

(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
7. Dezember 2006 (07.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/128823 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/56 (2006.01) C07D 231/00 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062585

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2006 (24.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 025 378.4 31. Mai 2005 (31.05.2005) 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): **GEWEHR, Markus**
[DE/DE]; Goethestr. 21, 56288 Kastellaun (DE). **DIETZ,**
Jochen [DE/DE]; Spelzenstr. 2a, 68167 Mannheim (DE).

GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157
Wachenheim (DE). **GYPSER, Andreas** [DE/DE]; B 4.4,
68159 Mannheim (DE). **NIEDENBRÜCK, Matthias**
[DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 3, 67117 Limburgerhof
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

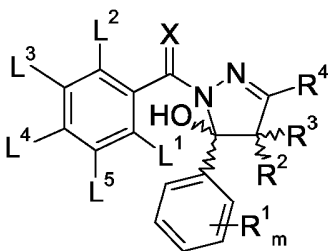
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, 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, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUNGICIDAL N-BENZYL-5-HYDROXY-5-PHENYLPYRAZOLINES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND AGENTS CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE N-BENZYL-5-HYDROXY-5-PHENYLPYRAZOLINE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(I)

(57) Abstract: The invention relates to N-benzoyl-5-hydroxy-5-phenylpyrazo-
lines of formula (I) wherein the substituents have the following designations: L¹,
L² represent hydrogen, halogen, halogenalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, alkynyl or
halogenalkynyl; L³, L⁴, L⁵ represent alkyl or one of the groups cited for L¹ and L²;
X represents oxygen or sulphur; R¹ represents halogen, nitro, cyano, NR₂, alkyl,
halogenalkyl, alkoxy, alkenyl, halogenalkyl, alkynyl, halogenalkynyl, cycloalkyl,
cycloalkenyl, cycloalkynyl, phenyl, or 5-membered or 6-membered heterocycle
or hetaryl containing between one and four heteroatoms from the group compris-
ing O, N or S; R' represents hydrogen or alkyl; m represents 1, 2, 3, 4 or 5; R²
represents hydrogen or alkyl; R³ represents hydrogen, nitro, cyano, alkyl, halo-
genalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkenyl, halogenalkenyl, alkynyl, halogenalkynyl or NR₂; and R⁴ represents hydrogen, halogen,
nitro, cyano, NR₂, alkyl, halogenalkyl, COOR' or 5-membered or 6-membered heterocyclyl or hetaryl containing between one and
four heteroatoms from the group comprising O, N or S. The pre-cited variables can be substituted according to the description. The
invention also relates to methods for the production of said compounds, to the use thereof for controlling pathogenic fungi, and to
agents containing the same.

(57) Zusammenfassung: N-Benzoyl-5-hydroxy-5-phenylpyrazoline der Formel (I) in der die Substituenten die folgende Bedeu-
tung haben: L¹, L² Wasserstoff, Halogen, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl; L³, L⁴, L⁵ Alkyl
oder eine der bei L¹ und L² genannten Gruppen; X Sauerstoff oder Schwefel; R¹ Halogen, Nitro, Cyano, NR₂, Alkyl, Halogenalkyl,
Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkynyl, Phenyl, 5- oder 6-gliedriges He-
terocyclyl oder Hetaryl, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S; R' unabhängig voneinander Wasserstoff
oder Alkyl bedeutet; m 1, 2, 3, 4 oder 5; R² Wasserstoff oder Alkyl; R³ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy,
Halogenalkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder NR₂, wobei R⁴ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, NR₂,
Alkyl, Halogenalkyl, COOR' oder 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl oder Hetaryl, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe
O, N oder S; wobei die vorgenannten Variablen gemäß der Beschreibung substituiert sein können; Verfahren zu deren Herstellung,
ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, sowie sie enthaltende Mittel.



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).

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.

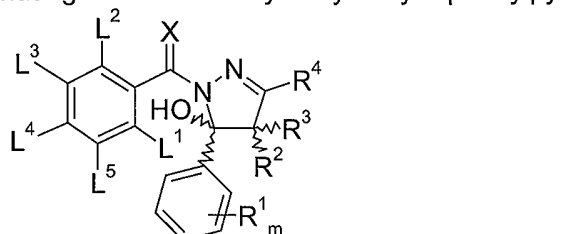
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Fungizide N-Benzyl-5-hydroxy-5-phenylpyrazoline, Verfahren zu deren Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft N-Benzyl-5-hydroxy-5-phenylpyrazoline der Formel I



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

L^1, L^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl oder C_3 - C_6 -Halogenalkynyl;

L^3, L^4, L^5 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder eine der bei L^1 und L^2 genannten Gruppen;

wobei mindestens eine der vorgenannten Gruppen ungleich Wasserstoff ist;

X Sauerstoff oder Schwefel;

R^1 Halogen, Nitro, Cyano, NR'_2 , C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Halogenalkynyl; C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkynyl, Phenyl, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl oder Hetaryl enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

m 1, 2, 3, 4 oder 5;

R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl;

R^3 Wasserstoff, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Halogenalkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, C_2 - C_4 -Halogenalkynyl oder NR'_2 ;

R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, NR'_2 , C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, $COOR'$, Phenyl oder 5- oder 6-gliedriges Hetaryl oder Heterocyclyl enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

wobei die vorgenannten Variablen teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder eine bis vier Gruppen R^a tragen können,

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, Formyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_2 - C_6 -Halogenalkynyl, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkinyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkenoxy, C_1 - C_3 -Oxyalkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

$CR^{iii}=NOR^{iv}$, wobei

R^{iii} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl und

R^{iv} Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl und Arylalkyl bedeutet, oder

NR^v -CO-D- R^{vi} , wobei

R^v für Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkoxy und C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl steht,

R^{vi} für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl und Hetaryl- C_1 - C_6 -alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der Stickstoff eine der bei R^{vi} genannten Gruppen tragen kann,

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen R^a ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Phenyl, Phenoxy, Phenyl-

thio, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Hetarylgruppen 5 oder 6 Ringglieder enthalten, und die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, sowie sie enthaltende Mittel.

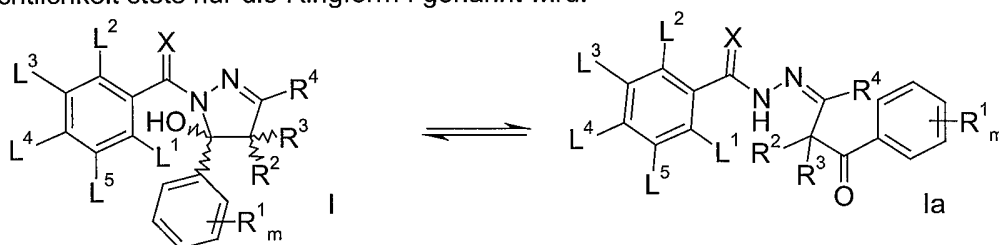
Substituierte Pyrazolin-5-one mit herbizider und fungizider Aktivität sind aus DE-A 37 28 278 bekannt, fungizid wirksame 3-Aryl-pyrazole sind in WO-A 94/29276 und WO 00/20399 offenbart.

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Daher lag als Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirksamkeit zu finden.

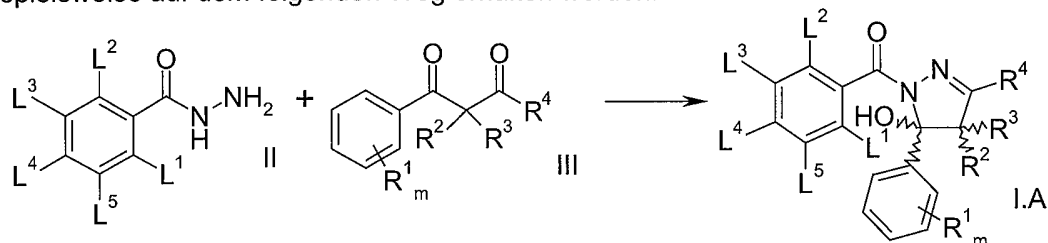
Demgemäss wurden die neuen 5-Hydroxypyrazole der Formel I gefunden. Die neuen Verbindungen unterscheiden sich von den aus WO 00/20399 bekannten im Wesentlichen durch die Substitution der Phenylgruppen.

Verbindungen der Formel I liegen in einem tautomeren Gleichgewicht mit der offenkettigen Form Ia vor [vgl.: J. Org. Chem. USSR, S. 2037 (1983); ebd. S. 1247 (1984)].

Die Erfindung bezieht sich damit auf beide Formen, auch wenn aus Gründen der Übersichtlichkeit stets nur die Ringform I genannt wird.



Verbindungen der Formel I, in der X für Sauerstoff steht (Formel I.A), können beispielsweise auf dem folgenden Weg erhalten werden:



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.), Bd. 16, S. 371 (1980); ebd. Bd. 21, S. 2279 (1985); ebd., Bd. 22,

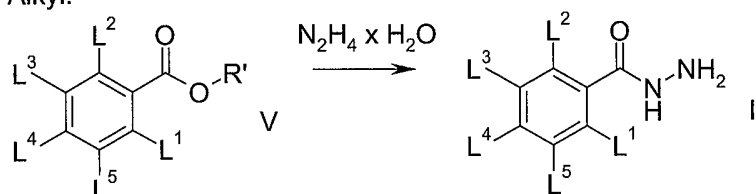
S. 250 (1986); ebd., Bd. 23, S. 1291 (1987); Indian J. Chem. Sect. B, Bd. 29, S. 887 (1990); Bull. Soc. Chem. Jp., Bd. 62, S. 3409 (1989)].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, III in einem Überschuss bezogen auf II einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Hydrazide der Formel II sind in der Literatur bekannt [vgl. J. Heterocycl. Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

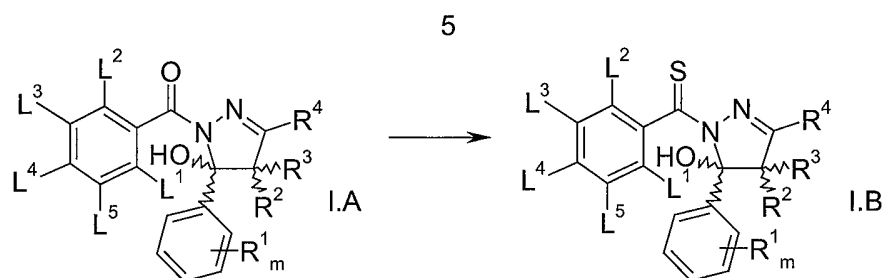
Hydrazide der Formel II werden üblicherweise aus den entsprechenden Benzoessäureestern der Formel V durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat hergestellt. In Formel V steht R' für C₁-C₄-Alkyl.



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 20°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. J. Heterocycl. Chem. Bd. 16, S. 561 (1976); Helv. Chim. Acta, Bd. 27, S. 883 (1944); J. Chem. Soc. (1943) S. 413].

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Diketone der Formel III sind ebenfalls in der Literatur bekannt [Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl. S. 584ff., Berlin 1976] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I, in denen X für Schwefel steht (Formel I.B), sind aus den entsprechenden Verbindungen der Formel I.A durch Umsetzung mit einem Schwefelungsagens zugänglich.



Die Schwefelung von I.A erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen, sie erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise 20°C bis 140°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Liebigs Ann. Chem., S. 177 (1989)].

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Schwefelungsagenzien kommen beispielsweise Phosphorpentasulfid oder Lawesson-Reagenz in Betracht.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren 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 verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, 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-Tri-

methylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen 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;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. 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-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 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-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6, 8, 10 oder 12 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Heterocyclyl: 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isioxazolidinyl, 4-Isioxazolidinyl, 5-Isioxazolidinyl, 3-Isiothiazolidinyl, 4-Isiothiazolidinyl, 5-Isiothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isioxazolin-3-yl, 3-Isioxazolin-3-yl, 4-Isioxazolin-3-yl, 2-Isioxazolin-4-yl, 3-Isioxazolin-4-yl, 4-Isioxazolin-4-yl, 2-Isioxazolin-5-yl, 3-Isioxazolin-5-yl, 4-Isioxazolin-5-yl, 2-Isiothiazolin-3-yl, 3-Isiothiazolin-3-yl, 4-Isiothiazolin-3-yl, 2-Isiothiazolin-4-yl, 3-Isiothiazolin-4-yl, 4-Isiothiazolin-4-yl, 2-Isiothiazolin-5-yl, 3-Isiothiazolin-5-yl, 4-Isiothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl,

4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;

Heteroaryl:

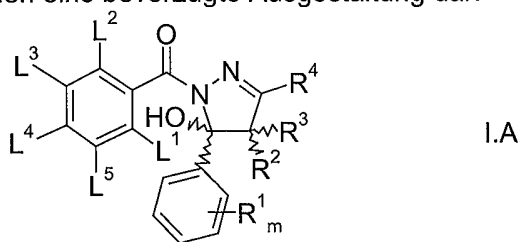
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;
- über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl.

Generell weisen Alkylgruppen in den verschiedenen Substituenten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf und die genannten Alkenyl- oder Alkinyllgruppen enthalten 2 bis 8 Kohlenstoffatome.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der 5-Hydroxypyrazoline der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich

allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I.A stellen eine bevorzugte Ausgestaltung dar.



Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen L¹ und L² für Wasserstoff oder Halogen steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Verbindungen I betrifft solche, wobei L¹, L² und L⁴ für Wasserstoff stehen und L³ ungleich Wasserstoff ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Verbindungen I betrifft solche, wobei L¹, L² und L³ für Wasserstoff stehen und L⁴ ungleich Wasserstoff ist.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen in R^{1m} ein Substituent in para-Stellung steht.

Insbesondere werden auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht.

Verbindungen der Formel I, in der R² für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für Wasserstoff steht, stellen einen bevorzugten Gegenstand der Erfindung dar.

Des weiteren werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R³ für Wasserstoff steht.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R⁴ für Wasserstoff oder Methyl steht.

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R⁴ für Trifluormethyl steht.

Insbesondere werden auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R⁴ für Cyano, C₂-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Halogenalkyl steht.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituen-

ten 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 allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Chlor, R^2 und R^3 für Wasserstoff, R^4 für Methyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Chlor, R^3 für Wasserstoff, R^2 und R^4 für Methyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Chlor, R^2 und R^3 für Wasserstoff, R^4 für Trifluormethyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Chlor, R^2 für Wasserstoff, R^3 für Methyl, R^4 für Trifluormethyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Fluor, R^2 und R^3 für Wasserstoff, R^4 für Methyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Fluor, R^3 für Wasserstoff, R^2 und R^4 für Methyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Fluor, R^2 und R^3 für Wasserstoff, R^4 für Trifluormethyl und die Kombination von L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R^1_m für 4-Fluor, R^2 für Wasserstoff,

R³ für Methyl, R⁴ für Trifluormethyl und die Kombination von L¹, L², L³, L⁴ und L⁵ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R¹_m für 4-Methyl, R² und R³ für Wasserstoff, R⁴ für Methyl und die Kombination von L¹, L², L³, L⁴ und L⁵ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R¹_m für 4-Methyl, R³ für Wasserstoff, R² und R⁴ für Methyl und die Kombination von L¹, L², L³, L⁴ und L⁵ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R¹_m für 4-Methyl, R² und R³ für Wasserstoff, R⁴ für Trifluormethyl und die Kombination von L¹, L², L³, L⁴ und L⁵ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

Verbindungen der allgemeinen Formel I.A, in denen R¹_m für 4-Methyl, R² für Wasserstoff, R³ für Methyl, R⁴ für Trifluormethyl und die Kombination von L¹, L², L³, L⁴ und L⁵ für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

Nr.	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵
A-1	F	H	H	H	H
A-2	H	H	F	H	H
A-3	H	H	H	F	H
A-4	Cl	H	H	H	H
A-5	H	H	Cl	H	H
A-6	H	H	H	Cl	H
A-7	Br	H	H	H	H
A-8	H	H	Br	H	H
A-9	H	H	H	Br	H
A-10	CH ₃	H	H	H	H
A-11	H	H	CH ₃	H	H
A-12	H	H	H	CH ₃	H
A-13	CH ₂ CH ₃	H	H	H	H
A-14	H	H	CH ₂ CH ₃	H	H
A-15	H	H	H	CH ₂ CH ₃	H
A-16	F	H	H	F	H
A-17	H	H	F	F	H

Nr.	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵
A-18	H	H	F	H	F
A-19	Cl	H	H	Cl	H
A-20	H	H	Cl	Cl	H
A-21	H	H	Cl	H	Cl
A-22	Br	H	H	Br	H
A-23	H	H	Br	Br	H
A-24	H	H	Br	H	Br
A-25	F	H	H	Cl	H
A-26	H	H	F	Cl	H
A-27	H	H	F	H	Cl
A-28	F	H	H	Br	H
A-29	H	H	F	Br	H
A-30	H	H	F	H	Br
A-31	Cl	H	H	F	H
A-32	H	H	Cl	F	H
A-33	Cl	H	H	Br	H
A-34	H	H	Cl	Br	H
A-35	H	H	Cl	H	Br
A-36	Br	H	H	F	H
A-37	H	H	Br	F	H
A-38	Br	H	H	Cl	H
A-39	H	H	Br	Cl	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, Oomyceten und Basidiomyceten. 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.teres* 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. triticina*, *P. striformis*, *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, Kartoffeln, 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*, *Pseudoperonospora*-Arten und *Pythium*-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 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 Aufwandmengen 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. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkyl-

arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin 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.

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.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL, LS)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 (GF)

In einer Kugelmühle werden 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teile Dispergiermittel, 1 Gew.-Teil Quellmittel („gelling agent“) 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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 der Wirkstoffe 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.

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.

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.

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 beispielsweise in vielen Fällen das Wirkungsspektrum verbreitert werden 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)-carbaminsäuremethylester, 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, 3,4-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, Othililone, 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-fluoro-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, Kupferoxychlorid, 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.

Beispiel 1 – Herstellung von (4-Chlorphenyl)-[5-(2,5-difluorphenyl)-5-hydroxy-3-trifluormethyl-4,5-dihydropyrazol-1-yl]-methanon [I-6]

Eine Lösung von 0,68 g 4-Chlorbenzoesäurehydrazid und 1,01 g 1-(2,5-Difluorphenyl)-4,4,4-trifluor-1,3-butandion in 20 ml Ethanol wurde 8 Std. bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel befreit und durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Man erhielt dabei 0,30 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 110-113°C.

Beispiel 2 – Herstellung von (3-Amino-phenyl)-[5-(4-chlor-2,5-difluorphenyl)-5-hydroxy-3-trifluormethyl-4,5-dihydropyrazol-1-yl]-methanon [I-18]

Eine Lösung aus 0,61 g 3-Aminobenzoessäurehydrazid und 1,15 g 1-(4-Chlor-2,5-difluorphenyl)-4,4,4-trifluor-1,3-butandion in 20 ml Ethanol wurde 8 Std. bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel befreit und durch Chromatographie

an Kieselgel gereinigt. Man erhielt dabei 0,33 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 123-124°C.

Tabelle I

Nr.	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	X	R ^{1m}	R ²	R ³	R ⁴	Phys. Daten (Fp. [°C]; ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm])
I-1	H	H	H	CH ₃	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	163 – 166
I-2	H	H	H	Br	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	134 – 136
I-3	H	H	H	Cl	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	7,7 (m); 7,4 (m); 6,9 (m); 6,75 (m); 5,5 (s); 3,4 (m)
I-4	H	H	H	CH ₃	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,75 (d); 7,45 (m); 7,2 (d); 7,0 (m); 5,6 (s); 3,2 (m); 2,2 (s)
I-5	H	H	H	Br	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,7 (d); 7,55 (d); 7,45 (m); 7,05 (m); 5,5 (s); 3,2 (m)
I-6	H	H	H	Cl	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	110 – 113
I-7	H	H	CH ₃	H	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	115 – 118
I-8	H	H	Cl	H	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,8 (s); 7,75 (d); 7,45 (m); 7,3 (m); 7,0 (m); 5,5 (s); 3,4 (m)
I-9	H	H	CH ₃	H	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	163 – 165
I-10	H	H	Cl	H	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	130 – 133
I-11	H	Cl	H	H	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	7,7 (m); 7,4 (m); 6,95 (m); 5,25 (s); 3,2 (m)
I-12	H	Cl	H	Cl	H	O	2,4-F ₂	H	H	CF ₃	7,7 (m); 7,45 (s); 7,2 (m); 6,9 (m); 5,4 (s); 3,45 (m)
I-13	H	Cl	H	Cl	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,5 (m); 7,25 (m); 7,1 (m); 5,2 (s); 3,45 (m)

Nr.	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	L ⁵	X	R ^{1m}	R ²	R ³	R ⁴	Phys. Daten (Fp. [°C]; 1H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm])
I-14	H	CF ₃	H	F	H	O	2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,45 (m); 7,25 (m); 7,05 (m); 5,05 (s); 3,3 (m)
I-15	H	H	H	Cl	H	O	4-Cl,2,5-F ₂	H	H	CF ₃	164 - 166
I-16	H	H	H	Cl	H	O	2-F,4-Cl, 5-OCH ₃	H	H	CF ₃	210 - 213
I-17	H	H	Cl	H	H	O	4-Cl,2,5-F ₂	H	H	CF ₃	145 - 147
I-18	H	H	NH ₂	H	H	O	4-Cl,2,5-F ₂	H	H	CF ₃	123 - 124
I-19	H	H	CH ₃	H	H	O	3-CH ₃ ,4-Cl	H	H	CF ₃	7,8 (m); 7,45 (s); 7,35 (m); 6,7 (s); 3,6 (m); 2,45 (s); 2,35 (s)
I-20	H	H	Cl	H	H	O	3-CH ₃ ,4-Cl	H	H	CF ₃	8,0 (s); 7,9 (d); 7,4 (m); 6,55 (s); 3,6 (m); 2,4 (s)
I-21	H	Cl	H	Cl	H	O	3-CH ₃ ,4-Cl	H	H	CF ₃	122 - 123
I-22	H	Cl	H	H	H	O	4-Cl,2,5-F ₂	H	H	CF ₃	7,7 (m); 7,6 (m); 7,4 (m); 7,2 (m); 5,5 (s); 3,45 (m)

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden 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 Alkylpheno-le) 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 1 - Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit der oben beschriebenen Wirkstofflösung in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm des Wirkstoffs I-2, I-9, bzw. I-14 behandelten Pflanzen nicht über 5 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 2 - Kurative Wirksamkeit gegen Sojarost verursacht durch *Phakopsora pachyrhizi*

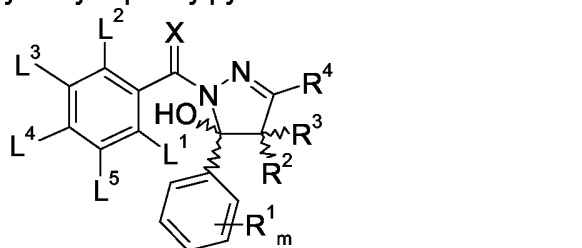
Blätter von in Töpfen gewachsenen Sojasämlingen der Sorte "Oxford" wurden mit einer Sporensuspension des Sojarostes (*Phakopsora pachyrhizi*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 23 bis 27°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden nach 1 Tag mit der oben beschriebenen Wirkstofflösung in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 23 und 27°C und 60 bis 80 %

relativer Luftfeuchte für 14 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 1000 ppm des Wirkstoffs I-17 behandelten Pflanzen 3 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

Patentansprüche

1. N-Benzoyl-5-hydroxy-5-phenylpyrazoline der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutungen haben:

L^1, L^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl oder C_3 - C_6 -Halogenalkynyl;

L^3, L^4, L^5 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder eine der bei L^1 und L^2 genannten Gruppen;

wobei mindestens eine der vorgenannten Gruppen ungleich Wasserstoff ist;

X Sauerstoff oder Schwefel;

R^1 Halogen, Nitro, Cyano, NR'_2 , C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Halogenalkynyl; C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkynyl, Phenyl, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl oder Hetaryl, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

m 1, 2, 3, 4 oder 5;

R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl;

R^3 Wasserstoff, Nitro, Cyano, NR'_2 , C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Halogenalkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl oder C_2 - C_4 -Halogenalkynyl, wobei

R^4 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, NR'_2 , C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, COOR', Phenyl, 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl oder Hetaryl, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S;

wobei die vorgenannten Variablen teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder eine bis vier Gruppen R^a tragen können,

- R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, Formyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_2 - C_6 -Halogenalkynyl, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkinyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkenoxy, C_1 - C_3 -Oxyalkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, $CR^{iii}=NOR^{iv}$, wobei
- R^{iii} Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl und
- R^{iv} Alkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl und Arylalkyl bedeutet, oder $NR^v-CO-D-R^vi$, wobei
- R^v für Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkoxy und C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl steht,
- R^{vi} für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl und Hetaryl- C_1 - C_6 -alkyl steht und D eine direkte Bindung, Sauerstoff oder Stickstoff bedeutet, wobei der Stickstoff eine der bei R^{vi} genannten Gruppen tragen kann,

wobei die aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen R^a ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

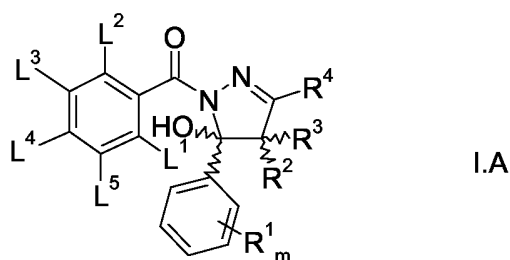
- R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

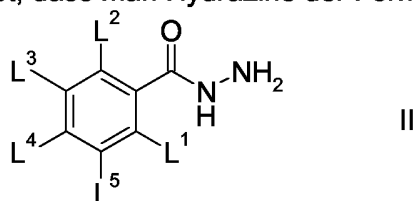
Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Phenyl, Phenoxy,

Phenylthio, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryl-oxy, Hetarylthio, wobei die Hetarylgruppen 5 oder 6 Ringglieder enthalten, und
die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können,

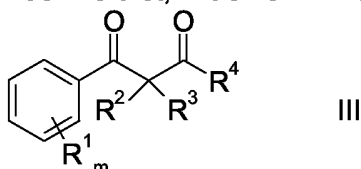
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, welche der Formel I.A entsprechen



3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, worin L¹, L² und L³ für Wasserstoff stehen und L⁴ ungleich Wasserstoff ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.A gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel II



in der B gemäß Anspruch 1 definiert ist, mit einem Diketon der Formel III



in der die Substituenten gemäß Anspruch 1 definiert sind, umsetzt.

5. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
6. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger, eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und einen weiteren Wirkstoff.
7. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g pro 100 kg.

8. 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 einem der Ansprüche 1 bis 3 behandelt.
9. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines fungiziden Mittels gemäß Anspruch 5 oder 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N43/56 A01P3/00 C07D231/00

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)

A01N C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/20399 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GYPSER, ANDREAS; KIRSTGEN, REINHARD; SAUTER,) 13 April 2000 (2000-04-13) cited in the application the whole document	1-9
X	KALLURAYA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" STN CAPLUS, vol. 131, 1999, XP002133647 abstract	1-4

☐ 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.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2006

Date of mailing of the international search report

31/08/2006

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

Bertrand, F

Information on patent family members

PCT/EP2006/062585

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0020399	A	13-04-2000	AU	6196599 A		26-04-2000
			EP	1117650 A2		25-07-2001
			JP	2002526536 T		20-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/062585

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N43/56 A01P3/00 C07D231/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A01N C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/20399 A (BASF AKTIENGESellschaft; GYPSER, ANDREAS; KIRSTGEN, REINHARD; SAUTER,) 13. April 2000 (2000-04-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	KALLURAYA ET AL: "Reactions of aryl/aryloxyacet hydrazides with acetylenic ketones" STN CAPLUS, Bd. 131, 1999, XP002133647 Zusammenfassung	1-4

☐ 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

22. August 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2006

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

Bertrand, F

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2006/062585

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0020399 A	13-04-2000	AU 6196599 A	26-04-2000
		EP 1117650 A2	25-07-2001
		JP 2002526536 T	20-08-2002
