

(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

12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/005585 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/713 (2006.01) C07D 257/06 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/065248

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2016 (30.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15175168.2 3. Juli 2015 (03.07.2015) EP

(71) Anmelder: BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str.
50, 40789 Monheim am Rhein (DE).

(72) Erfinder: AHRENS, Hartmut; Auf der Höhe 14, 63329
Egelsbach (DE). KÖHN, Arnim; Ringstr. 12, 55270
Klein-Winternheim (DE). WALDRAFF, Christian;
Franz-Lehar-Weg 7, 61118 Bad Vilbel (DE). OLENIK,
Britta; Birkenstr. 30, 46242 Bottrop (DE). KEIL, Birgit;
Sudetenstr. 36, 40231 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: THERMODYNAMICALLY STABLE CRYSTAL MODIFICATION OF 2-CHLORO-3-(METHYLSULFANYL)-N-(1-METHYL-1H-TETRAZOL-5-YL)-4-(TRIFLUOROMETHYL)BENZAMIDE

(54) Bezeichnung : THERMODYNAMISCH STABILE KRISTALLMODIFIKATION VON 2-CHLOR-3-(METHYLSULFANYL)-N-(1-METHYL-1H-TETRAZOL-5-YL)-4-(TRIFLUORMETHYL)BENZAMID

(57) Abstract: The invention relates to a thermodynamically stable crystal modification of 2-chloro-3-(methylsulfanyl)-n-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluoromethyl)benzamide. This thermodynamically stable crystal modification has particular advantages regarding the stability of suspension formulations.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine thermodynamisch stabile Kristallmodifikation des herbiziden Wirkstoffs 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid beschrieben. Diese thermodynamisch stabile Kristallmodifikation weist besondere Vorteile in der Stabilität von Suspensionformulierungen auf.



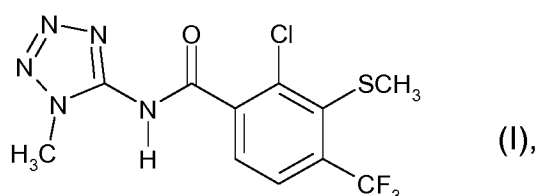
WO 2017/005585 A1

Beschreibung

Thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel.

Spezieller betrifft sie eine thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid der Formel (I)



Sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als Herbizid. Die Verbindung der Formel (I) wird im Folgenden unabhängig von ihrer Erscheinungsform als "Benzamid" bezeichnet.

Es ist bekannt, dass einige organische Verbindungen in nur einer Kristallstruktur, andere hingegen, sogenannte Polymorphe, in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten können, siehe dazu beispielsweise J. Bernstein, R.J. Davey, J.O. Henck, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 3440-3461. So sind aus EP 1 314 724 A1 zwei Kristallstrukturen des herbiziden Wirkstoffs Sulcotrione bekannt.

Das beispielsweise aus WO 2012/028579 A1 (dort Beispiel Nr. 4-638 in Tabelle 4) bekannte Benzamid besitzt herbizide Eigenschaften und eignet sich für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, die zur Unkrautbekämpfung herangezogen werden. Jedoch hat sich gezeigt, dass das gemäß der Offenbarung von WO 2012/028579 A1 herstellbare Benzamid sich nicht für die Herstellung von anwenderfreundlichen Darreichungsformen eignet. Anwenderfreundliche

Darreichungsformen sind beispielsweise Suspensionsformulierungen, in denen das Benzamid feinvermahlen in fester Form vorliegt. In der praktischen Ausprüfung hat sich gezeigt, dass das gemäß der Offenbarung von WO 2012/028579 A1 herstellbare Benzamid in Suspensionsformulierungen zu Kristallwachstum und in Folge dessen zu Ausklumpen und Ausfällungen führt, sodass die Suspensionsformulierung unbrauchbar wird. Das Kristallwachstum kann spontan auftreten oder über einen längeren Zeitraum erfolgen und kann nicht vorhergesagt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer Modifikation des Benzamids, die diese Nachteile überwindet und für die Herstellung einer über einen längeren Zeitraum lagerstabilen Suspensionsformulierung geeignet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass das Benzamid in einer thermodynamisch metastabilen und in einer thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation auftritt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde auch gefunden, dass die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation des Benzamids die oben genannten Nachteile nicht aufweist und daher für die Herstellung von Suspensionsformulierungen wie Suspokonzentraten, Suspoemulsionen und Öldispersionen besonders geeignet ist.

Zudem weist das gemäß der Offenbarung von WO 2012/028579 A1 herstellbare Benzamid den Nachteil auf, dass es sich weniger gut aufarbeiten, filtrieren und reinigen lässt. Dieser Nachteil wird durch die Bereitstellung des erfindungsgemäßen thermodynamisch stabilen Benzamids überwunden.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher eine thermodynamisch stabile Kristallmodifikation des Benzamids 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid).

Im Folgenden wird die metastabile Kristallmodifikation des Benzamids als

“metastabile Kristallmodifikation I“ und die stabile als “stabile Kristallmodifikation II“ bezeichnet. Die Begriffe “Modifikation“ und “Kristallmodifikation“ werden im Folgenden als gleichbedeutend verstanden.

Die metastabile Kristallmodifikation I weist ein charakteristisches Raman-Spektrum auf, das in Abbildung 1 dargestellt ist, wobei die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen in Tabelle 1 angegeben sind.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie der metastabilen Kristallmodifikation I zeigt für diese Kristallmodifikation charakteristische Peaks, die in Tabelle 2 angegeben sind. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 3 gezeigt.

Die stabile Kristallmodifikation II weist ebenfalls ein charakteristisches Raman-Spektrum auf, das in Abbildung 2 dargestellt ist, wobei die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen auch in Tabelle 1 angegeben sind.

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie der stabilen Kristallmodifikation II zeigt für diese Kristallmodifikation charakteristische Peaks, die auch in Tabelle 2 angegeben sind. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 4 gezeigt.

Tabelle 1: Bandenmaxima der Raman-Spektren [cm^{-1}]

metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
3091	3086
3071	3058
3020	3034
3002	3008
2964	2968
2942	2935
2933	1690
2857	1590
2835	1549
1710	1464
1699	1452

metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
1591	1425
1553	1404
1459	1363
1424	1313
1366	1283
1303	1257
1287	1245
1251	1181
1185	1151
1143	1112
1117	1101
1102	1074
1073	1044
1047	936
984	836
975	792
929	769
857	743
790	702
759	680
737	641
719	607
704	491
696	474
687	426
635	376
608	353
572	321
488	301
467	269
446	234
408	221
381	199
346	175
325	109

metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
306	
274	
240	
182	
167	
141	
109	

Messbedingungen:

Gerät	Bruker Raman RFS 100/S
Anzahl Scans	64
Auflösung	2 cm ⁻¹
Laser Power	50 mW
Laser Wellenlänge	1064 nm

Tabelle 2: Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Muster

Peakmaximum [2 Theta]	
metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
8.1	6,7
9.7	11,3
11.2	13,6
12.5	14,0
13.3	15,1
13.5	17,1
15.6	18,0
15.7	20,0
16.1	20,3
16.7	20,5
17.1	20,7
17.7	21,5
18.2	22,2

Peakmaximum [2 Theta]	
metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
18.7	22,6
19.2	22,8
19.4	23,5
20.0	23,9
20.5	24,1
20.8	24,8
21.0	26,0
21.2	26,9
21.9	27,4
22.3	28,2
22.6	28,5
23.0	29,7
23.4	30,0
24.1	30,7
24.4	31,5
24.7	31,6
25.1	32,2
25.1	32,8
25.6	33,3
26.0	33,6
26.2	34,6
26.5	35,4
26.8	35,8
27.2	36,4
27.4	36,9
27.7	
28.3	
28.3	
28.7	
28.8	
29.3	
29.5	
29.6	

Peakmaximum [2 Theta]	
metastabile Modifikation I	stabile Modifikation II
30.2	
30.5	
30.6	
30.9	
31.6	
31.7	
32.3	
32.6	
32.7	
33.0	
33.1	
33.3	
33.7	
33.9	
34.0	
34.3	
34.6	
34.7	
34.9	
35.9	
36.4	
36.9	
37.0	
37.3	
37.4	
37.9	

Messbedingungen:

Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	2.0066
End Position [°2Th.]	37.9906
Anode, Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060

K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 40 kV
Incident Beam Monochromator focusing x-ray mirror	
Spinning	Yes

Zur Bestimmung der Raman-Spektren wurden mittels eines RFS 100/S FT-Raman der Fa. Bruker von jeder Partie mindestens zwei Spektren mit jeweils 128 Scans aufgenommen.

Die Einkristallröntgen-strukturanalyse wurde durch Verwendung einer Drehanode M18X-HF mit MoK α -Strahlung von MACScience Co und einen SMART-CCD-1000-Detektor von Bruker-AXS bestimmt. Die Daten wurden mit den Programmen SAINT-NT V 5.0 (Datenreduktion, Bruker-AXS) und SADABS (Absorptionskorrektur, Bruker-AXS) bearbeitet. Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit SHELXTL NT-Version V5.1 durchgeführt.

Das Benzamid der Formel (I) an sich kann beispielsweise nach einem der in aus WO 2012/028579 A1 genannten Verfahren hergestellt werden. In Abhängigkeit von der Art des im letzten Reinigungsschritt verwendeten Lösungsmittels und der Temperaturführung fällt das Benzamid üblicherweise in amorpher Form, in Form der hier beschriebenen metastabilen Kristallmodifikation I oder in einem Gemisch der amorphen Form und der metastabilen Kristallmodifikation I an.

Die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation II des Benzamids kann beispielsweise in allgemeiner Weise so hergestellt werden, dass man das nach WO 2012/028579 A1 erhältliche Benzamid in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und/oder löst und bis zur quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation II bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation II des Benzamids, wobei man die

Kristallmodifikation I des Benzamids in Lösungsmitteln suspendiert und/oder löst und bis zur quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation II bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

Geeignete Lösungsmittel, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind z.B. niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Ketone wie Aceton, 2-Butanon, die auch in Mischung mit Wasser verwendet werden können. Als niedere Alkohole bzw. Ketone werden hier solche Verbindungen bezeichnet, die eins bis zehn Kohlenstoffatome aufweisen, bevorzugt eins bis fünf Kohlenstoffatome. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol und Chlorbenzol. Bevorzugt sind Toluol und Gemische von Ethanol und Wasser, besonders bevorzugt Toluol und ein Gemisch von Ethanol und Wasser im Verhältnis 1:1.

Die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation II erfolgt bei Temperaturen kleiner 100°C, bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 80°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von 20°C bis 40°C. Die Dauer der Umwandlung hängt ab von der Temperatur und der Art des Lösungsmittels. Weiterhin hängt die Dauer der Umwandlung davon ab, ob Impfkristalle der Kristallmodifikation II verwendet werden. Im Allgemeinen kann die Umwandlung zur Kristallmodifikation II bei vollständiger Auflösung der Kristalle der Kristallmodifikationen I bei erhöhter Temperatur durch Kühlungskristallisation zur Raumtemperatur ohne die Verwendung von Impfkristallen direkt erzielt werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt vorzugsweise mit einer Kühlrate von kleiner 25°C, besonders bevorzugt mit einer Kühlrate von kleiner 20°C. Die Umwandlung einer Suspension von Kristallmodifikationen I kann in der Regel ohne die Verwendung von Impfkristallen in einem Zeitraum von 14 Tagen herbeigeführt werden. Werden bei der Umwandlung einer Suspension Impfkristalle der Kristallmodifikation II verwendet, ist im Allgemeinen eine Behandlungsdauer von 24 bis 48 Stunden ausreichend, um eine quantitative Umwandlung der Kristalle in die Kristallmodifikation II zu erreichen.

Die erhaltenen Kristalle der Kristallmodifikation II werden schließlich abgetrennt und

zur Entfernung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die stabile Kristallmodifikation II kann auch durch Mahlen unter hohem Druck aus der Kristallmodifikation I oder der amorphen Form erhalten werden. Geeigneter Druck ist ein Druck von mindestens 5 bar.

Die Kristallmodifikation II eignet sich aufgrund ihrer Stabilität hervorragend für die Zubereitung von Formulierungen, insbesondere Suspensionsformulierungen von Pflanzenschutzmitteln. Gegenstand der Erfindung sind daher auch Pflanzenschutzmittel, welche die Kristallmodifikation II des Benzamids alleine oder in Mischung mit Hilfs- und Trägerstoffen, sowie in Mischung mit anderen Wirkstoffen enthalten. Die Erfindung schließt auch Mischungen der Kristallmodifikation II des Benzamids mit der Kristallmodifikation I des Benzamids ein, z.B. solche, die an irgendeiner Stelle des erfindungsgemäßen Umwandlungsverfahrens der Kristallmodifikationen I in die Kristallmodifikation II auftreten. Bevorzugt wird eine Wirkstoffqualität mit mehr als 80 Gew.-% der Kristallmodifikation II des Benzamids, besonders bevorzugt mit mehr als 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mit mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit mehr als 98 Gew.-%.

Gegebenenfalls wird das Benzamid der stabilen Kristallmodifikation II mit einem oder mehreren anderen Herbiziden gemischt. Auch solche Mischungen profitieren von den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kristallmodifikation II.

Aufgrund ihrer Stabilität eignet sich die stabile Kristallmodifikation II des Benzamids ganz allgemein als Ausgangsmaterial für die Herstellung jedweder dieses Benzamid enthaltender Pflanzenschutzformulierungen, auch wenn das Benzamid nach der Formulierung nicht mehr in dieser Form, sondern etwa in gelöster Form vorliegt.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verfahren zur Herstellung des Benzamids enthaltenden Pflanzenschutzformulierungen, welche die stabile Kristallmodifikation II des Benzamids verwenden sowie dieses Benzamid

enthaltende Pflanzenschutzformulierungen, die aus der stabilen Kristallmodifikation II des Benzamids erhalten wurden. Durch den Einsatz der stabilen Kristallmodifikation II wird die Sicherheit für Zubereitungen des Benzamids erhöht und somit das Risiko falscher Dosierungen verringert.

Die stabile Kristallmodifikation II des Benzamids kann in bekannter Weise in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Suspensionskonzentrate, kolloidale Konzentrate, dispergierbare Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (Emulsionskonzentrate), Emulsionsbeizen, Suspensionsbeizen, Granulate, Mikrogranulate, Suspoemulsionen, Öldispersionen, wasserlösliche Granulate, wasserlösliche Konzentrate und wasserdispergierbare Granulate, unter Verwendung geeigneter Hilfs- und Trägerstoffe oder Lösemittel. Hierbei soll die wirksame Verbindung in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 90 Gew.-% der Gesamtmischung vorhanden sein, d.h. in Mengen, die ausreichend sind, um den notwendigen Dosierungsspiegel zu erreichen. Die Formulierungen werden beispielsweise hergestellt durch Verstrecken der stabilen Kristallmodifikation II des Benzamids mit Lösemitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgier- und/oder Dispergiermitteln, und/oder anderen Hilfsstoffen, wie z.B. Penetrationshilfsmitteln.

Die Anwendung erfolgt in der üblichen Weise, indem die unerwünschten Pflanzen und/oder ihr Lebensraum mit dem Wirkstoff bzw. dessen Formulierung in Kontakt gebracht werden.

Darüberhinaus lässt sich die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation II des Benzamids besonders gut aufarbeiten, filtrieren und reinigen.

Das Benzamid in der stabilen Kristallmodifikation II zeigt eine hervorragende herbizide Wirkung gegenüber Vertretern der Gruppe sowohl der monokotylen als auch der dikotylen Pflanzen. Beispielhaft seien hier genannt:

Dikotyle Pflanzen der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda,

Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Monokotyle Pflanzen der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der stabilen Kristallmodifikation II des Benzamids zur Herstellung eines Pflanzenschutzmittels zur Behandlung des Unkrautbefalls.

Die erfindungsgemäße stabile Kristallmodifikation II des Benzamids ist aufgrund ihrer hohen Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in Kulturen von beispielsweise Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Reis, Mais, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Baumwolle und Soja, insbesondere in Weizen, Gerste, Hafer und Roggen, geeignet.

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 schützbaeren oder nicht schützbaeren 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, Stengel, 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 der erfindungsgemäßen Kristallmodifikation II des Benzanids erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen oder Aufstreichen.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Benzanids kann, wie bereits oben ausgeführt, in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden 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 in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe,

wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und 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 in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, 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 des Wirkstoffs in der erfindungsgemäßen Kristallmodifikation II, vorzugsweise

zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Benzamids kann als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxymid (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Bflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil,

Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfuron (-methyl, -sodium), Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrasulfotole, Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyriothiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, Cyprosulfamide, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenclorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Benzamids kann als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäße Kristallmodifikation II des Benzamids kann sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie kann auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 1 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 500 g pro 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 bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind.

Dies können Sorten, 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 - auch in Kombination mit anderen agrochemischen Wirkstoffen - , besseres Pflanzenwachstum der Kulturpflanzen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen 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), Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie insbesondere Mais sowie Obst-

pflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei insbesondere Mais, aber auch Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten 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, beispielsweise 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 v.a. Maissorten, jedoch ebenso 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), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien v.a. Maissorten, jedoch ebenso 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. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Ausführungsbeispiele

Herstellung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation II

Variante 1: 0,1g des gemäß den in WO 2012/028579 A1 offenbarten Methoden hergestellten Benzamids wurden in 0,5 ml Ethanol:Wasser (1:1) suspendiert. Die Suspension wird bei 25°C geschüttelt und 24 Stunden bei 20 bis 25°C gerührt. Dann werden weitere 0,5 ml Ethanol:Wasser (1:1) zugegeben und 8 Tage bei 20 bis 25°C gerührt. Die Suspension wird filtriert und der Rückstand wird bei Raumtemperatur offen stehengelassen, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Man erhält das Benzamid in der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation II.

Variante 2: 0,1g des gemäß den in WO 2012/028579 A1 offenbarten Methoden hergestellten Benzamids wurden in 0,25 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wird bei 25°C geschüttelt und 24 Stunden bei 20 bis 25°C gerührt. Dann werden weitere 0,25 ml Toluol zugegeben und 6 Tage bei 20 bis 25°C gerührt. Erneut werden weitere 0,25 ml Toluol zugegeben und 2 Tage bei 20 bis 25°C gerührt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur offen stehengelassen, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Man erhält das Benzamid in der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation II.

Stabilitätsversuche

Eine Öldispersion des Benzamids der Kristallmodifikation II zeigt im Vergleich zu einer Öldispersion des Benzamids hergestellt gemäß den in WO 2012/028579 A1 offenbarten Methoden auch nach mehreren Wochen Lagerung keine Anzeichen von Ausklumpen und Ausfällungen.

Patentansprüche

1. Thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid, worin die Kristallmodifikation

a) ein Raman-Spektrum aufweist mit Bandenmaxima [cm^{-1}] von:

3086	1044
3058	936
3034	836
3008	792
2968	769
2935	743
1690	702
1590	680
1549	641
1464	607
1452	491
1425	474
1404	426
1363	376
1313	353
1283	321
1257	301
1245	269
1181	234
1151	221
1112	199
1101	175
1074	109

und

- b) ein Röntgen-Pulver-Diffraktometrie Muster mit folgenden Peaks, angegeben in Grad 2 Theta, aufweist:

6,7	26,0
11,3	26,9
13,6	27,4
14,0	28,2
15,1	28,5
17,1	29,7
18,0	30,0
20,0	30,7
20,3	31,5
20,5	31,6
20,7	32,2
21,5	32,8
22,2	33,3
22,6	33,6
22,8	34,6
23,5	35,4
23,9	35,8
24,1	36,4
24,8	36,9

2. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an der thermodynamischen stabilen Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)benzamid gemäß Anspruch 1 und gängigen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Hilfsstoffen.

3. Herbizides Mittel, enthaltend die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl)

benzamid gemäß Anspruch 1 oder 2 und eine metastabile Kristallmodifikation, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl) benzamid zu mehr als 90 Gew.-% in der stabilen Kristallmodifikation vorliegt.

4. Herbizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl) benzamid zu mehr als 95 Gew.-% in der stabilen Kristallmodifikation vorliegt.

5. Herbizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl) benzamid zu mehr als 98 Gew.-% in der stabilen Kristallmodifikation vorliegt.

6. Verwendung der thermodynamisch stabilen Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl) benzamid gemäß Anspruch 1 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die thermodynamisch stabile Kristallmodifikation von 2-Chlor-3-(methylsulfanyl)-N-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-4-(trifluormethyl) benzamid gemäß Anspruch 1 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 auf die unerwünschten Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

8. Verfahren nach Anspruch 7 zur Bekämpfung von Schadpflanzen in monokotylen Pflanzenkulturen.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, worin die Pflanzenkulturen gentechnisch verändert oder durch Mutationsselektion erhalten sind.

Zeichnungen

Abbildung 1: Raman-Spektrum der metastabilen Modifikation I

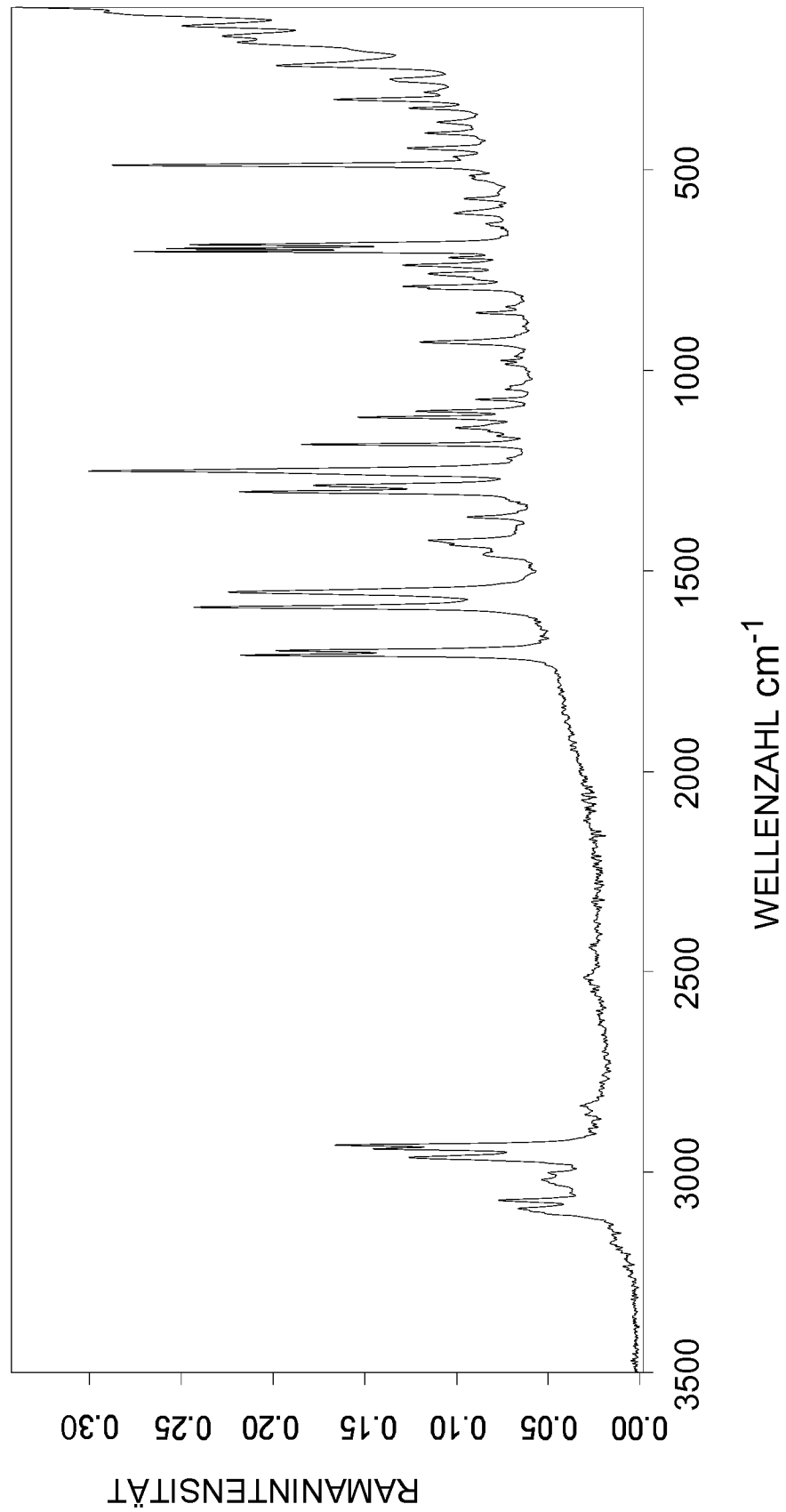


Abbildung 2: Raman-Spektrum der stabilen Modifikation II

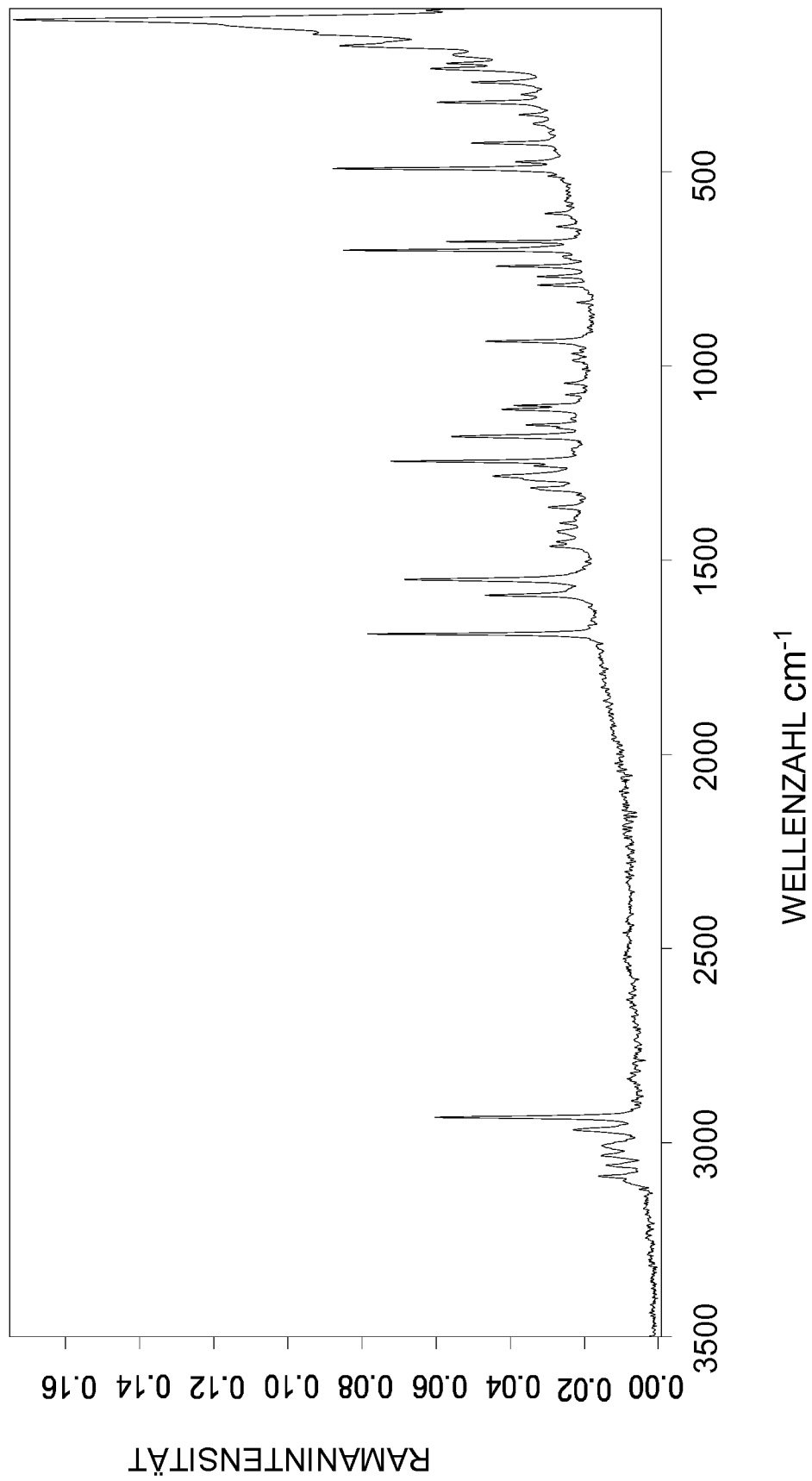


Abbildung 3: Röntgendiffraktogramm der metastabilen Modifikation I

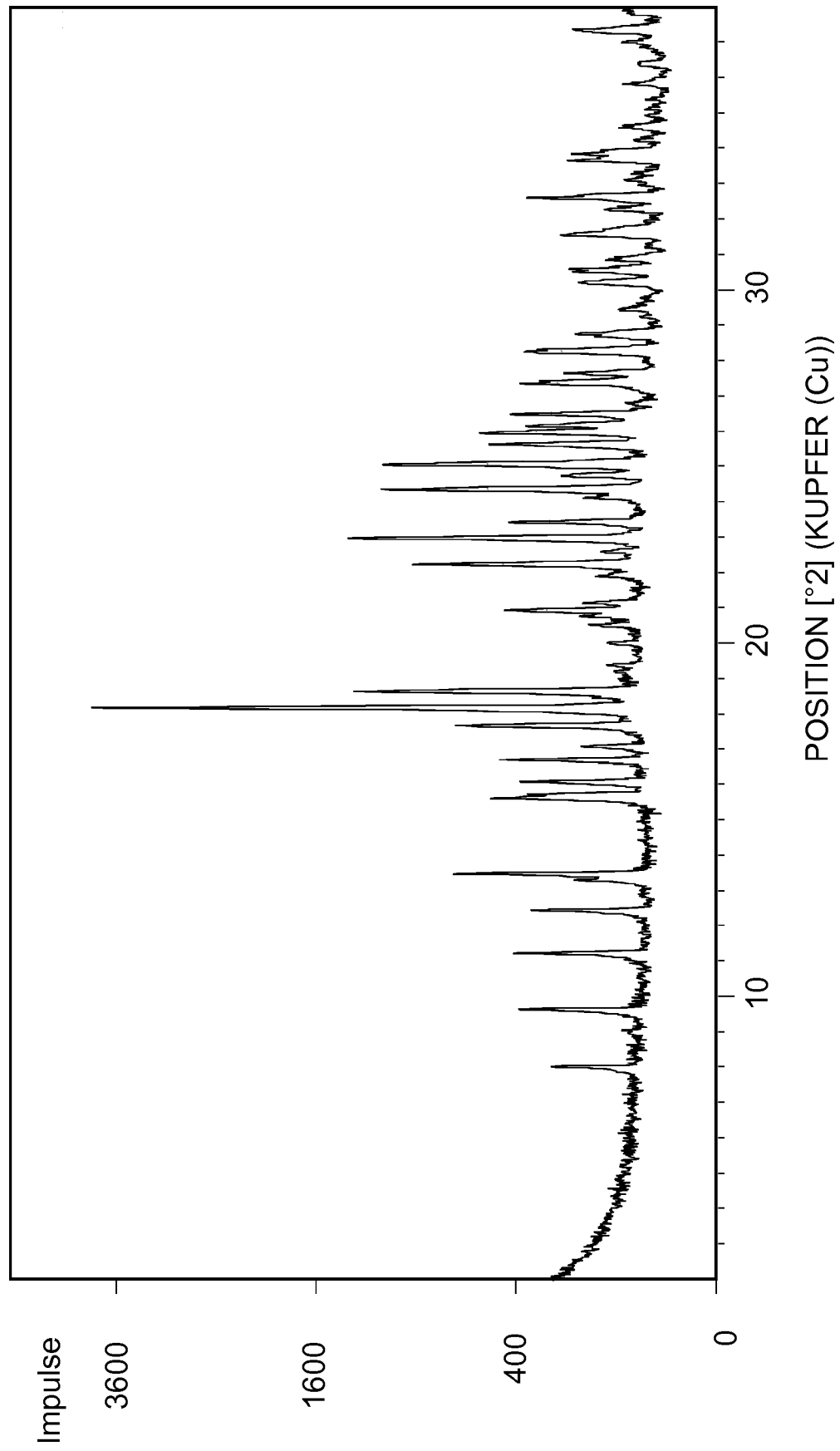
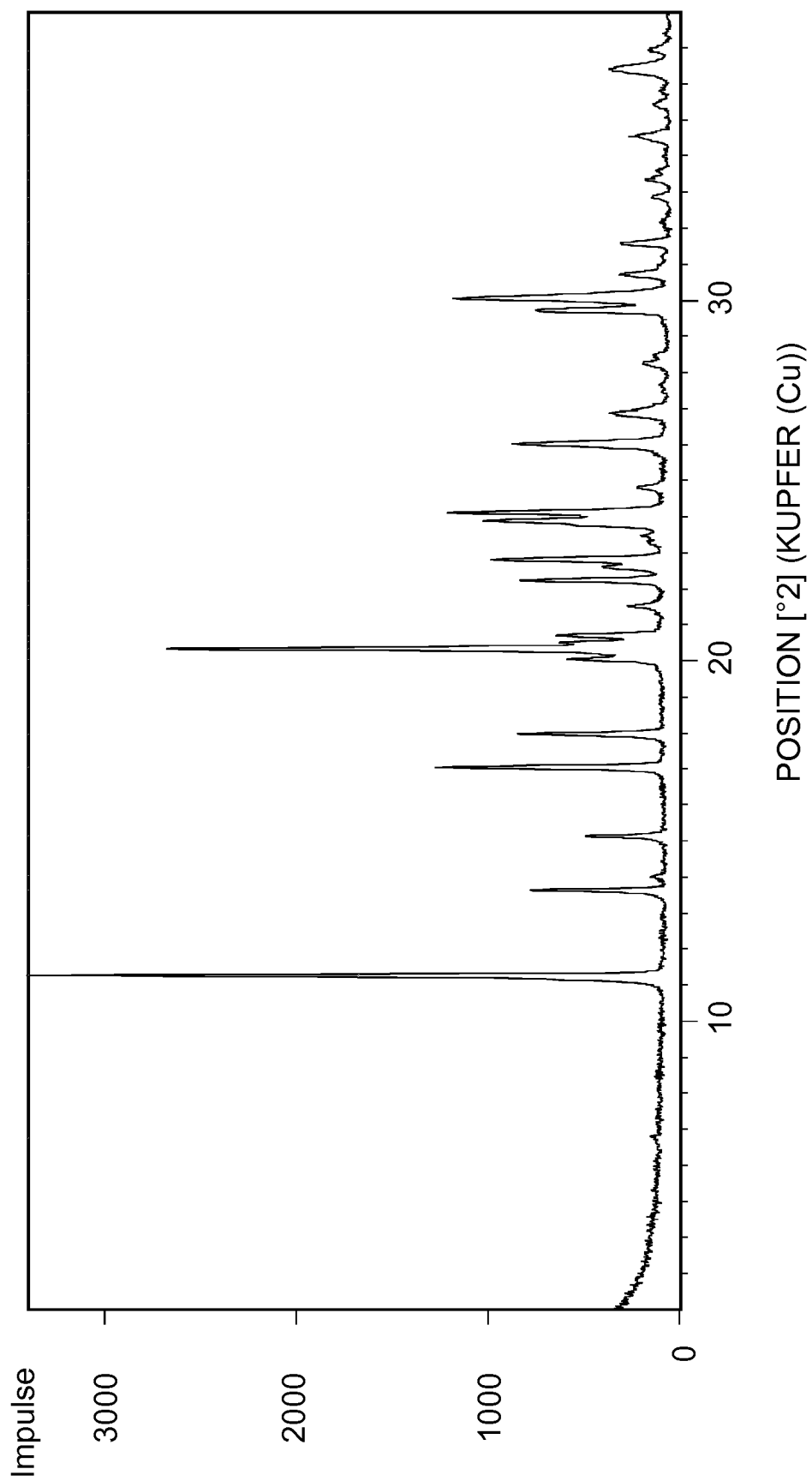


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm der stabilen Modifikation II



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/065248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N43/713 A01P13/00 C07D257/06
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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.
A	WO 2012/028579 A1 (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; BRAUN RALF [DE]; KOEHN ARNIM [DE]; VAN ALMS) 8 March 2012 (2012-03-08) cited in the application compound 4-638 on page 135 -----	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

22 August 2016

Date of mailing of the international search report

29/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Götz, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065248

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012028579	A1	08-03-2012	
		AR 082828 A1	09-01-2013
		AU 2011298424 A1	21-03-2013
		BR 112013005070 A2	26-04-2016
		CA 2809487 A1	08-03-2012
		CN 103282354 A	04-09-2013
		CO 6670599 A2	15-05-2013
		DK 2611785 T3	25-08-2014
		EA 201390265 A1	30-08-2013
		EP 2611785 A1	10-07-2013
		ES 2503815 T3	07-10-2014
		HR P20140779 T1	07-11-2014
		IL 224757 A	30-06-2015
		JP 5805767 B2	10-11-2015
		JP 2013536817 A	26-09-2013
		KR 20130101506 A	13-09-2013
		PT 2611785 E	09-09-2014
		TW 201221059 A	01-06-2012
		UA 109150 C2	27-07-2015
		US 2012058892 A1	08-03-2012
		UY 33583 A	30-03-2012
		WO 2012028579 A1	08-03-2012
		ZA 201302334 B	25-09-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A01N43/713 A01P13/00 C07D257/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A01N C07D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2012/028579 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BRAUN RALF [DE]; KOEHN ARNIM [DE]; VAN ALMS) 8. März 2012 (2012-03-08) in der Anmeldung erwähnt compound 4-638 on page 135 -----	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

22. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, Gerhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/065248

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012028579 A1	08-03-2012	AR 082828 A1	09-01-2013
		AU 2011298424 A1	21-03-2013
		BR 112013005070 A2	26-04-2016
		CA 2809487 A1	08-03-2012
		CN 103282354 A	04-09-2013
		CO 6670599 A2	15-05-2013
		DK 2611785 T3	25-08-2014
		EA 201390265 A1	30-08-2013
		EP 2611785 A1	10-07-2013
		ES 2503815 T3	07-10-2014
		HR P20140779 T1	07-11-2014
		IL 224757 A	30-06-2015
		JP 5805767 B2	10-11-2015
		JP 2013536817 A	26-09-2013
		KR 20130101506 A	13-09-2013
		PT 2611785 E	09-09-2014
		TW 201221059 A	01-06-2012
		UA 109150 C2	27-07-2015
		US 2012058892 A1	08-03-2012
		UY 33583 A	30-03-2012
		WO 2012028579 A1	08-03-2012
		ZA 201302334 B	25-09-2014
