(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
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/082379 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: A01N 37/42, 49/00, 43/16 // (A01N 37/42, 43:16, 49:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002713

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2004 (16.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 11 689.3 17. März 2003 (17.03.2003) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **RADEMACHER, Wilhelm** [DE/DE]; Austr. 1, 67117 Limburgerhof (DE). **KOBER, Reiner** [DE/DE]; Im Schlittweg 20, 67136 Fussgönheim (DE). **SCHMITZ-EIBERGER, Michaela** [DE/DE]; Klippe 17, 53332 Bornheim (DE). **NOGA, Georg** [DE/DE]; Hellergasse 59, 53359 Rheinbach (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER (GbR)**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, 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).

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:** USE OF ACYLCYCLOHEXANEDIONE DERIVATIVES FOR IMPROVING THE TOLERANCE OF PLANTS TO COLD AND/OR FROST

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON ACYLCYCLOHEXANDION-DERIVATEN ZUR VERBESSERUNG DER TOLERANZ VON PFLANZEN GEGENÜBER KÄLTE UND/ODER FROST

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of acylcyclohexanedione derivatives for improving the tolerance of plants to cold and/or frost.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Acylcyclo hexandion-Derivaten zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber Kälte und/oder Frost.

WO 2004/082379 A1

Verwendung von Acylcyclohexandion-Derivaten zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber Kälte und/oder Frost

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Acylcyclohexandion-Derivaten zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber Kälte und/oder Frost.

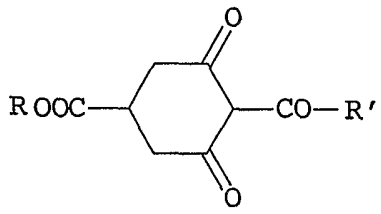
Die Temperatur ist einer der Hauptfaktoren, die das Wachstum und Gedeihen von Pflanzen beeinflussen. Kälte (Temperaturen bis zu 0 °C) und Frost (Temperaturen unter 0 °C) können das Keimen und Wachsen von Pflanzen verlangsamen und haben einen wesentlichen Einfluss auf ihre Entwicklung sowie auf die Quantität und Qualität ihrer Produkte. Kulturpflanzen, wie Mais, Zuckerrübe, Reis, Soja, Kartoffel, Tomate, Paprika, Melone, Gurke, Bohne, Erbse, Banane und Zitrusarten, werden bereits bei Temperaturen unter 5 °C geschädigt bzw. deutlich in ihrer Entwicklung zurückgeworfen. Temperaturen geringfügig unter 0 °C führen bei diesen Pflanzenarten bereits zu einem teilweise oder vollständigen Absterben. Spätfröste um die Blütezeit führen beispielsweise bei Kern- und Steinobstarten, wie Apfel, Birne, Quitte, Pfirsich, Nektarine, Aprikose, Pflaume, Zwetschge, Mandel oder Kirsche, immer wieder zu erheblichen Ertragsausfällen. Kälte- oder frostgeschädigte Pflanzen weisen Absterbeerscheinungen z.B. an Blättern, Blüten und Knospen auf. Frostgeschädigte Blüten entwickeln, wenn überhaupt, deformierte oder mit Schalenfehlern behaftete Früchte, die nicht oder nur schwer vermarktet werden können. Schwerwiegende Kälte- und Frostschäden gehen mit dem Absterben der gesamten Pflanze einher.

Kälte- und Frostschäden sind daher ein großer Verlustfaktor für den Agrarbereich. Die bisherigen Möglichkeiten zur Vermeidung von Kälte- und Frostschäden sind wegen ihrer hohen Aufwendungen oder wegen ihrer häufig nicht reproduzierbaren Resultate eher unbefriedigend. Zu nennen sind hier die Züchtung von kälte- und frostresistenten Pflanzensorten, das Vorziehen kälteempfindlicher Pflanzen im Gewächshaus, die anschließend zu einem möglichst späten Zeitpunkt ins Freiland ausgesetzt werden, Kultivation unter Folie, Luftumwälzung im Bestand, Einblasen von Warmluft, Aufstellen von Öfen im Bestand und Frostschutzberegnung.

Die DE 4437945 beschreibt Vitamin E enthaltende Pflanzenstärkungsmittel, die die pflanzenschädigende Wirkung von phytotoxischen Agrochemikalien und anderer abiotischer Stressoren verringern sollen. Diese Mittel können außerdem Frostschutzmittel, wie Glycerin, enthalten. Eine Kälte- oder Frostschäden verhindernde Wirkung des gegebenenfalls enthaltenen Frostschutzmittels wird nicht beschrieben.

J. Lalk und K. Dörffling beschreibe in Physiol. Plant. 63, 287-292 (1985), dass Abscisinsäure die Frostresistenz gegen Kälte in abgehärtetem Winterweizen verbessern kann.

Die EP-A 123 001 beschreibt die Verwendung von Acylcyclohexandionverbindungen der allgemeinen Formel



worin

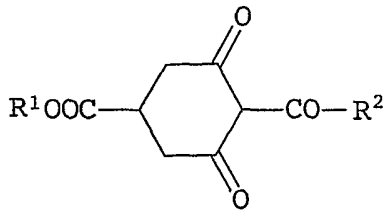
R für Wasserstoff, Alkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht und

R' für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Phenethyl, Phenoxymethyl, 2-Thienylmethyl, Alkoxymethyl oder Alkylthiomethyl steht,

oder Salzen davon als Wachstumsregulatoren. Außerdem sollen diese Verbindungen angeblich neben einer Reihe anderer vorteilhafter Wirkungen die Kälteresistenz von Reissetzlingen verbessern. Eine Verbesserung der Kälteresistenz wird jedoch an keiner Stelle belegt. Auch geht aus dieser Schrift nicht hervor, in welchem Temperaturbereich die Kälteresistenz-verbessernde Wirkung auftreten soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Mittel bereitzustellen, mit welchem die Toleranz von Pflanzen gegenüber Kälte und/oder Frost verbessert werden kann.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Verbindungen der Formel I



(I)

worin

R^1 für H oder C_1-C_{10}-Alkyl steht und

R^2 für C_1-C_{10}-Alkyl oder C_3-C_{10}-Cycloalkyl steht

oder Salzen davon zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen.

Unter niedrigen Temperaturen versteht man in der Pflanzenproduktion Kälte und Frost, d. h. Temperaturen von ≤ 15 °C, bevorzugt im Bereich von 15 °C bis -15 °C, besonders bevorzugt von 10 °C bis -10 °C und insbesondere von 10 °C bis -5 °C.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen I zur Verbesserung die Toleranz von Pflanzen gegenüber einem Temperaturbereich von -15 bis 15 °C, besonders bevorzugt von -10 bis 10 °C, und insbesondere von -5 bis 10 °C, eingesetzt. Bei kälteempfindlichen Pflanzen werden Verbindungen der Formel I insbesondere zur Verbesserung der Toleranz der Pflanzen gegenüber Kälte eingesetzt. Hierunter versteht man in der Regel eine Toleranz gegenüber Temperaturen im Bereich von 0 bis 15 °C, insbesondere von 0 bis 10 °C. Bei frostempfindlichen Pflanzen - das sind neben den vorstehend genannten kälteempfindlichen Pflanzen beispielsweise Kern- und Steinobstarten in der Blühphase sowie Zitrusarten und andere Pflanzen, die zwar kälte-, jedoch nicht frostresistent sind - eignen sich die Verbindungen der Formel I insbesondere auch zur Verbesserung der Toleranz der Pflanzen gegenüber Temperaturen im Bereich von -15 °C bis 0 °C, besonders bevorzugt von -10 °C bis 0 °C, und insbesondere von -5 °C bis 0 °C.

Unter Toleranz versteht man insbesondere die Verringerung oder Verhinderung von Kälte- und/oder Frostschäden bei Pflanzen.

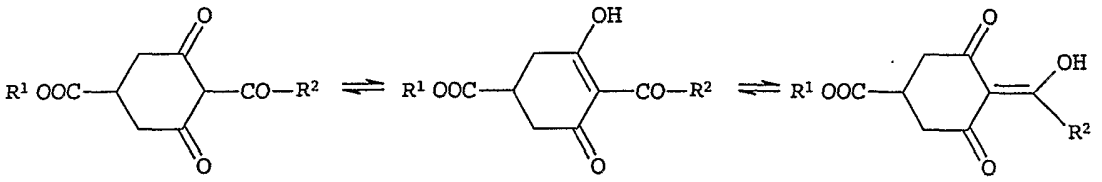
Besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel I zur Verringerung oder Verhinderung von Kälteschäden in kälteempfindlichen Kulturpflanzen, wie Mais, Reis, Soja, Zuckerrübe, Aubergine, Tomate, Paprika, Kartoffel, Melone, Gurke, Bohne, Erbse, Banane und Zitrusarten verwendet.

Außerdem werden die Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt zur Verringerung oder Verhinderung von Frostschäden in den genannten kälteempfindlichen Kulturpflanzen, des weiteren bei Kern- und Steinobst sowie bei allen Zitrusarten erfindungsgemäß verwendet. Bei den Kern- und Steinobstarten werden diese Verbindungen besonders bevorzugt zur Verhinderung von Frostschäden an den Knospen, Blüten, Blättern und jungen Früchten dieser Pflanzen verwendet. Bei den Kern- und Steinobstarten handelt es sich beispielsweise um Apfel, Birne, Quitte, Pfirsich, Aprikose, Nektarine, Kirsche, Pflaume, Zwetschge oder Mandel und vorzugsweise um Apfel. Bei den Zitrusarten handelt es sich beispielsweise um Zitrone, Orange, Grapefruit, Clementine oder Mandarine.

Insbesondere werden die Verbindungen der Formel I zur Verringerung oder Verhinderung von Frostschäden bei Kern- und Steinobstarten und insbesondere bei Apfel verwendet.

Acylcyclohexandionverbindungen der Formel I sind aus der EP-A 0 123 001 und aus der EP-A 126 713 bekannt.

Die Verbindungen der Formel I können sowohl in der Trionform (Triketo-Form) I.a als auch in den tautomeren Keto-Enol-Formen I.b bzw. I.c vorliegen:



I.a I.b I.c

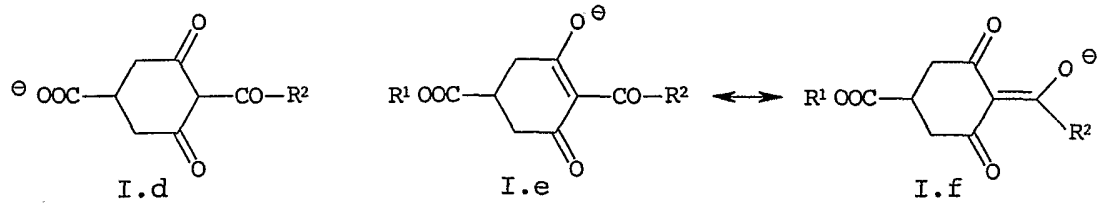
In den Verbindungen der Formel I steht R^1 vorzugsweise für H oder C_1-C_4-Alkyl.

R^2 steht vorzugsweise für C_1-C_4-Alkyl oder C_3-C_6-Cycloalkyl und insbesondere für Ethyl oder Cyclopropyl.

In der Definition der Reste R^1 und R^2 steht C_1-C_{10}-Alkyl für einen linearen oder verzweigten Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl oder Decyl. C_1-C_4-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl. Vorzugsweise ist der Alkylrest linear.

In der Definition von R^2 steht C_3-C_{10}-Cycloalkyl beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Decalin. C_3-C_6-Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Bei den Salzen der Acylcyclohexandionverbindungen I mit $R^1 \neq H$ handelt es sich um die Salze von Monoanionen, während es sich im Falle von $R^1 = H$ sowohl um die Salze der Mono- als auch der Dianionen dieser Verbindungen handeln kann. Die Monoanionen können sowohl als Carboxylatanionen I.d als auch als Enolatanionen I.e bzw. I.f vorliegen:



I.d I.e I.f

Im Dianion liegen entsprechend die Carboxylat- und die Enolat-Gruppen nebeneinander vor.

Bevorzugte Kationen in den Salzen der Verbindungen der Formel I sind die Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise des Lithiums, Natriums und Kaliums, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise des Calciums und Magnesiums, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise des Mangans, Kupfers, Zinks und Eisens, weiterhin Ammonium (NH_4^+) und substituiertes Ammonium, worin ein bis vier Wasserstoffatome durch C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy-C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-Alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Hydroxy-C_1-C_4-alkoxy-C_1-C_4-alkyl, Phenyl oder Benzyl ersetzt sind, vorzugsweise Ammonium, Methylammonium, Isopropylammonium, Dimethylammonium, Diisopropylammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 2-(2-Hydroxyeth-1-oxy)eth-1-ylammonium, Di(2-hydroxyeth-1-yl)ammonium, Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4-alkyl)sulfonium wie Trimethylsulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C_1-C_4-alkyl)sulfoxonium. Bevorzugte Kationen sind außerdem Chlormequat [(2-Chlorethyl)trimethylammonium], Mepiquat (N,N-Dimethylpiperidinium) und N,N-Dimethylmorpholinium. Besonders bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallkationen, die Erdalkalimetallkationen und das Ammoniumkation (NH_4^+). Insbesondere handelt es sich um das Calciumsalz.

Besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendete Verbindungen sind Prohexadion ($R^1 = H$, R^2 = Ethyl), Prohexadion-Calcium (Calcium-Salz von Prohexadion), Trinexapac ($R^1 = H$, R^2 = Cyclopropyl) und

Trinexapac-Ethyl (R^1 = Ethyl, R^2 = Cyclopropyl). Speziell verwendet man Prohexadion, insbesondere Prohexadion-Calcium.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich die Bezeichnung "Verbindungen der Formel I" sowohl auf die neutralen Verbindungen I als auch auf deren Salze.

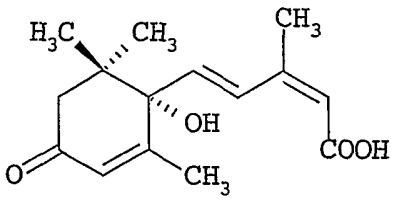
Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Aufwandmenge von 25 bis 1000 g/ha, besonders bevorzugt von 50 bis 500 g/ha und insbesondere von 50 bis 250 g/ha eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen der Formel I in Kombination mit Vitamin E bzw. einem Derivat davon und/oder mit Abscisinsäure und/oder mit einem üblichen Frostschutzmittel als Hilfsmittel erfindungsgemäß verwendet.

Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der Formel I zu Vitamin E bzw. dessen Derivate beträgt vorzugsweise 1:1 bis 1:20, besonders bevorzugt 1:5 bis 1:20 und insbesondere 1:5 bis 1:15. Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der Formel I zur Abscisinsäure beträgt vorzugsweise 1:0,05 bis 1:1, besonders bevorzugt 1:0,05 bis 1:0,5 und insbesondere 1:0,1 bis 1:0,3. Das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der Formel I zum Frostschutzmittel beträgt vorzugsweise 1:10 bis 1:1000, besonders bevorzugt 1:10 bis 1:500 und insbesondere 1:10 bis 1:100.

Unter Vitamin E versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Verbindungen der Vitamin E-Gruppe, z.B. die α- bis η-Tocopherole und die Tocotrienole sowie deren Isomere, Salze und Ester, wobei es unerheblich ist, ob diese Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs sind. Besonders bevorzugt verwendet man das natürlich vorkommende α-Tocopherol (RRR-α-Tocopherol) oder ein Ester davon mit einer C_1-C_4-Carbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure. Insbesondere verwendet man das α-Tocopherol-Acetat.

Abscisinsäure ist (S)(+)-5-(1-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-4-oxo-2-cyclohexenyl)-3-methyl-cis/trans-2,4-pentadiensäure der Formel



Für die Behandlung von Pflanzen geeignete Frostschutzmittel (Cryo Protectants) umfassen Alkohole, wie Propanol und Butanol, Polyole, wie Glykol oder Glycerin, (Poly)Etherpolyole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis zu 500. Ein bevorzugt verwendetes Frostschutzmittel ist Glycerin.

Die Verbindungen der Formel I bzw. ihre Kombination mit den oben genannten Hilfsstoffen werden typischerweise als Formulierungen eingesetzt, wie sie im Bereich des Pflanzenschutzes üblich sind.

Sie können beispielsweise in Form von konzentrierten Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen mit Wasser verdünnt werden und durch Versprühen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach der Pflanzensorte bzw. dem Pflanzenteil, auf den appliziert werden soll; sie sollten in jedem Fall eine möglichst feine Verteilung der Wirk- und Hilfsstoffe erlauben.

Die Formulierungen können neben den Verbindungen der Formel I gegebenenfalls als Kombination mit Vitamin E und/oder Abscisinsäure und/oder dem Frostschutzmittel für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln übliche Formulierungshilfsstoffe, z. B. inerte Hilfsstoffe und/oder oberflächenaktive Substanzen, wie Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel und dergleichen, enthalten.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen, Methylcellulose oder Siloxane in Betracht. Geeignete Siloxane sind beipsielsweise Polyetherpolymethylsiloxan-Copolymere, die auch als "Spreader" oder "Penetratoren" bezeichnet werden.

Als inerte Formulierungshilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:
Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie

Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

Wässrige Anwendungsformen der Verbindungen I bzw. ihre Kombination mit Vitamin E und/oder Abscisinsäure und/oder dem Frostschutzmittel können aus Lagerformulierungen, wie Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten, durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Verbindungen der Formel I bzw. ihre oben genannte Kombination mit Vitamin E und/oder Abscisinsäure und/oder dem Frostschutzmittel als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst und mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es versteht sich von selbst, dass die Anwendungsformen die in den Lagerformulierungen verwendeten Hilfsstoffe enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man die Verbindungen der Formel I bzw. deren oben genannte Kombination in Form einer wässrigen Spritzbrühe. Diese enthält die Verbindungen der Formel I in einer Menge von vorzugsweise 50 bis 200 ppm. Wenn die oben genannte Kombination als Spritzbrühe verwendet wird, so enthält diese Vitamin E in einer Menge von vorzugsweise 50 bis 4000 ppm, besonders bevorzugt von 500 bis 3500 ppm und insbesondere von 1000 bis 3000 ppm; Abscisinsäure in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 200 ppm, besonders bevorzugt von 2,5 bis 100 ppm und insbesondere von 5 bis 15 ppm und das Frostschutzmittel in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 50000 ppm, besonders bevorzugt von 500 bis 20000 ppm und insbesondere von 500 bis 10000 ppm.

Die Komponenten Acylcyclohexandion I, Vitamin E und/oder Abscisinsäure und/oder das Frostschutzmittel können im Gemisch oder getrennt auf die Pflanze bzw. auf die Pflanzenteile appliziert werden, wobei im letzeren Fall die Applikation der einzelnen Komponenten in einem möglichst kurzen zeitlichen Abstand erfolgen sollte.

Die erfindungsgemäß verwendeten Acylcyclohexandione I sind für eine Applikation bei allen der vorstehend genannten Pflanzen, aber auch bei davon verschiedenen Pflanzenarten anwendbar. Sie können in Abhängigkeit vom Pflanzenteil, auf den appliziert werden soll, mit an sich bekannten und in der landwirtschaftlichen

Praxis üblichen Geräten appliziert werden, wobei die Applikation in Form einer wässrigen Spritzlösung oder Spritzbrühe bevorzugt ist.

Die Applikation erfolgt vorzugsweise durch Spritzen bis zur Tropfnässe. Dabei wird entweder auf den gesamten oberirdischen Pflanzenteil oder aber nur auf einzelne Pflanzenteile, wie Blüten, Blätter oder Früchte, appliziert. Die Wahl der einzelnen Pflanzenteile, auf die appliziert werden soll, hängt von der Art der Pflanze und ihrem Entwicklungsstadium ab. Bevorzugt wird auf die Keimlinge, Sämlinge, Knospen und Blüten in verschiedenen Stadien der Entwicklung und jungen Früchte appliziert.

Die Applikation erfolgt vorzugsweise vor einer Kälte- oder Frostperiode. Vorzugsweise erfolgt sie wenigstens 12 Stunden, besonders bevorzugt wenigstens 24 Stunden und insbesondere 36 Stunden bis 20 Tage vor dem zu erwartenden Kälte- oder Frosteinbruch.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen, vorzugsweise zur Verringerung oder Verhinderung von Kälte- und Frostschäden bei Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Zusammensetzung, enthaltend Verbindungen der Formel I, auf Pflanzen oder Pflanzenteile aufbringt.

Die vorstehend gemachten Ausführungen bezüglich der Verbindungen der Formel I, weiterer Komponenten, der wässrigen Zusammensetzung sowie der Applikation gelten hier entsprechend.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Acylcyclohexandione I wird die Toleranz von Pflanzen gegenüber Kälte und Frost deutlich erhöht. Insbesondere werden durch die erfindungsgemäße Verwendung Kälte- und Frostschäden an Pflanzen verhindert oder zumindest verringert. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung von Acylcyclohexandionen I, speziell von Prohexadion-Calcium, ist ihre Wirkung gegen Feuerbrand. Entsprechend sind erfindungsgemäß behandelte Pflanzen nicht nur resistenter gegenüber niedrigen Temperaturen, sondern sind zusätzlich gegen diese Blüteninfektion geschützt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele

1. Verringerung/Verhinderung von Frostschäden an Apfelblüten

Zur Untersuchung der Wirkung von erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen I wurden bei verschiedenen Apfelsorten Blütenknospen oder Blüten in unterschiedlichen Stadien zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Prohexadion-Calcium in Form des handelsüblichen Präparats Regalis® von der BASF AG in Form eines 10%igen Granulats mit 250 ppm Wirkstoff oder mit einem Gemisch aus Vitamin E und Glycerin tropfnass besprüht (siehe Behandlungen a) bis d)) und während der Vollblüte einem natürlichen oder simulierten Frostereignis unterworfen. Anschließend wurden die behandelten Blütenzweige gemeinsam mit unbehandelten Kontrollblütenzweigen, die dem gleichem Frostereignis unterworfen worden waren, für 2 bis 4 Tage in ein Gewächshaus mit Temperaturen im Bereich von 15 bis 25 °C überführt und die Blütenschäden bewertet.

1.1 Simuliertes Frostereignis

1.1.1

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (R. Cox) wurden wie unter a.1), b.1), c.1) oder d.1) aufgeführt behandelt und anschließend einem simulierten Frostereignis unterworfen.

Behandlung:

a.1) Apfelknospen neun Tage vor dem simulierten Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

b.1) Apfelblüten (Vollblüte) ein Tag vor dem simulierten Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zu Tropfnässe besprüht.

c.1) Apfelblüten (Vollblüte) ein Tag vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm) und Glycerin (50000 ppm) bis zur Tropfnässe besprüht.

d.1) Apfelblüten (Vollblüte) ein Tag vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm), Glycerin (50000 ppm) und Break Thru (1000 ppm; Siloxan-Spreader der Fa. Goldschmidt AG, Essen) bis zur Tropfnässe besprüht.

Neun Tage (a.1)) bzw. ein Tag (b.1)-d.1)) nach der Behandlung wurden die behandelten Blütenzweige sowie unbehandelte Kontrollzweige geschnitten und einem simulierten Frostereignis unterwor-

fen. Der Temperaturverlauf des simulierten Frostereignisses war wie folgt:

- Abkühlung von 12 °C auf 4 °C innerhalb 30 Minuten
- eine Stunde bei 4 °C
- Abkühlung von 4 °C auf 2 °C innerhalb 15 Minuten
- 75 Minuten bei 2 °C
- Abkühlung von 2 °C auf -3 °C innerhalb 30 Minuten
- 150 Minuten bei -3 °C

Zwei Tage nach dem Frostereignis wurden die Blütenschäden durch Untersuchung der einzelnen Blüten bewertet. Bei der Auswertung befanden sich die Blüten im Blütenstadium BBCH 54-56 (BBCH = Biologisches Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Bundessortenamt und Chemische Industrie). Als geschädigt (abgetötet) gelten Blüten mit bräunlich gefärbten Fruchtknoten. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt. Die Werte, die den Anteil an geschädigten Blüten [%] wiedergeben, entsprechen dem Mittelwert ± der Standardabweichung. Ein statisch signifikanter Unterschied (5% Grenzdifferenz) zwischen den Mittelwerten der verschiedenen Messreihen wird durch verschiedene Buchstaben gekennzeichnet.

Tabelle 1

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	29,6 ± 2,6	a
a.1)	15,6 ± 2,5	b
b.1)	23.1 ± 2,4	ab
c.1)	25,1 ± 3,3	a
d.1)	21.9 ± 2,5	ab

Wie Tabelle 1 zeigt, weisen signifikant weniger Apfelblüten, die neun Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt worden waren, Blütenschäden auf als unbehandelte Blüten.

1.1.2

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (R. Cox) wurden analog zu Beispiel 1.1.1 behandelt, wobei die Verweildauer bei -3 °C in der Frostkammer jedoch 210 Minuten betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	34,6 ± 2.6	a
a.1)	6,0 ± 1,2	d
b.1)	33.3 ± 2.6	a
c.1)	24,3 ± 2,1	b
d.1)	15,6 ± 2,1	c

Wie Tabelle 2 zeigt, weisen signifikant weniger Blüten, die neun Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt worden waren, Blütenschäden auf als solche, die gar nicht oder nur zwei Tage vor dem Frostereignis behandelt worden waren.

1.1.3

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Jonagold) wurden analog zu Beispiel 1.1.1 behandelt. Die Verweilzeit in der Frostkammer bei -3 °C betrug 150 Minuten. Bei der Auswertung waren die Blüten im Blütenstadium BBCH 56 - 57. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	71,9 ± 2,7	a
a.1)	54,4 ± 3,2	b
b.1)	69,0 ± 2,9	a
c.1)	74,7 ± 2,7	a
d.1)	56,1 ± 3,0	b

Wie Tabelle 3 zeigt, weisen signifikant weniger Blüten, die neun Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt wor-

den waren, Blütenschäden auf als solche, die gar nicht oder nur zwei Tage vor dem Frostereignis behandelt worden waren.

1.1.4

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Jonagold) wurden analog zu Beispiel 1.1.3 behandelt, wobei die Verweilzeit in der Frostkammer bei -3 °C 210 Minuten betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	77,4 ± 2,2	a
a.1)	43,8 ± 4,2	c
b.1)	66,0 ± 2,7	b
c.1)	49,3 ± 2,7	c
d.1)	67,2 ± 2,7	b

Wie Tabelle 4 zeigt, weisen insbesondere Blüten, die neun Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt worden waren, aber auch diejenigen, die 2 Tage vor dem Frostereignis behandelt worden waren, signifikant weniger Schäden auf.

1.1.5

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Gala) wurden wie unter a.2), b.2), c.2) oder d.2) aufgeführt behandelt und anschließend einem simulierten Frostereignis unterworfen.

Behandlung:

a.2) Apfelknospen elf Tage vor dem simulierten Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

b.2) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem simulierten Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

c.2) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm) und Glycerin (50000 ppm) bis zur Tropfnässe besprüht.

d.2) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm), Glycerin (50000 ppm) und Break Thru (1000 ppm; Siloxan-Spreader der Fa. Goldschmidt AG, Essen) bis zur Tropfnässe besprüht.

11 Tage (a.2)) bzw. zwei Tage (b.2)-d.2)) nach der Behandlung wurden die behandelten Blütenzweige sowie unbehandelte Kontrollzweige geschnitten und einem simulierten Frostereignis unterworfen. Der Temperaturverlauf des simulierten Frostereignisses entsprach dabei demjenigen in Beispiel 1.1.1. Vier Tage nach dem Frostereignis wurden die Blütenschäden durch Untersuchung der einzelnen Blüten bewertet. Die Blüten waren bei der Auswertung im Blütenstadium BBCH 57 - 59. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	8,0 ± 1,9	b
a.2)	5,2 ± 1,8	b
b.2)	8,8 ± 2,5	b
c.2)	3,8 ± 1,7	b
d.2)	23,9 ± 3,2	a

Wie Tabelle 5 zeigt, führt eine Behandlung mit Prohexadion-Calcium 11 Tage vor dem Frostereignis tendenziell zu weniger Schäden.

1.1.6

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Boskoop) wurden analog zu Beispiel 1.1.5 behandelt. Bei der Auswertung befanden sich die Blüten im Blütenstadium BBCH 59 - 61. Die Verweildauer bei -3 °C betrug 150 Minuten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	69,4 ± 4,4	b

a.2)	33,6 ± 4,1	c
b.2)	36,8 ± 4,2	c
c.2)	61,8 ± 4,2	b
d.2)	82,5 ± 3,9	a

Wie Tabelle 6 zeigt, weisen signifikant weniger Blüten, die vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt worden waren, Blütenschäden auf als solche, die gar nicht oder mit Vitamin E/ Glycerin behandelt worden waren.

1.2 Natürliches Frostereignis

1.2.1

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (R. Cox) wurden wie unter a.3), b.3), c.3) oder d.3) aufgeführt behandelt und anschließend einem natürlichen Frostereignis unterworfen.

Behandlung:

a.3) Apfelknospen zehn Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

b.3) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

c.3) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm) und Glycerin (50000) bis zur Tropfnässe besprüht.

d.3) Apfelblüten (Vollblüte) zwei Tage vor dem Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm), Glycerin (50000 ppm) und Break Thru (1000 ppm; Siloxan-Spreader der Fa. Goldschmidt AG, Essen) bis zur Tropfnässe besprüht.

Die Frostdauer betrug 5 Tage. Die tiefste Temperatur wurde am zweiten Tag des Frostereignisses erreicht und betrug -4 °C. Ein Tag nach dem Frostereignis wurden die behandelten Blütenzweige sowie unbehandelte Kontrollzweige geschnitten. Ein Tag nach dem Schneiden wurden die Blütenschäden durch Untersuchung der einzelnen Blüten bewertet. Die Blüten waren bei der Auswertung im Blütenstadium BBCH 56 - 57. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	100 ± 0	a
a.3)	88,3 ± 1,3	b
b.3)	76,6 ± 1,7	c
c.3)	89,2 ± 1,2	b
d.3)	90,8 ± 1,3	b

Wie Tabelle 7 zeigt, führen alle Behandlungen, insbesondere aber diejenigen mit Prohexadion-Calcium, zu geringeren Blütenschäden.

1.2.2

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Jonagold) wurden analog zu Beispiel 1.2.1 behandelt und dem gleichen Frostereignis ausgesetzt. Bei der Auswertung waren die Blüten im Blütenstadium BBCH 57 - 59. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	74,5 ± 2,2	a
a.3)	67,5 ± 2,3	b
b.3)	67,7 ± 2,6	b
c.3)	65,1 ± 2,1	b
d.3)	64,2 ± 2,5	b

Wie Tabelle 8 zeigt, führen alle Behanldungen zu verringerten Blütenschäden.

1.2.3

Apfelzweige mit Blütenknospen oder Blüten (Boskoop) wurden wie unter a.4), b.4), c.4) oder d.4) aufgeführt behandelt und anschließend einem natürlichen Frostereignis unterworfen.

Behandlung:

a.4) Apfelknospen dreizehn Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

b.4) Apfelblüten (Vollblüte) fünf Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

c.4) Apfelblüten (Vollblüte) fünf Tage vor dem Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm) und Glycerin (50000) bis zur Tropfnässe besprüht.

d.4) Apfelblüten (Vollblüte) fünf Tage vor dem Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm), Glycerin (50000 ppm) und Break Thru (1000 ppm; Siloxan-Spreader der Fa. Goldschmidt AG, Essen) bis zur Tropfnässe besprüht.

Die Frostdauer betrug einen Tag. Die tiefste Temperatur betrug -1,2 °C. Zwei Tage nach dem Frostereignis wurden die behandelten Blütenzweige sowie unbehandelte Kontrollzweige geschnitten und ein Tag nach dem Schneiden wurden die Blütenschäden durch Untersuchung der einzelnen Blüten bewertet. Bei der Auswertung befanden sich die Blüten im Blütenstadium BBCH 57 - 61. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Behandlung	Anteil geschädigter Blüten [%]	Signifikanz
Kontrolle (unbehandelt)	94,0 ± 2,4	ab
a.4)	84,3 ± 3,3	bc
b.4)	74,7 ± 3,0	d
c.4)	95,6 ± 2,5	a
d.4)	75,5 ± 4,1	c

Wie Tabelle 9 zeigt, weisen signifikant weniger Blüten, die 5 Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium behandelt worden waren, Blütenschäden auf als solche, die gar nicht, 13 Tage vor dem Frostereignis mit Prohexadion-Calcium oder 5 Tage vor dem Frostereignis mit Vitamin E/Glycerin behandelt worden waren.

2. Stabilisierung der photochemischen Effizienz des Elektronentransports bei Apfelsämlingen

In Blättern und anderen grünen Pflanzengeweben ist eine intakte Photosynthese von maßgeblicher Bedeutung für die Frostresistenz und die Intensität nachfolgender Regenerationsprozesse. Zur Untersuchung der Wirkung von erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen I wurde die photosynthetische Leistungsfähigkeit von behandelten (a.5) bis e.5)) und unbehandelten Apfelsämlingen, die einem simulierten Frostereignis unterworfen worden waren, bestimmt.

Für die Versuche wurden Apfelsämlinge verwendet, die aus Samen von Golden-Delicious-Äpfeln nach kalter Stratifikation unter Klimakammerbedingungen gezogen wurden (Temperatur ca. 20 °C; relative Luftfeuchtigkeit ca. 70 °C; Tag:Nacht = 10,5:13,5 Stunden; Lichtintensität ca. 200 µmol m^{-2} s^{-1}) und zum Zeitpunkt der Behandlung drei bis vier vollausgebildete Blätter besaß. Je 10 Pflanzen pro Versuchsglied wurden wie folgt behandelt:

a.5) 21 Tage vor dem simulierten Frostereignis mit 50 ppm Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

b.5) 8 Tage vor dem simulierten Frostereignis mit 50 ppm Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

c.5) 2 Tage vor dem simulierten Frostereignis mit 50 ppm Prohexadion-Calcium bis zur Tropfnässe besprüht.

d.5) 2 Tage vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm) und Glycerin (50000 ppm) bis zur Tropfnässe besprüht.

e.5) 2 Tage vor dem simulierten Frostereignis mit einem Gemisch aus Vitamin E (2500 ppm), Glycerin (50000 ppm) und Break Thru (1000 ppm; Siloxan-Spreader der Fa. Goldschmidt AG, Essen) bis zur Tropfnässe besprüht.

Für das simulierte Frostereignis wurden die Pflanzen folgendem Kälteprogramm unterworfen:

- Entnahme aus der Klimakammer (20 °C)
- Überführung in die Kühlzelle; randomisiertes Aufstellen in ca. 40 cm Höhe; ca. 6 Stunden bei 12 °C
- 2 Stunden bei 4 °C
- 1,5 Stunden bei 2 °C

- 1 Stunde bei 0 °C

- 3,5 Stunden bei -3 °C

- Klimakammer (20 °C)

Anschließend wurde die photosynthetische Leistungsfähigkeit der gestressten Apfelsämlinge mit Hilfe eines Pulsamplituden-Modulations-Fluorometers (PAM 2000, Firma Heinz Walz GmbH, Effeltrich) bestimmt. Der hierbei ermittelte Quotient F_v/F_m beschreibt, wie viel der vom Photosyntheseapparat der Pflanzen eingefangenen Lichtenergie für die Bildung von Assimilaten genutzt werden kann. F_v steht dabei für die variable Fluoreszenz, die der Differenz zwischen F_0 (Grundfluoreszenz, die bei der Bestrahlung eines dunkeladaptierten Blatts mit Fluoreszenz-anregendem Licht gemessen wird) und F_m (maximale Fluoreszenz eines dunkeladaptierten Blattes) entspricht ($F_v/F_m = (F_m-F_0)/F_m$). In Tabelle 10 sind die 24 Stunden nach dem Frostereignis erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 10

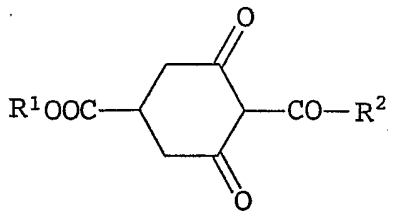
Behandlung	F_v/F_m
Kontrolle ohne Frost	0,801
Kontrolle mit Frost	0,755
a.5)	0,812
b.5)	0,809
c.5)	0,804
d.5)	0,765
e.5)	0,804

Wie Tabelle 10 zeigt, haben insbesondere die mit Prohexadion-Calcium behandelten Apfelsämlinge das Frostereignis praktisch unbeschadet überstanden, während die dem simulierten Frostereignis ausgesetzten unbehandelten Pflanzen deutlich in ihrer Photosyntheseleistung eingeschränkt sind.

Diese Ergebnisse zeigen auch, dass nicht nur Blüten, sondern auch vegetatives Gewebe von Kulturpflanzen durch Prohexadion-Calcium vor den Auswirkungen niedriger Temperaturen geschützt wird.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



(I)

worin

R^1 für H oder C_1-C_{10}-Alkyl steht und

R^2 für C_1-C_{10}-Alkyl oder C_3-C_{10}-Cycloalkyl steht,

oder Salzen davon zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, zur Verringerung oder Verhinderung von Kälteschäden bei Mais, Reis, Soja, Zuckerrübe, Kartoffel, Tomate, Paprika, Aubergine, Melone, Gurke, Bohne, Erbse und Banane.

3. Verwendung nach Anspruch 1, zur Verringerung oder Verhinderung von Frostschäden bei Kern- und Steinobst, Zitruspflanzen, Mais, Reis, Soja, Zuckerrübe, Kartoffel, Tomate, Paprika, Aubergine, Melone, Gurke, Bohne, Erbse und Banane.

4. Verwendung nach Anspruch 3, zur Verringerung oder Verhinderung von Frostschäden an Blüten, jungen Früchten und Sämlingen.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Übergangsmetall-, Ammonium-, substituierten Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium- oder Sulfoxoniumsalze von Verbindungen der Formel I mit R^1 = H einsetzt.

6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei es sich um das Calciumsalz handelt.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei R^2 für Ethyl steht.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^1 für Ethyl und R2 für Cyclopropyl steht.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in Kombination mit Vitamin E und/oder Abscisinsäure und/oder üblichen Frostschutzmitteln.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem Frostschutzmittel um Glycerin handelt.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die Verbindungen der Formel I und Vitamin E in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:20 eingesetzt werden.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Verbindungen der Formel I und die Abscisinsäure in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,05 bis 1:1 eingesetzt werden.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Verbindungen der Formel I und die üblichen Frostschutzmittel in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 1:500 eingesetzt werden.

14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Verbindungen der Formel I und/oder ihre Salze in Form einer wässrigen Spritzbrühe einsetzt, worin die Verbindungen der Formel I und/oder ihre Salze in einer Menge von 5 bis 1000 ppm enthalten sind.

15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aufwandmenge der Verbindungen der Formel I im Bereich von 25 bis 1000 g/ha liegt.

16. Verfahren zur Verbesserung der Toleranz von Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel I, auf Pflanzen oder Pflanzenteile aufbringt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N37/42 A01N49/00 A01N43/16 //(A01N37/42,A01N43:16, A01N49:00)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 123 001 A (IHARA CHEMICAL IND CO ;KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO (JP)) 31 October 1984 (1984-10-31) cited in the application	1-7, 14-16
Y	page 2, line 9 -page 3, line 4 page 8, line 6 - line 19 page 27, line 19 page 28, line 4 - line 7	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 June 2004	25/06/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002713

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FAGERNESS MATTHEW J ET AL: "Temperature and trinexapac-ethyl effects on bermudagrass growth, dormancy, and freezing tolerance" CROP SCIENCE, vol. 42, no. 3, May 2002 (2002-05) - June 2002 (2002-06), pages 853-858, XP002279987 ISSN: 0011-183X	1-7,16
Y	page 853, right-hand column page 856, right-hand column page 858, left-hand column	1-16
X	KURTZ E: "Specific crop management helps rape better during the winter. (Mit gezielter Bestandesfuehrung Raps gut ueber den Winter helpen)" PFLANZENARZT (53, NO. 8, 7-9, 2000) 2 FIG. 1 TAB. CODEN: PFLZAQ, vol. 53, no. 8, 2000, page 9 XP001181363	1-7, 14-16
Y	page 9	1-16
Y	ROBERTSON A J ET AL: "The role of plant growth regulators on the freezing tolerance of winter annual cereals and cell suspension cultures" ADVANCES IN PLANT COLD HARDINESS, 1993, pages 253-271, XP009030879 4th International Plant Cold Hardiness Seminar;Uppsala, Sweden; July 1-5, 1991, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA;CRC Press, London, England, UK ISBN: 0-8493-4950-8 page 255 -page 257 page 264	1-16
Y	EP 0 348 767 A (BASF AG) 3 January 1990 (1990-01-03) page 2, line 1 - line 48; claim 1	9-16
Y	DE 44 37 945 A (NOGA GEORG DR) 27 April 1995 (1995-04-27) cited in the application page 8 -page 9; example 5; table A	9-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/002713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0123001 A	31-10-1984	JP 1750592 C	08-04-1993
		JP 4029659 B	19-05-1992
		JP 59196840 A	08-11-1984
		DE 3381492 D1	31-05-1990
		DE 3382642 D1	17-12-1992
		EP 0123001 A1	31-10-1984
		EP 0306996 A2	15-03-1989
		US 4866201 A	12-09-1989
		US 4560403 A	24-12-1985
		US 4678496 A	07-07-1987
EP 0348767 A	03-01-1990	DE 3821520 A1	28-12-1989
		EP 0348767 A2	03-01-1990
DE 4437945 A	27-04-1995	DE 4437945 A1	27-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002713

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N37/42 A01N49/00 A01N43/16 //(A01N37/42,A01N43:16, A01N49:00)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 123 001 A (IHARA CHEMICAL IND CO ;KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO (JP)) 31. Oktober 1984 (1984-10-31) in der Anmeldung erwähnt	1-7, 14-16
Y	Seite 2, Zeile 9 -Seite 3, Zeile 4 Seite 8, Zeile 6 - Zeile 19 Seite 27, Zeile 19 Seite 28, Zeile 4 - Zeile 7 --- -/--	1-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
1. Juni 2004	25/06/2004

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002713

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FAGERNESS MATTHEW J ET AL: "Temperature and trinexapac-ethyl effects on bermudagrass growth, dormancy, and freezing tolerance" CROP SCIENCE, Bd. 42, Nr. 3, Mai 2002 (2002-05) - Juni 2002 (2002-06), Seiten 853-858, XP002279987 ISSN: 0011-183X	1-7,16
Y	Seite 853, rechte Spalte Seite 856, rechte Spalte Seite 858, linke Spalte	1-16
X	KURTZ E: "Specific crop management helps rape better during the winter. (Mit gezielter Bestandesfuehrung Raps gut ueber den Winter helpen)" PFLANZENARZT (53, NO. 8, 7-9, 2000) 2 FIG. 1 TAB. CODEN: PFLZAQ, Bd. 53, Nr. 8, 2000, Seite 9 XP001181363	1-7, 14-16
Y	Seite 9	1-16
Y	ROBERTSON A J ET AL: "The role of plant growth regulators on the freezing tolerance of winter annual cereals and cell suspension cultures" ADVANCES IN PLANT COLD HARDINESS, 1993, Seiten 253-271, XP009030879 4th International Plant Cold Hardiness Seminar;Uppsala, Sweden; July 1-5, 1991, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA;CRC Press, London, England, UK ISBN: 0-8493-4950-8 Seite 255 -Seite 257 Seite 264	1-16
Y	EP 0 348 767 A (BASF AG) 3. Januar 1990 (1990-01-03) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 48; Anspruch 1	9-16
Y	DE 44 37 945 A (NOGA GEORG DR) 27. April 1995 (1995-04-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 8 -Seite 9; Beispiel 5; Tabelle A	9-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002713

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0123001	A	31-10-1984	JP	1750592 C	08-04-1993
			JP	4029659 B	19-05-1992
			JP	59196840 A	08-11-1984
			DE	3381492 D1	31-05-1990
			DE	3382642 D1	17-12-1992
			EP	0123001 A1	31-10-1984
			EP	0306996 A2	15-03-1989
			US	4866201 A	12-09-1989
			US	4560403 A	24-12-1985
			US	4678496 A	07-07-1987
EP 0348767	A	03-01-1990	DE	3821520 A1	28-12-1989
			EP	0348767 A2	03-01-1990
DE 4437945	A	27-04-1995	DE	4437945 A1	27-04-1995