht durch Phaeoacremonium chlamydosporium, Ph. Aleophilum, und Formitipora punctata (syn. Phellinus punctatus),
- Exserohilum Arten an Mais,
- Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Gurkengewächsen,
- Fusarium und Verticillium Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. F. graminearum oder F. culmorum an Getreide oder F. oxysporum an einer Vielzahl von Pflanzen wie z.B. Tomaten,
- Gaeumanomyces graminis an Getreide,
- Gibberella Arten an Getreide und Reis (z.B. Gibberella fujikuroi an Reis),
- Grainstaining complex an Reis,
- Helminthosporium Arten an Mais und Reis,
- Microdochium nivale an Getreide,
- Mycosphaerella Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen, wie z.B. M. graminicola an Weizen oder M. fijiensis an Bananen,
- Peronospora-Arten an Kohl und Zwiebelgewächsen, wie z.B. P. brassicae an Kohl oder P. destructor an Zwiebel,
- Phakopsara pachyrhizi und Phakopsara meibomiaae an Sojabohnen,
- Phomopsis Arten an Sojabohnen und Sonnenblumen,
- Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
- Phytophthora Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. capsici an Paprika,
- Plasmopara viticola an Weinreben,
- Podosphaera leucotricha an Apfel,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Getreide,
- Pseudoperonospora an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. cubensis an Gurke oder P. humili an Hopfen,
- Puccinia Arten an verschiedenen Pflanzen wie z.B. P. triticea, P. striiformis, P. hordei oder P. graminis an Getreide, oder P. asparagi an Spargel,
- Pyricularia oryzae, Corticium sasakii, Sarocladium oryzae, S. attenuatum, Entyloma oryzae, an Reis,
- Pyricularia grisea an Rasen und Getreide,
- Pythium spp. an Rasen, Reis, Mais, Baumwolle, Raps, Sonnenblumen, Zuckerrüben, Gemüse und anderen Pflanzen wie z.B. P. ultimum an verschiedenen Pflanzen, P. aphanidermatum an Rasen,
- Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis, Kartoffeln, Rasen, Mais, Raps, Zuckerrüben, Gemüse und an verschiedenen Pflanzen wie z.B. R. solani an Rüben und verschiedenen Pflanzen,
- Rhynchosporium secalis an Gerste, Roggen und Triticale,

- Sclerotinia Arten an Raps und Sonnenblumen,
- Septoria tritici und Stagonospora nodorum an Weizen,
- Erysiphe (syn. Uncinula) necator an Weinrebe,
- Setosphaeria Arten an Mais und Rasen,
- Sphacelotheca reilina an Mais,
- Thievaliopsis Arten an Sojabohnen und Baumwolle,
- Tilletia Arten an Getreide,
- Ustilago-Arten an Getreide, Mais und Zuckerrohr, wie z.B. U. maydis an Mais,
- Venturia-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen wie z.B. V. inaequalis an Apfel.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Peronosporomycetes (syn. Oomyceten), wie Peronospora-Arten, Phytophthora-Arten, Plasmopara viticola und Pseudoperonospora-Arten.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz. Im Holzschutz finden insbesondere folgende Schadpilze Beachtung: Ascomyceten wie Ophiostoma spp., Ceratocystis spp., Aureobasidium pullulans, Sclerophoma spp., Chaetomium spp., Humicola spp., Petriella spp., Trichurus spp.; Basidiomyceten wie Coniophora spp., Coriolus spp., Gloeophyllum spp., Lentinus spp., Pleurotus spp., Poria spp., Serpula spp. und Tyromyces spp., Deuteromyceten wie Aspergillus spp., Cladosporium spp., Penicillium spp., Trichoderma spp., Alternaria spp., Paecilomyces spp. und Zygomyceten wie Mucor spp., darüber hinaus im Materialschutz folgende Hefepilze: Candida spp. und Saccharomyces cerevisiae.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung, z.B. durch Bestäuben, Beschichten oder Tränken von Saatgut, werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g/100 kg Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Auf-

wandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen der Formel I können in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen, die sich in der biologischen Wirksamkeit unterscheiden können. Sie sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kero-

sin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Formulierungen für die Saatgutbehandlung können zusätzlich Bindemittel und/oder Geliermittel und gegebenenfalls Farbstoffe enthalten.

Bindemittel können zugesetzt werden, um Haftung der Wirkstoffe auf dem Saatgut nach der Behandlung zu erhöhen. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise EO/PO Blockcopolymer-Tenside, aber auch Polyvinylalcohole, Ppolyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutene, Polyisobutylene, Polystyrole, Polyethylenamine, Polyethylenamide, Polyethylenimine (Lupasol®, Polymin®), Polyether, Polyurethane, Polyvinylacetate, Tylose und Copolymere aus diesen Polymeren. Ein geeignetes Geliermittel ist beispielsweise Carrageen (Satiagel®).

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Für die Saatgutbehandlung ergeben die betreffenden Formulierungen nach zwei- bis zehnfacher Verdünnung Wirkstoffkonzentrationen von 0,01 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% in den fertig verwendbaren Zubereitungen.

Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen sind:

1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL, LS)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 90 Gew.-Teilen Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff. Man erhält auf diese Weise eine Formulierung mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in 70 Gew.-Teilen Cyclohexanon unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion. Der Wirkstoffgehalt beträgt 20 Gew.-%

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in 75 Gew.-Teilen Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat 15 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

D Emulsionen (EW, EO, ES)

25 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in 35 Gew.-Teile Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 Gew.-Teile) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (z.B. Ultraturax) in 30 Gew.-Teile Wasser gegeben und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 25 Gew.-%.

E Suspensionen (SC, OD, FS)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von 10 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln und 70 Gew.-Teilen Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt in der Formulierung beträgt 20 Gew.-% .

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von 50 Gew.-

Teilen Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Die Formulierung hat einen Wirkstoffgehalt von 50 Gew.-%.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP, SS, WS)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von 25 Gew.-Teilen Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs. Der Wirkstoffgehalt der Formulierung beträgt 75 Gew.-%.

H Gelformulierungen

In einer Kugelmühle werden 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung, 10 Gew.-Teile Dispergiermittel, 1 Gew.-Teil Geliermittel und 70 Gew.-Teile Wasser oder eines organischen Lösungsmittels zu einer feinen Suspension vermahlen. Bei der Verdünnung mit Wasser ergibt sich eine stabile Suspension mit 20 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

2. Produkte für die Direktapplikation

I Stäube (DP, DS)

5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel mit 5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

J Granulate (GR, FG, GG, MG)

0,5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 99,5 Gewichtsteilen Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation mit 0,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

K ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in 90 Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation mit 10 Gew.-% Wirkstoffgehalt.

Für die Saatgutbehandlung werden üblicherweise wasserlösliche Konzentrate (LS), Suspensionen (FS), Stäube (DS), wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WS, SS), Emulsionen (ES), emulgierbare Konzentrate (EC) und Gelformulierungen (GF) verwendet. Diese Formulierungen können auf das Saatgut unverdünnt oder, bevorzugt, verdünnt angewendet werden. Die Anwendung kann vor der Aussaat erfolgen.

Bevorzugt werden FS Formulierungen für die Saatgutbehandlung verwendet. Üblicherweise enthalten solche Formulierungen 1 bis 800 g/l Wirkstoff, 1 bis 200 g/l Tenside, 0 bis 200 g/l Frostschutzmittel, 0 bis 400 g/l Bindemittel, 0 bis 200 g/l Farbstoffe und Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereit werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Als Adjuvants in diesem Sinne kommen insbesondere in Frage: organisch modifizierte Polysiloxane, z.B. Break Thru S 240®; Alkoholalkoxylate, z. B. Atplus 245®, Atplus MBA 1303®, Plurafac LF 300® und Lutensol ON 30®; EO-PO-Blockpolymerisate, z. B. Pluronic RPE 2035® und Genapol B®; Alkoholethoxylate, z. B. Lutensol XP 80®; und Natriumdioctylsulfosuccinat, z. B. Leophen RA®.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen (I) bzw. der sie enthaltenden Mittel mit einem oder mehreren weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden, kann in vielen Fällen das Wirkungsspektrum verbreitert oder Resistenzentwicklungen vorgebeugt werden. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

Strobilurine

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, (2-Chlor-5-[1-(3-methyl-benzyloxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, (2-Chlor-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethyl ester, 2-(ortho-(2,5-Dimethylphenyl-oxymethylen)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester;

Carbonsäureamide

- Carbonsäureanilide: Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-brom-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-trifluormethyl-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-chlor-3'-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-dichlor-4-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-dichlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-phenyl)-amid;
- Carbonsäuremorpholide: Dimethomorph, Flumorph;
- Benzoessäureamide: Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide;
- Sonstige Carbonsäureamide: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-methansulfonylamino-3-methyl-butyramid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-ethansulfonylamino-3-methyl-butyramid;

Azole

- Triazole: Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
- Imidazole: Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
- Benzimidazole: Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole;
- Sonstige: Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;

Stickstoffhaltige Heterocyclverbindungen

- Pyridine: Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridin;

- Pyrimidine: Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Mepanipyrim, Nuarimol, Pyrimethanil;
- Piperazine: Triforine;
- Pyrrole: Fludioxonil, Fenpiclonil;
- Morpholine: Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- Dicarboximide: Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- sonstige: Acibenzolar-S-methyl, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Diclomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Octhilinone, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-on, 3-(3-Brom-6-fluor-2-methyl-indol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfonsäuredimethylamid;

Carbamate und Dithiocarbamate

- Dithiocarbamate: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram;
- Carbamate: Diethofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, 3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-propion-säuremethylester, N-(1-(1-(4-cyanophenyl)ethansulfonyl)-but-2-yl) carbaminsäure-(4-fluorphenyl)ester;

Sonstige Fungizide

- Guanidine: Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
- Antibiotika: Kasugamycin, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;
- Organometallverbindungen: Fentin Salze;
- Schwefelhaltige Heterocyclenverbindungen: Isoprothiolane, Dithianon;
- Organophosphorverbindungen: Edifenphos, Fosetyl, Fosetyl-aluminium, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl, Phosphorige Säure und ihre Salze;
- Organochlorverbindungen: Thiophanate Methyl, Chlorothalonil, Dichlofluanid, To-lylfluanid, Flusulfamide, Phthalide, Hexachlorbenzene, Pencycuron, Quintozene;
- Nitrophenylderivate: Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
- Anorganische Wirkstoffe: Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferhydroxid, Kupfer-oxychlorid, basisches Kupfersulfat, Schwefel;
- Sonstige: Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenone.

Synthesebeispiele

Die in dem nachstehenden Synthesebeispiel wiedergegebene Vorschrift wurde unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Synthese von 2-Methyl-5-Trifluormethyl-6-(p-t-butylphenyl)-7-aminopyrazolopyrimidin

Eine Suspension von 0,5g (1,8 mmol) 1-(4-t-butylphenyl)-3-Trifluor-2-oxo-propan-1-nitril, 0,18 g (1,8mmol) 3-Amino-5-methyl-1,2-pyrazol und 0,07 mg (0,36mmol) p-Toluolsulfonsäure in 5 ml Mesitylen wurde 5 Std. auf 160°C am Wasserabscheider erhitzt. Danach wurde das Mesitylen abdestilliert und der Rückstand aus Dichlormethan / Wasser digeriert. Nach Trocknung und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 0,11 g der Titelverbindung in Form farbloser Kristalle zurück.

Nr.	R ²	L ¹	L ²	L ³	R ¹	phys. Daten (Fp. [°C]; ¹ H-NMR δ [ppm])
I-1	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CF ₃	242-243
I-2	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	CH ₂ [4-C(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄]	214-215
I-3	CH ₃	H	F	H	CF ₃	2,4 (s); 6,4 (s); 7,2-7,4 (m)
I-4	CH ₃	H	F	H	CH ₂ OCH ₃	2,4 (s); 3,1 (s); 4,0 (s); 6,2 (s); 6,9 (s); 7,2-7,4 (m)
I-5	CH ₃	H	Cl	H	CF ₃	2,4 (s); 6,4 (s); 7,3-7,6 (m)
I-6	H	H	F	H	CF ₃	6,7 (s); 7,2 (m); 7,4 (m); 7,5 (s); 8,3 (s)
I-7	H	H	Cl	H	CF ₃	6,7 (s); 7,3 (m); 7,5-7,7 (m); 8,3 (s)
I-8	CH ₃	F	H	H	CF ₃	2,4 (s); 6,4 (s); 6,7 (s); 7,1-7,5 (m)
I-9	CH ₃	F	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	2,35 (s); 3,7 (s); 6,1 (s); 6,8 (s); 6,9-7,5 (m)
I-10	CH ₃	H	Cl	H	CH ₂ C ₆ H ₅	2,35 (s); 3,7 (s); 6,1 (s); 6,7 (s); 6,9 (d); 7,0-7,2 (m); 7,4 (d)
I-11	CH ₃	H	F	H	CH ₂ C ₆ H ₅	2,4 (s); 3,7 (s); 6,15 (s); 6,8 (s); 6,9 (d); 7,0-7,3 (m)
I-12	CH ₃	Cl	Cl	H	CH ₂ OCH ₃	2,4 (s); 3,1 (s); 4,1 (s); 6,2 (s); 7,1 (s); 7,3 (d); 7,5, (s); 7,7 (d)

Anwendungsbeispiele

Die fungizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen ließ sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkyl-

phenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt.

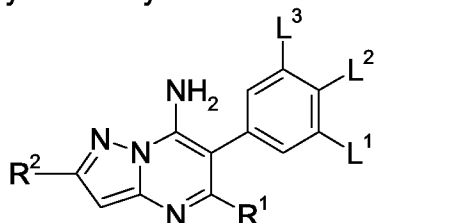
Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde wie oben beschrieben hergestellt. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe [syn. Blumeria] graminis forma specialis. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm des Wirkstoffs I-3 nur 20% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90% befallen waren.

Patentansprüche

1. 6-Phenyl-pyrazolopyrimidin-7-ylamine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹, L², L³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Mercapto, Nitro, NR^AR^B, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy und Benzylthio;

R^A, R^B Wasserstoff und C₁-C₆-Alkyl;

wobei zwei benachbarte Gruppen aus L¹, L² und L³ gemeinsam eine C₁-C₄-Alkylen, C₂-C₄-Oxyalkylen, C₁-C₃-Oxyalkylenoxy oder Butadienylgruppe darstellen können;

wobei mindestens eine Gruppe L¹, L² oder L³ ungleich Wasserstoff ist und die Gruppen L¹, L² oder L³ unsubstituiert oder durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sind:

R^a Halogen, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder NR^AR^B;

R¹ C₁-C₄-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₈-Alkoxyalkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyl, wobei der Ring unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Gruppen Halogen oder C₁-C₈-Alkyl substituiert sein kann;

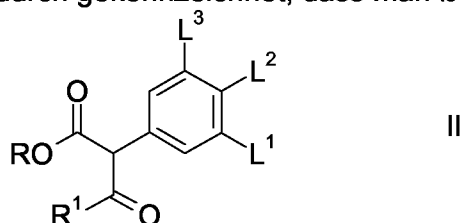
R² Wasserstoff, Halogen, Cyano, NR^AR^B, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₈-Cycloalkoxy, C₃-C₈-Cycloalkylthio, Carboxyl, Formyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₁₀-Alkenyloxycarbonyl, C₂-C₁₀-Alkynyloxy-carbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy, Benzylthio, C₁-C₆-Alkyl-S(O)_m- und fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

m 0, 1 oder 2;

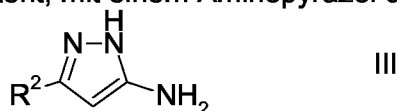
wobei die cyclischen Gruppen in L¹, L², L³, R^a und/oder R¹ unsubstituiert oder durch eine bis vier Gruppen R^b substituiert sind:

R^b Halogen, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Nitro, NR^AR^B, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy und fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, welcher unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Gruppen Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

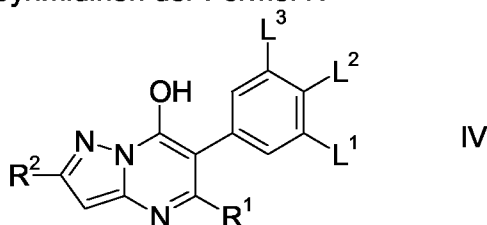
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ CF₃ oder Benzyl, welches unsubstituiert oder im Phenylteil durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bedeutet.
3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, worin R² Methyl oder Amino bedeutet.
4. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, worin L³ Wasserstoff bedeutet.
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man β-Ketoester der Formel II,



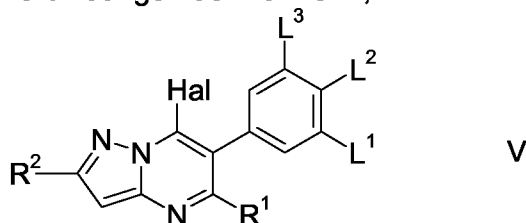
in der R für C₁-C₄-Alkyl steht, mit einem Aminopyrazol der Formel III



zu 7-Hydroxypyrazolopyrimidinen der Formel IV

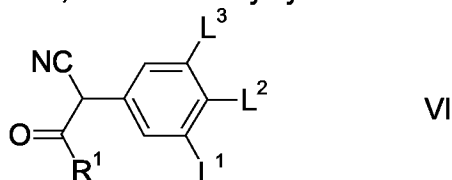


umsetzt, welche zu Verbindungen der Formel V,



in der Hal für Chlor oder Brom steht, halogeniert werden, und V mit Ammoniak umgesetzt wird.

6. Verbindungen der Formel IV und V gemäß Anspruch 5.
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Acylcyanide der Formel VI,



mit einem Aminopyrazol der Formel III gemäß Anspruch 5 umsetzt.

8. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
9. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 1 bis 1000 g pro 100 kg.
10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/064468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D487/04

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, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 16 February 1983 (1983-02-16) cited in the application the whole document -----	1-10



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

23 August 2006

Date of mailing of the international search report

01/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Nikolai, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/064468

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0071792	A	16-02-1983	AU 553663 B2	24-07-1986
			AU 8665982 A	10-02-1983
			CA 1180329 A1	01-01-1985
			CS 226748 B2	16-04-1984
			DD 202093 A5	31-08-1983
			DE 3130633 A1	17-02-1983
			DK 341682 A	02-02-1983
			GR 76193 A1	03-08-1984
			HU 188325 B	28-04-1986
			IE 53269 B1	28-09-1988
			JP 1634879 C	20-01-1992
			JP 2061955 B	21-12-1990
			JP 58043974 A	14-03-1983
			US 4567263 A	28-01-1986
			ZA 8205498 A	27-07-1983
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/064468

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D487/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 071 792 A (BASF AKTIENGESellschaft) 16. Februar 1983 (1983-02-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nikolai, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/064468

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0071792	A	16-02-1983	AU	553663 B2	24-07-1986
			AU	8665982 A	10-02-1983
			CA	1180329 A1	01-01-1985
			CS	226748 B2	16-04-1984
			DD	202093 A5	31-08-1983
			DE	3130633 A1	17-02-1983
			DK	341682 A	02-02-1983
			GR	76193 A1	03-08-1984
			HU	188325 B	28-04-1986
			IE	53269 B1	28-09-1988
			JP	1634879 C	20-01-1992
			JP	2061955 B	21-12-1990
			JP	58043974 A	14-03-1983
			US	4567263 A	28-01-1986
			ZA	8205498 A	27-07-1983
