(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. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/058839 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07D 231/16, 409/12, 207/34, A01N 43/10, 43/56, 43/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013834

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2004 (06.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 59 511.2	18. Dezember 2003 (18.12.2003)	DE
10 2004 004141.5	28. Januar 2004 (28.01.2004)	DE
10 2004 005 317.0	4. Februar 2004 (04.02.2004)	DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DUNKEL, Ralf** [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE). **ELBE, Hans-Ludwig** [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). **RIECK, Heiko** [DE/FR]; 9, rue Claude Monet, F-69110 Ste. Foy-lès-Lyon (FR). **HARTMANN, Benoit** [FR/DE]; Färberstr. 1, 40764 Langenfeld (DE). **GREUL, Jörg, Nico** [DE/DE]; Am Sandberg 30a, 42799 Leichlingen (DE). **WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike** [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). **DAHMEN, Peter** [DE/DE]; Altebrücker Str. 61, 41470 Neuss (DE). **KUCK, Karl-Heinz** [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). **SUTY-HEINZE, Anne** [FR/DE]; Schlieper Str. 29, 40764 Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, 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*

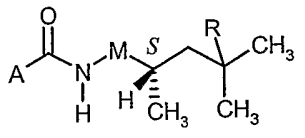
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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.

WO 2005/058839 A1

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE CARBOXAMIDES AND USE THEREOF TO COMBAT UNDESIRABLE MICROORGANISMS

(54) Bezeichnung: OPTISCH AKTIVE CARBOXAMIDE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON UNERWÜNSCHTEN MIKROORGANISMEN



(I)

(57) Abstract: Novel optically active carboxamides of formula (1) wherein R, M and A have the meanings cited in the description, several methods for the production of said substances and the use thereof to combat undesirable microorganisms, in addition to novel intermediate products and the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue optisch aktive Carboxamide der Formel (I) in welcher R, M und A die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

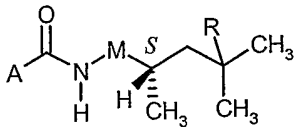
OPTISCH AKTIVE CARBOXAMIDE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BEKAMPFUNG VON UNERWÜNSCHTEN MIKROORGANISMEN

Die vorliegende Erfindung betrifft neue optisch aktive Carboxamide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxamide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. WO 03/010149, WO 02/059086, WO 02/38542, WO 00/09482, DE-A 102 29 595, EP-A 0 591 699, EP-A 0 589 301 und EP-A 0 545 099). So sind z.B. die Racemate von 5-Fluor-1,3-dimethyl-N-[2-(1,3,3-trimethylbutyl)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid aus WO 03/010149 und N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)-phenyl]-2-iodbenzamid aus DE-A 102 29 595 bekannt. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Wegen der vielfältigen Anforderungen an moderne Schädlingsbekämpfungsmittel, beispielsweise was Wirkhöhe, Wirkdauer, Wirkspektrum, Anwendungsspektrum, Toxizität, Kombination mit anderen Wirkstoffen, Kombination mit Formulierungshilfsmitteln oder die Synthese angeht, und wegen des möglichen Auftretens von Resistenzen kann die Entwicklung solcher Stoffe jedoch nie als abgeschlossen betrachtet werden, und es besteht beständig ein hoher Bedarf an neuen Verbindungen, die zumindest in Teilaspekten Vorteile gegenüber den bekannten Verbindungen bringen.

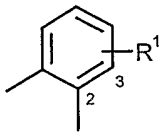
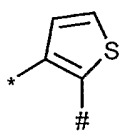
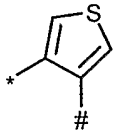
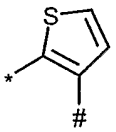
Es wurden nun neue optisch aktive Carboxamide der Formel (I)



(I)

gefunden, in welcher

R für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht,

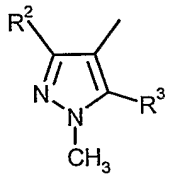
M für     steht,

M-1 M-2 M-3 M-4

wobei die mit * markierte Bindung mit dem Amid verbunden ist, während die mit # markierte Bindung mit der Alkylseitenkette verknüpft ist,

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

A für den Rest der Formel (A1)



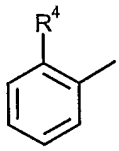
(A1) steht, in welcher

R^2 für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht,

R^3 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

oder

A für den Rest der Formel (A2)

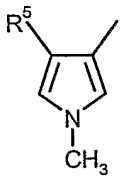


(A2) steht, in welcher

R^4 für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

oder

A für den Rest der Formel (A3)



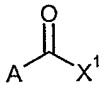
(A3) steht, in welcher

R^5 für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

Die Verbindungen der Formel (I) besitzen *S*-Konfiguration [mit *S* markiertes C-Atom in Formel (I)].

Weiterhin wurde gefunden, dass man optisch aktive Carboxamide der Formel (I) erhält, indem man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



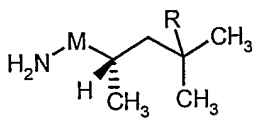
(II)

in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

mit einem Amin der Formel (III)



(III)

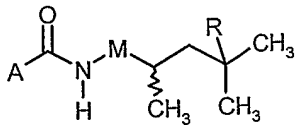
in welcher R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) racemische Verbindungen der Formel (I-rac)



(I-rac)

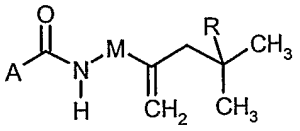
in welcher R, M und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

an einer chiralen stationären Kieselgelphase in Gegenwart eines Eluenten oder eines Eluenten-Gemisches als flüssiger Phase chromatographiert,

oder mit optisch aktiven Säuren unter Salzbildung fraktioniert kristallisiert und anschließend die enantiomerenreinen oder angereicherten Verbindungen der Formel (I) freisetzt,

oder

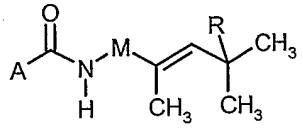
c) Verbindungen der Formel (IV)



(IV)

in welcher R, M und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder Verbindungen der Formel (V)



(V)

in welcher R, M und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder Gemische beider Verbindungen in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators bzw. eines Katalysators mit optisch aktivem Liganden hydriert.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen optisch aktiven Carboxamide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Die neuen optisch aktiven Carboxamide der Formel (I) zeichnen sich gegenüber bekannten Carboxamide vor allem durch verbesserte Wirkung, bzw. geringere Aufwandmenge und somit geringere Umweltbelastung und verminderte Toxizität aus.

Die erfindungsgemäßen optisch aktive Carboxamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Restedefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im

Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

R steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

R steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

M steht bevorzugt für M-1.

M steht außerdem bevorzugt für M-2.

M steht außerdem bevorzugt für M-3.

M steht außerdem bevorzugt für M-4.

M steht besonders bevorzugt für M-1, wobei R^1 für Wasserstoff steht.

M steht außerdem besonders bevorzugt für M-2, wobei R^1 für Wasserstoff steht.

R^1 steht bevorzugt für Wasserstoff.

R^1 steht außerdem bevorzugt für Fluor, wobei Fluor besonders bevorzugt in 4-, 5- oder 6-Position, ganz besonders bevorzugt in 4- oder 6-Position, insbesondere in 4-Position des Anilidrestes steht [vgl. oben Formel (I)].

A steht bevorzugt für den Rest A1.

A steht besonders bevorzugt für A1 mit der Bedeutung 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl, 3-Trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl oder 3-Difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl.

A steht ganz besonders bevorzugt für A1 mit der Bedeutung 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl.

A steht außerdem bevorzugt für den Rest A2.

A steht besonders bevorzugt für A2 mit der Bedeutung 2-Trifluormethylphenyl oder 2-Iodphenyl.

A steht außerdem bevorzugt für den Rest A3.

A steht besonders bevorzugt für A3 mit der Bedeutung 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-yl, 1-Methyl-4-trifluormethyl-pyrazol-3-yl oder 1-Methyl-4-difluormethyl-pyrazol-3-yl.

A steht ganz besonders bevorzugt für A3 mit der Bedeutung 1-Methyl-4-trifluormethyl-pyrazol-3-yl.

R^2 steht bevorzugt für Methyl oder Trifluormethyl.

R^3 steht bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.

R^4 steht bevorzugt für Trifluormethyl oder Iod.

R^5 steht bevorzugt für Trifluormethyl.

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

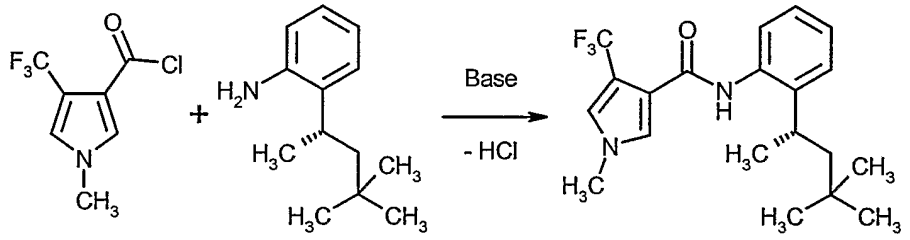
Die genannten Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), welche jeweils die unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Substituenten tragen.

Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

Verfahren (a)

Verwendet man 1-Methyl-4-(trifluormethyl)-1H-pyrrol-3-carbonyl-chlorid und {2-[(1S)-1,3,3-Trimethylbutyl]phenyl}amin als Ausgangsstoffe, so kann das erfindungsgemäße Verfahren (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



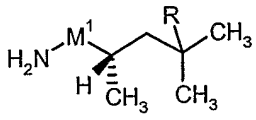
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) hat A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für A angegeben wurden. X^1 steht bevorzugt für Chlor, Brom oder Hydroxy, besonders bevorzugt für Chlor.

Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bekannt (vgl. WO 93/11117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301 und EP-A 0 589 313).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R und M bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Die Amine der Formel (III) sind neu.

Amine der Formel (III-a)



(III-a)

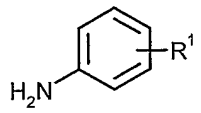
in welcher

R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

M^1 für M-1 steht,

lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

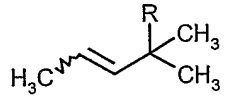
d) in einem ersten Schritt ein Anilin-Derivat der Formel (VI)



(VI)

in welcher R^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit einem Alken der Formel (VII)

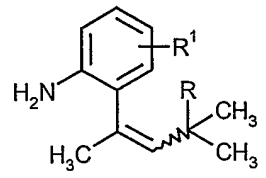


(VII)

in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und das so erhaltene Alkenanilin der Formel (VIII)

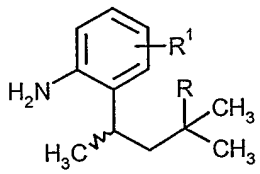


(VIII)

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

in einem zweiten Schritt gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert,

und das so erhaltene racemische Anilin-Derivat der Formel (III-a-rac)



(III-a-rac)

in welcher R und R^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
in einem dritten Schritt an einer chiralen stationären Kieselgelphase in Gegenwart eines Eluenten oder eines Eluenten-Gemisches als flüssiger Phase chromatographiert.

Die Hydrierung von Verbindungen der Formel (VIII) kann gegebenenfalls auch in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators, bzw. in Gegenwart eines Katalysators und eines optisch aktiven Liganden erfolgen und somit optisch aktive Verbindungen der Formel (III-a) liefern.

Verbindungen der Formel (III-a-rac) können auch in Anwesenheit von optisch aktiven Säuren unter Salzbildung fraktioniert kristallisiert werden, wonach man enantiomerenreine oder angereicherte Verbindungen der Formel (III-a) freisetzt. Als Säuren zur Bildung diastereomerer Salze eignen sich generell alle optisch aktiven Säuren. Beispielhaft seien genannt: (1S)-(+)-Campher-10-sulfonsäure, (1R)-(–)-Campher-10-sulfonsäure, S,S-(–)-Weinsäure, R,R-(+)-Weinsäure, R-Milchsäure, S-Milchsäure oder optisch aktive Aminosäuren, bevorzugt natürlich vorkommende optisch aktive Aminosäuren.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) hat R^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Anilin-Derivate der Formel (VI) sind bekannt.

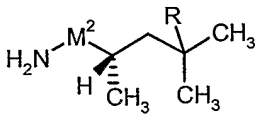
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Alkene sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) hat R bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Alkene der Formel (VII) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Zwischenprodukte durchlaufenen Alkenaniline sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben R und R^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

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

Die Amine der Formel (III-b)



(III-b)

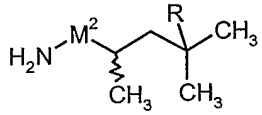
in welcher

R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

M^2 für M-2, M-3 oder M-4 steht,

lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

e) racemische Amine der Formel (III-b-rac)



(III-b-rac)

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

an einer chiralen stationären Kieselgelphase in Gegenwart eines Eluenten oder eines Eluenten-Gemisches als flüssiger Phase chromatographiert.

Die racemischen Amine der Formel (III-b-rac) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden (vgl. z.B. WO 02/38542, EP-A 1 036 793 und EP-A 0 737 682).

Verfahren (b)

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten racemischen Verbindungen sind durch die Formel (I-rac) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R, M und A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

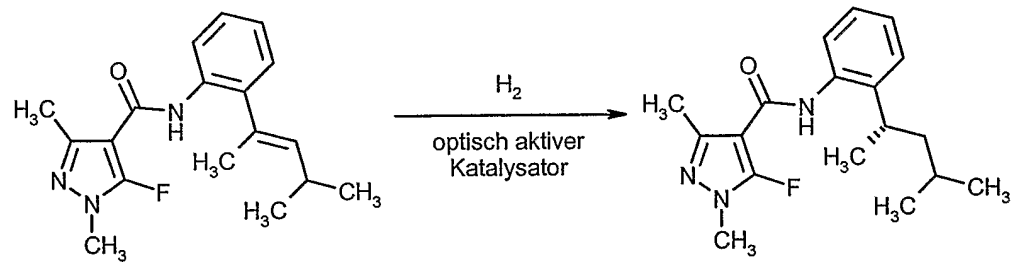
Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) eingesetzten racemischen Verbindungen der Formel (I-rac) sind bekannt und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. WO 03/010149, WO 02/38542 und DE-A 102 29 595). Racemische Verbindungen der Formel (I-rac) können z.B. erhalten werden, indem man Carbonsäure-Derivate der Formel (II) mit racemischen Verbindungen der Formeln (III-a-rac) oder (III-b-rac) in Analogie zu dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) umsetzt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) arbeitet man nach Methoden der präparativen Chromatographie, vorzugsweise nach der Methode der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Dabei wird eine chirale stationäre Kieselgelphase verwendet. Als besonders geeignet für die Trennung der Verbindungen der Formel (I-rac) in die beiden Enantiomere hat sich Chiracel OD® erwiesen. Dieses Trennmaterial ist kommerziell erhältlich. Es können aber auch andere stationäre Phasen als Chromatographiematerial verwendet werden.

Sollen Verbindungen der Formel (I-rac) mittels fraktionierter Kristallisation in die einzelnen optisch aktiven Verbindungen getrennt werden, eignen sich zur Bildung diastereomerer Salze generell alle optisch aktiven Säuren. Beispielhaft seien genannt: (1S)-(+)-Campher-10-sulfonsäure, (1R)-(–)-Campher-10-sulfonsäure, S,S-(–)-Weinsäure, R,R-(+)-Weinsäure, R-Milchsäure, S-Milchsäure oder optisch aktive Aminosäuren, bevorzugt natürlich vorkommende optisch aktive Aminosäuren.

Verfahren (c)

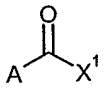
Verwendet man N-[2-(1,3-Dimethylbut-1-en-1-yl)phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, Wasserstoff und einen optisch aktiven Katalysator als Ausgangsstoffe, so kann das erfindungsgemäße Verfahren (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (IV) und (V) allgemein definiert. In diesen Formeln haben R, M und A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt genannt wurden.

Verbindungen der Formel (IV) und (V) (oder Gemische dieser Verbindungen) werden erhalten, indem man

f) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



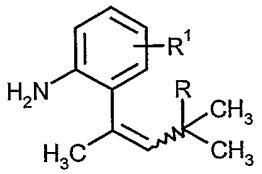
(II)

in welcher

A die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

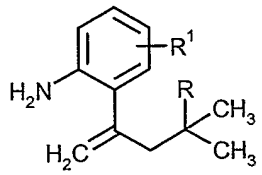
entweder mit einem Alkenanilin der Formel (VIII)



(VIII)

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

oder mit einem Alkenanilin der Formel (IX)



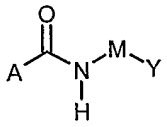
(IX)

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

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

g) Carboxamide der Formel (X)



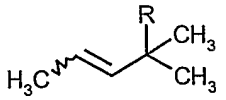
(X)

in welcher

M und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

Y für Brom oder Iod steht,

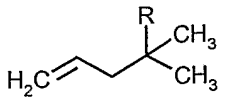
mit einem Alken der Formel (VII)



(VII)

in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

oder einem Alken der Formel (XI)



(XI)

in welcher R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits in Zusammenhang mit Verfahren (a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkenaniline der Formel (VIII) sind bereits in Zusammenhang mit Verfahren (d) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkenaniline sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) haben R und R^1 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

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

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Carboxamide sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) haben M und A bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Carboxamide der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. WO 03/010149).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkene der Formel (VII) sind bereits in Zusammenhang mit Verfahren (d) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkene sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) hat R bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben wurden.

Alkene der Formel (XI) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden erhalten werden.

Reaktionsbedingungen

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

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (f) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (f) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansul-

fonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (f) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilin-Derivat der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) zur Herstellung der Verbindungen der Formeln (IV) und (V) setzt man pro Mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Alkenanilin der Formel (VIII) oder (IX) ein.

Als Eluenten kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (b) jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien sowie Gemische von diesen, oder auch Gemische von diesen mit Wasser infrage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan; Dichlormethan, Chloroform; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol; Nitrile, wie Acetonitril; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester. Besonders bevorzugt verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Heptan, und Alkohole, wie Methanol oder Propanol, ganz besonders bevorzugt n-Heptan und Isopropanol bzw. Gemische von diesen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) wird im Allgemeinen eine ca. 1%ige

Lösung der racemischen Verbindung (I-rac) für die chromatographische Trennung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, andere Konzentrationen zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im Allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Eluat weitgehend einengt, feste Bestandteile abfiltriert und nach dem Waschen mit n-Heptan trocknet. Der Rückstand wird gegebenenfalls chromatographisch von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit. Dabei werden als Eluenten Gemische aus n-Hexan bzw. Cyclohexan und Essigsäureethylester verwendet, deren Zusammensetzung der jeweils zu reinigenden Verbindung angepasst werden müssen.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie das erfindungsgemäßen Verfahren (g) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder –hydrogencarbonate, wie z.B. Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie das erfindungsgemäße Verfahren (g) werden in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt. Dazu eignen sich besonders Palladiumsalze oder -komplexe. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid infrage. Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand getrennt zur Reaktion zugibt. Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispielhaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-o-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinebiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen, Di(tert-butylphosphino)biphenyl, Di(cyclo-

hexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylaminobiphenyl, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert-butylphosphin. Es kann aber auch auf Liganden verzichtet werden.

Der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie das erfindungsgemäße Verfahren (g) werden ferner gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Metallsalzes, wie Kupfersalzen, beispielsweise Kupfer-(I)-iodid durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

Zur Durchführung des ersten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) zur Herstellung der Alkenaniline der Formel (VIII) setzt man pro Mol des Anilin-Derivates der Formel (VI) im Allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol an Alken der Formel (VII) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) zur Herstellung der Verbindungen der Formeln (IV) und (V) setzt man pro Mol Carboxamid der Formel (X) im Allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1 bis 3 Mol an Alken der Formel (VII) oder (XI) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) sowie des zweiten Schrittes (Hydrierung) des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Methyl-tert-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-, iso-, sec- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Der zweite Schritt (Hydrierung) des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielhaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium, Ruthenium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie z.B. Aktivkohle.

Die chirale Hydrierung bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) sowie bei dem

Verfahren (d) wird in Gegenwart eines optisch aktiven Liganden durchgeführt. Beispielhaft seien die Kombination (*R*,*R*)-Me-DuPhos/$RuCl_2$® oder (*S*,*S*)-Me-DuPhos/$RuCl_2$® (je nach gewünschtem Enantiomer).

Die Hydrierung im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kann statt in Gegenwart von Wasserstoff in Kombination mit einem Katalysator auch in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) sowie des zweiten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) sowie der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) wird unter einem Wasserstoffdruck zwischen 0.5 and 200 bar, bevorzugt zwischen 2 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 bar durchgeführt.

Als Eluenten kommen bei der Durchführung des dritten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahren (d) bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien sowie Gemische von diesen oder auch ggf. Gemische mit Wasser infrage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan; Dichlormethan, Chloroform; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol; Nitrile, wie Acetonitril; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester. Besonders bevorzugt verwendet man aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Heptan, und Alkohole, wie Methanol oder Propanol, ganz besonders bevorzugt n-Heptan und Isopropanol bzw. Gemische von diesen.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des dritten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahren (d) bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

Bei der Durchführung des dritten Schrittes des erfindungsgemäßen Verfahren (d) bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) wird im Allgemeinen eine ca. 1%ige Lösung der racemischen Verbindung (III-a-rac) bzw. (III-b-rac) für die chromatographische Trennung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, andere Konzentrationen zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen

Methoden. Im Allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Eluat weitgehend einengt, feste Bestandteile abfiltriert und nach dem Waschen mit n-Heptan trocknet. Der Rückstand wird gegebenenfalls chromatographisch von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit. Dabei werden als Eluenten Gemische aus n-Hexan bzw. Cyclohexan und Essigsäureethylester verwendet, deren Zusammensetzung der jeweils zu reinigenden Verbindung angepasst werden müssen.

Wenn nicht anders angegeben, werden alle erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im Allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.
Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
Xanthomonas-Arten, wie z.B. Xanthomonas campestris pv. oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie z.B. Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
Erwinia-Arten, wie z.B. Erwinia amylovora;
Pythium-Arten, wie z.B. Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie z.B. Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie z.B. Pseudoperonospora humuli oder
Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie z.B. Plasmopara viticola;
Bremia-Arten, wie z.B. Bremia lactucae;
Peronospora-Arten, wie z.B. Peronospora pisi oder P. brassicae;
Erysiphe-Arten, wie z.B. Erysiphe graminis;
Sphaerotheca-Arten, wie z.B. Sphaerotheca fuliginea;
Podosphaera-Arten, wie z.B. Podosphaera leucotricha;
Venturia-Arten, wie z.B. Venturia inaequalis;
Pyrenophora-Arten, wie z.B. Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Cochliobolus-Arten, wie z.B. Cochliobolus sativus
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Uromyces-Arten, wie z.B. Uromyces appendiculatus;
Puccinia-Arten, wie z.B. Puccinia recondita;
Sclerotinia-Arten, wie z.B. Sclerotinia sclerotiorum;
Tilletia-Arten, wie z.B. Tilletia caries;
Ustilago-Arten, wie z.B. Ustilago nuda oder Ustilago avenae;
Pellicularia-Arten, wie z.B. Pellicularia sasakii;
Pyricularia-Arten, wie z.B. Pyricularia oryzae;
Fusarium-Arten, wie z.B. Fusarium culmorum;
Botrytis-Arten, wie z.B. Botrytis cinerea;
Septoria-Arten, wie z.B. Septoria nodorum;
Leptosphaeria-Arten, wie z.B. Leptosphaeria nodorum;
Cercospora-Arten, wie z.B. Cercospora canescens;
Alternaria-Arten, wie z.B. Alternaria brassicae;
Pseudocercosporella-Arten, wie z.B. Pseudocercosporella herpotrichoides,
Rhizoctonia-Arten, wie z.B. Rhizoctonia solani.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im Allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten

notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie z.B. gegen Puccinia-Arten und von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie z.B. gegen Botrytis-, Venturia- oder Alternaria-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

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

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
Alternaria, wie Alternaria tenuis,
Aspergillus, wie Aspergillus niger,
Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
Coniophora, wie Coniophora puetana,
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
Penicillium, wie Penicillium glaucum,
Polyporus, wie Polyporus versicolor,
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
Trichoderma, wie Trichoderma viride,
Escherichia, wie Escherichia coli,
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/ oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide;

Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

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

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

1.1 Carbamate (z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)

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

fos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

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

2.2 Oxadiazine (z.B. Indoxacarb)

3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten

3.1 Chloronicotinyle/Neonicotinoide (z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)

3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap

4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren

4.1 Spinosyne (z.B. Spinosad)

5. GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten

5.1 Cyclodiene Organochlorine (z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor

5.2 Fiprole (z.B. Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)

6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren

6.1 Mectine (z.B. Abamectin, Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)

7. Juvenilhormon-Mimetika

(z.B. Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene)

8. Ecdysonagonisten/disruptoren

8.1 Diacylhydrazine (z.B. Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)

9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese

9.1 Benzoylharnstoffe (z.B. Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

10.1 Diafenthiuron

10.2 Organotine (z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide)

11. Entkoppler der oxidativen Phoshorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

11.1 Pyrrole (z.B. Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrophenole (z.B. Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

12. Seite-I-Elektronentransportinhibitoren

12.1 METI's (z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad)

12.2 Hydramethylnone

12.3 Dicofol

13. Seite-II-Elektronentransportinhibitoren

13.1 Rotenone

14. Seite-III-Elektronentransportinhibitoren

14.1 Acequinocyl, Fluacrypyrim

15. Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

16. Inhibitoren der Fettsynthese

16.1 Tetronsäuren (z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen)

16.2 Tetramsäuren [z.B. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]

17. Carboxamide

(z.B. Flonicamid)

18. Oktopaminerge Agonisten

(z.B. Amitraz)

19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase

(z.B. Propargite)

20. Phthalamide

(z.B. N^2-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iod-N^1-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7))

21. Nereistoxin-Analoge

(z.B. Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium)

22. Biologika, Hormone oder Pheromone

(z.B. Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen

23.1 Begasungsmittel (z.B. Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride)

23.2 Selektive Fraßhemmer (z.B. Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)

23.3 Milbenwachstumsinhibitoren (z.B. Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox)

23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin

ferner die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

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

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut

der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile" bzw. „Teile von Pflanzen" oder „Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden „Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften („Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstver-

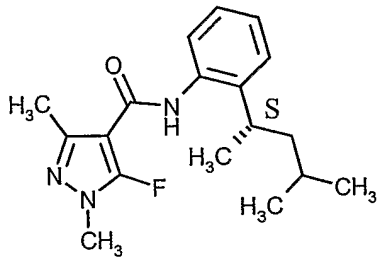
ständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits").

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

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

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



(+/–)-N-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (200 mg) wird in 25 ml n-Heptan/Isopropanol 9:1 (v/v = Volumen/Volumen) gelöst. Anschließend chromatographiert man die Lösung fraktionierend an der Kieselgelphase Chiralcel OD® [Hersteller: Daicel (Japan), Säulendimension: 500 mm × 40 mm (I.D.), Partikelgröße: 20 µm, Flussrate: 40 ml/min] mit n-Heptan/Isopropanol 9:1 (v/v) als Eluent nach dem Prinzip der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Zur Trennung der gesamten Menge werden alle 30 min je 5 ml (entsprechend je 40 mg des Racemats) auf die Säule aufgegeben. Der Nachweis der Verbindungen erfolgt mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 210 nm. Die Eluatfraktionen werden nach analytischer Prüfung auf Enantiomerenreinheit entsprechend zusammengefasst, im Vakuum weitest gehend eingedampft, die Rückstände abfiltriert und nach dem Waschen mit n-Heptan getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel (Laufmittel: n-Hexan/Essigsäureethylester, 1:9 → 1:4, jeweils v/v) aufgereinigt.

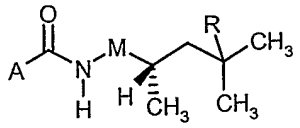
Man erhält 87 mg an N-{2-[(1S)-1,3-Dimethylbutyl]phenyl}-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (Schmelzpunkt 52-54°C, Drehwert $[\alpha]_D = +6{,}7$, c = 0,87; Methanol, 20°C, ee-Wert = 99 %).

Die Enantiomerenreinheit der Carboxamide der Formel (I) wurde mittels analytischer HPLC unter folgenden Bedingungen bestimmt:

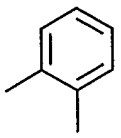
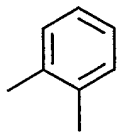
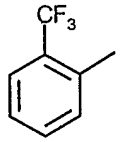
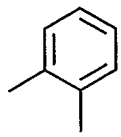
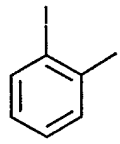
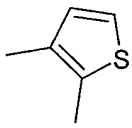
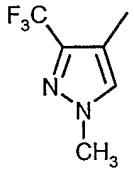
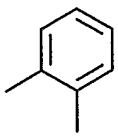
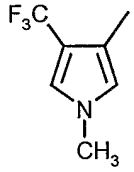
Trennphase:	Chiralcel OD® (Daicel, Japan); 5 µm
Säule:	250 mm × 4.6 mm (I.D.)
Elutionsmittel:	n-Heptan/2-Propanol 10:1
Flussrate:	0,5 ml/min
UV-Detektion:	210 nm

Analog Beispiel 1, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Verfahrensbeschreibungen, werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

Tabelle 1



(I)

Bsp.	R	M	A	Log P (pH 2,3)	Drehwert $[\alpha]_D$	ee-Wert
2	CH_3			3,55	-5,2 (c = 0,7; $CHCl_3$; 20°C)	99 %
3	H			4,10	- 8,8 (c = 0,7; $CHCl_3$; 20°C)	99 %
4	H			4,12	- 5,0 (c = 0,9; $CHCl_3$; 20°C)	97 %
5	H			3,60	+4,3 (c = 0,3; CH_3OH; 20°C)	95 %
6	H			3,83	-4,0 (c = 0,5; CH_3OH; 20°C)	99 %

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

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

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

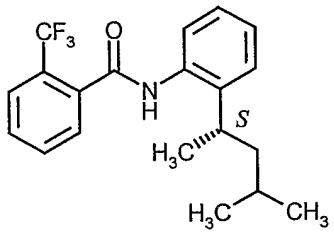
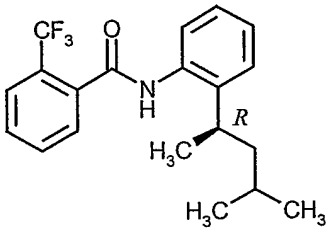
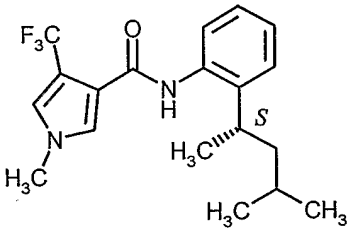
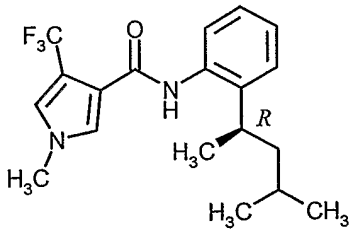
Lösungsmittel:	24,5	Gewichtsteile Aceton
	24,5	Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator :	1	Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

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

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers Podosphaera leucotricha inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle A
Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	50	100
Vergleichsversuch: 	50	20
Erfindungsgemäß: 	12,5	98
Vergleichsversuch: 	12,5	28

Beispiel B

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel:	24,5	Gewichtsteile Aceton
	24,5	Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator:	1	Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

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

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

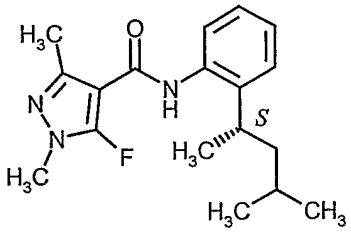
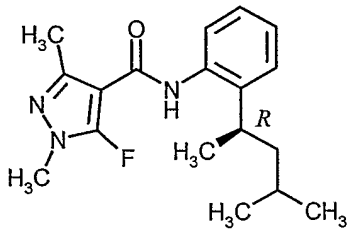
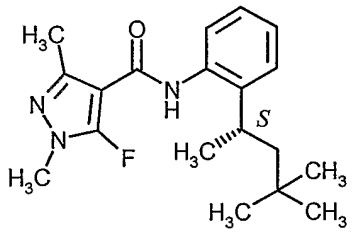
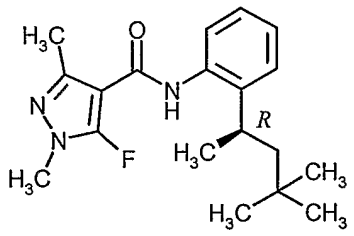
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	25	96
Vergleichsversuch: 	25	7
Erfindungsgemäß: 	25	94
Vergleichsversuch: 	25	0

Tabelle B

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

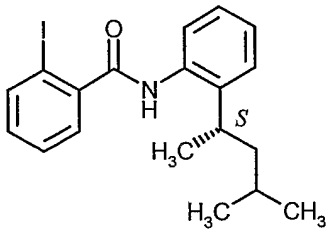
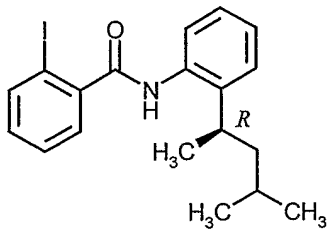
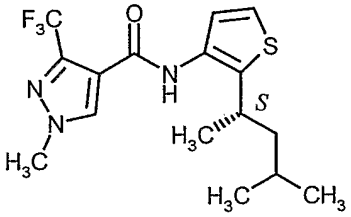
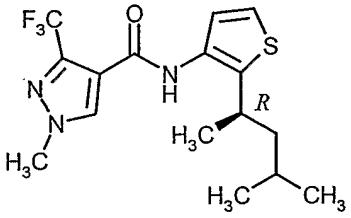
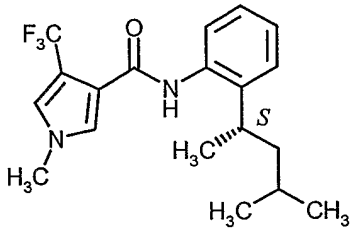
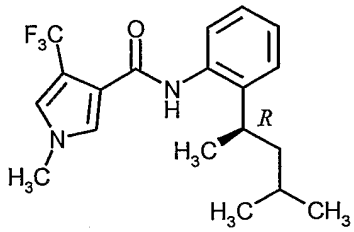
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	25	85
Vergleichsversuch: 	25	15
Erfindungsgemäß: 	3,125	98
Vergleichsversuch: 	3,125	35

Tabelle B

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	50	91
Vergleichsversuch: 	50	23

Beispiel C

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

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

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

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle C
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

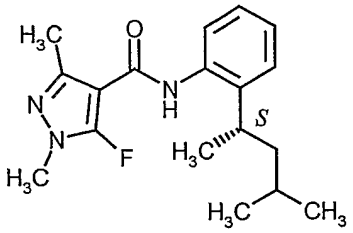
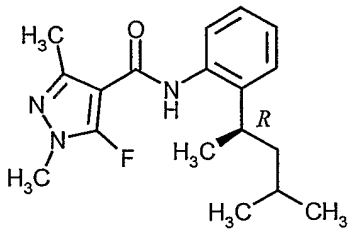
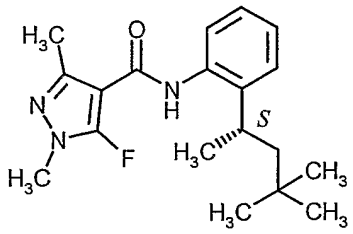
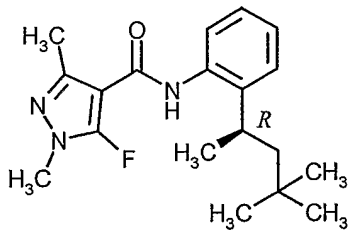
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	25	100
Vergleichsversuch: 	25	21
Erfindungsgemäß: 	25	100
Vergleichsversuch: 	25	0

Tabelle C
Venturia - Test (Apfel) / protektiv

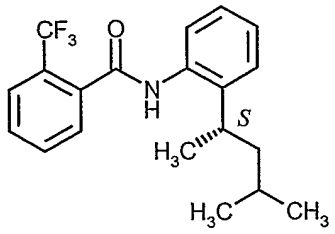
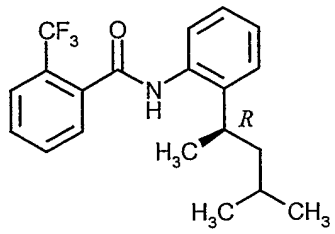
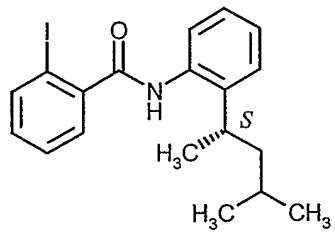
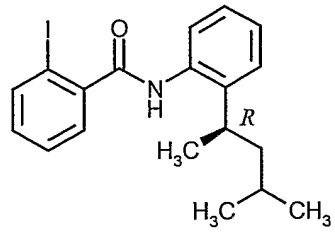
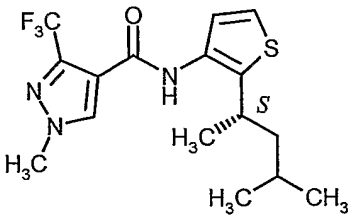
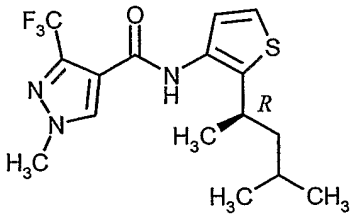
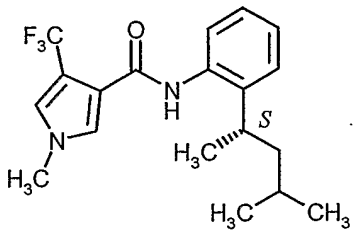
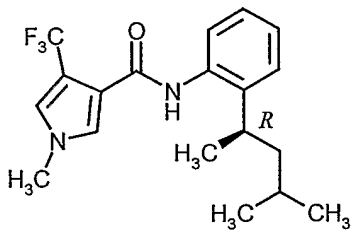
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	25	100
Vergleichsversuch: 	25	0
Erfindungsgemäß: 	25	100
Vergleichsversuch: 	25	16

Tabelle C

Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	3,125	100
Vergleichsversuch: 	3,125	7
Erfindungsgemäß: 	50	100
Vergleichsversuch: 	50	20

Beispiel D

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

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

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

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle D
Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

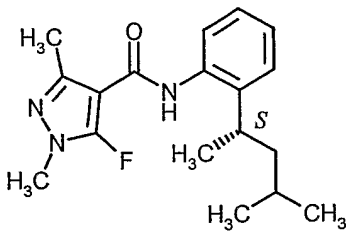
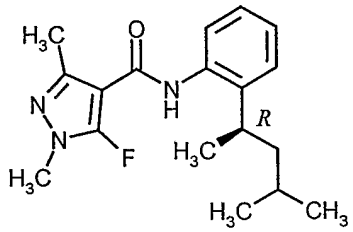
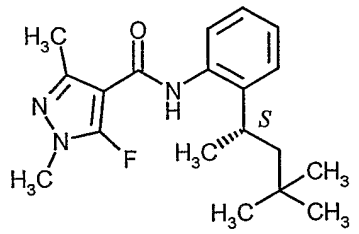
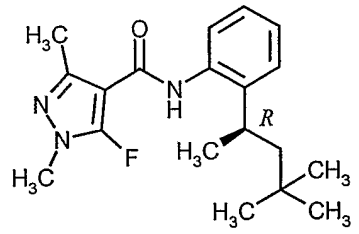
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	250	100
Vergleichsversuch: 	250	29
Erfindungsgemäß: 	250	100
Vergleichsversuch: 	250	14

Tabelle D
Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

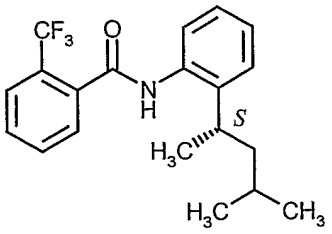
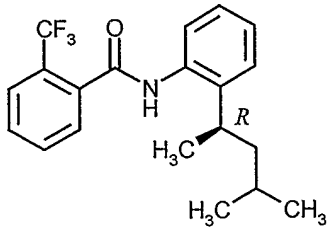
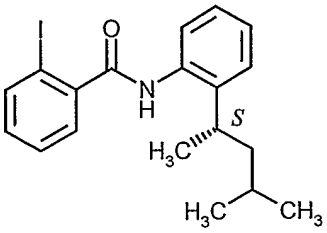
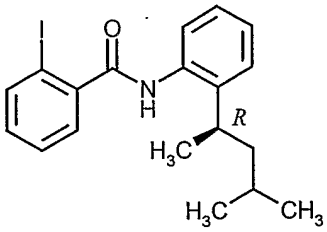
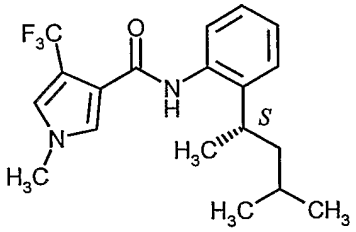
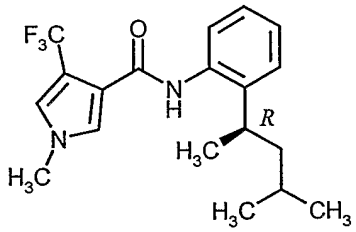
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	250	90
Vergleichsversuch: 	250	18
Erfindungsgemäß: 	250	86
Vergleichsversuch: 	250	0

Tabelle D

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	62,5	100
Vergleichsversuch: 	62,5	50

Beispiel E

Alternaria - Test (Tomate) / protektiv

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

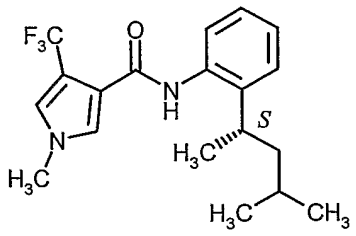
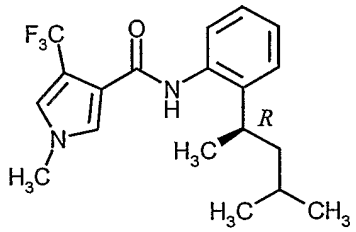
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Alternaria solani inokuliert. Die Pflanzen werden dann in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

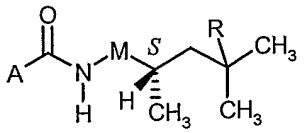
Tabelle E

Alternaria - Test (Tomate) / protektiv

Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Erfindungsgemäß: 	50	83
Vergleichsversuch: 	50	30

Patentansprüche

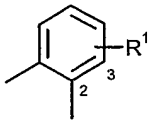
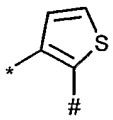
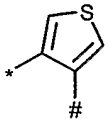
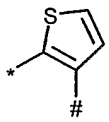
1. Optisch aktive Carboxamide der Formel (I)



(I)

in welcher

R für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl steht,

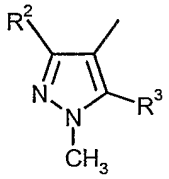
M für     steht,

M-1 M-2 M-3 M-4

wobei die mit * markierte Bindung mit dem Amid verbunden ist, während die mit # markierte Bindung mit der Alkylseitenkette verknüpft ist,

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

A für den Rest der Formel (A1)



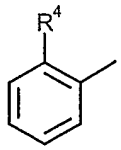
(A1) steht, in welcher

R^2 für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht,

R^3 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

oder

A für den Rest der Formel (A2)

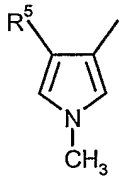


(A2) steht, in welcher

R^4 für Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod steht,

oder

A für den Rest der Formel (A3)



(A3) steht, in welcher

R^5 für Methyl, Trifluormethyl oder Difluormethyl steht.

2. Optisch aktive Carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M für M-1 oder M-2 steht,

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht,

R^2 für Methyl oder Trifluormethyl steht,

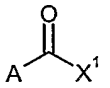
R^3 für Wasserstoff oder Fluor steht,

R^4 für Trifluormethyl oder Iod steht,

R^5 für Trifluormethyl steht.

3. Verfahren zum Herstellen von optisch aktiven Carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



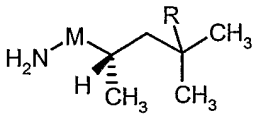
(II)

in welcher

A die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

mit einem Amin der Formel (III)



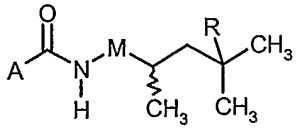
(III)

in welcher R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

b) racemische Verbindungen der Formel (I-rac)



(I-rac)

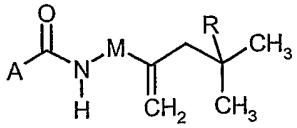
in welcher R, M und A die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

an einer chiralen stationären Kieselgelphase in Gegenwart eines Eluenten oder eines Eluenten-Gemisches als flüssiger Phase chromatographiert,

oder mit optisch aktiven Säuren unter Salzbildung fraktioniert kristallisiert und anschließend die enantiomerenreinen oder angereicherten Verbindungen der Formel (I) freisetzt,

oder

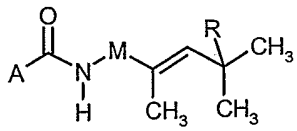
c) Verbindungen der Formel (IV)



(IV)

in welcher R, M und A die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

oder Verbindungen der Formel (V)



(V)

in welcher R, M und A die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

oder Gemische beider Verbindungen in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators bzw. eines Katalysators mit optisch aktivem Liganden hydriert.

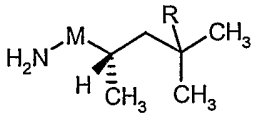
4. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem optisch aktiven Carboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

5. Verwendung von optisch aktiven Carboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

6. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man optisch aktive Carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

7. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man optisch aktive Carboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

8. Amine der Formel (III)



(III)

in welcher R und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D231/16 C07D409/12 C07D207/34 A01N43/10 A01N43/56 A01N43/36

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 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/010149 A1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, GERMANY) 6 February 2003 (2003-02-06) cited in the application page 2, lines 21-26; claims 1-20; examples I-21,I-41,I-44	1-8
X	WO 02/38542 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS A.-G., SWITZ.) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application page 2, paragraph 4; claim 1; examples 2,3; tables 1,3,6	1-8
X	EP 0 737 682 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, JAPAN) 16 October 1996 (1996-10-16) examples 1.2,1.166; tables 1,5	1-8

-/--

[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
13 April 2005	25/04/2005

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	Schuemacher, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013834

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/005242 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG, GERMANY) 15 January 2004 (2004-01-15) cited in the application the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/013834

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03010149 A1	06-02-2003	DE	10136065 A1	13-02-2003
		BR	0211482 A	17-08-2004
		CN	1533380 A	29-09-2004
		EP	1414803 A1	06-05-2004
		HU	0401478 A2	29-11-2004
		JP	2005501044 T	13-01-2005
		MX	PA04000622 A	20-04-2004
		US	2004204470 A1	14-10-2004
WO 0238542 A1	16-05-2002	AU	2366802 A	21-05-2002
		BR	0115200 A	17-02-2004
		CA	2426033 A1	16-05-2002
		CN	1484637 A	24-03-2004
		EG	23122 A	28-04-2004
		EP	1341757 A1	10-09-2003
		HU	0302471 A2	28-11-2003
		JP	2004513163 T	30-04-2004
		PL	362930 A1	02-11-2004
		ZA	200303012 A	20-05-2004
EP 0737682 A	16-10-1996	CA	2173788 A1	12-10-1996
		CN	1146993 A ,C	09-04-1997
		DE	69618370 D1	14-02-2002
		DE	69618370 T2	26-09-2002
		EP	0737682 A1	16-10-1996
		ES	2169773 T3	16-07-2002
		JP	3164762 B2	08-05-2001
		JP	9235282 A	09-09-1997
		JP	3385264 B2	10-03-2003
		JP	2001151770 A	05-06-2001
		KR	201426 B1	15-06-1999
		US	5747518 A	05-05-1998
WO 2004005242 A1	15-01-2004	DE	10229595 A1	15-01-2004
		AU	2003245975 A1	23-01-2004
		EP	1519913 A1	06-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013834

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D231/16 C07D409/12 C07D207/34 A01N43/10 A01N43/56 A01N43/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/010149 A1 (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, GERMANY) 6. Februar 2003 (2003-02-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 21-26; Ansprüche 1-20; Beispiele I-21,I-41,I-44	1-8
X	WO 02/38542 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS A.-G., SWITZ.) 16. Mai 2002 (2002-05-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 4; Anspruch 1; Beispiele 2,3; Tabellen 1,3,6	1-8
X	EP 0 737 682 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, JAPAN) 16. Oktober 1996 (1996-10-16) Beispiele 1.2,1.166; Tabellen 1,5	1-8

-/--

[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
13. April 2005	25/04/2005

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	Schuemacher, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013834

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/005242 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG, GERMANY) 15. Januar 2004 (2004-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013834

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03010149	A1	06-02-2003	DE	10136065 A1	13-02-2003
			BR	0211482 A	17-08-2004
			CN	1533380 A	29-09-2004
			EP	1414803 A1	06-05-2004
			HU	0401478 A2	29-11-2004
			JP	2005501044 T	13-01-2005
			MX	PA04000622 A	20-04-2004
			US	2004204470 A1	14-10-2004
WO 0238542	A1	16-05-2002	AU	2366802 A	21-05-2002
			BR	0115200 A	17-02-2004
			CA	2426033 A1	16-05-2002
			CN	1484637 A	24-03-2004
			EG	23122 A	28-04-2004
			EP	1341757 A1	10-09-2003
			HU	0302471 A2	28-11-2003
			JP	2004513163 T	30-04-2004
			PL	362930 A1	02-11-2004
			ZA	200303012 A	20-05-2004
EP 0737682	A	16-10-1996	CA	2173788 A1	12-10-1996
			CN	1146993 A ,C	09-04-1997
			DE	69618370 D1	14-02-2002
			DE	69618370 T2	26-09-2002
			EP	0737682 A1	16-10-1996
			ES	2169773 T3	16-07-2002
			JP	3164762 B2	08-05-2001
			JP	9235282 A	09-09-1997
			JP	3385264 B2	10-03-2003
			JP	2001151770 A	05-06-2001
			KR	201426 B1	15-06-1999
			US	5747518 A	05-05-1998
WO 2004005242	A1	15-01-2004	DE	10229595 A1	15-01-2004
			AU	2003245975 A1	23-01-2004
			EP	1519913 A1	06-04-2005