

(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. Mai 2013 (30.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/076227 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 263/32 (2006.01) A01N 43/76 (2006.01)
C07D 277/24 (2006.01) A01N 43/78 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/073426
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
23. November 2012 (23.11.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11190684.8 25. November 2011 (25.11.2011) EP
- (71) **Anmelder: BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).
- (72) **Erfinder: HOFFMANN, Sebastian;** Farnweg 7, 41470 Neuss (DE). **HELMKE, Hendrik;** Zum Morgengraben 22, 65835 Liederbach (DE). **PERIS, Gorka;** Christinastr. 39, 50733 Köln (DE). **NISING, Carl, Friedrich;** Hüschedeider Str. 38c, 51381 Leverkusen (DE). **TSUCHIYA, Tomoki;** 16 rue Jean Marie Leclair, F-69009 Lyon (FR). **SUDAU, Alexander;** Brucher Weg 5A, 42799 Leichlingen (DE). **BENTING, Jürgen;** Amselstr. 7, 42799 Leichlingen (DE). **BERNIER, David;** 38, quai Joseph Gillet, F-69004 Lyon (FR).
- (74) **Anwalt: BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH;** Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, 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)



WO 2013/076227 A1

(54) **Title:** NOVEL HETEROCYCLIC ALKANOL-DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung:** NEUE HETEROCYCLISCHE ALKANOL-DERIVATE

(57) **Abstract:** The present invention relates to novel heterocyclic alkanol derivatives, to a method for producing said compounds, to agents comprising said compounds, and to the use thereof as biologically active compounds, in particular for controlling destructive microorganisms in pest management in material protection, and as plant growth regulators.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Alkanol-Derivate, Verfahren zum Herstellen dieser Verbindungen, Mittel enthaltend diese Verbindungen, sowie deren Verwendung als biologisch aktive Verbindungen, insbesondere zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Materialschutz und als Pflanzenwachstumsregulatoren.

Neue heterocyclische Alkanol-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Alkanol-Derivate, Verfahren zum Herstellen dieser Verbindungen, Mittel enthaltend diese Verbindungen, sowie deren Verwendung als biologisch aktive Verbindungen, insbesondere zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und im Material-

5

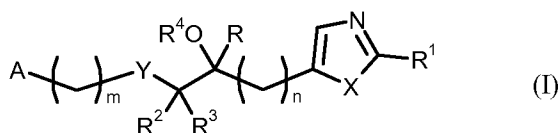
schutz und als Pflanzenwachstumsregulatoren.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte heterocyclische Alkanol-Derivate im Pflanzenschutz als Fungizide und/oder Wachstumsregulatoren eingesetzt werden können (vgl. EP-A 0 395 175, EP-A 0 409 418).

Da sich die ökologischen und ökonomischen Anforderungen an moderne Wirkstoffe, z.B. Fungizide, laufend erhöhen, beispielsweise bezüglich Wirkspektrum, Toxizität, Selektivität, Aufwandmenge, Rückstandsbildung und günstige Herstellbarkeit, und außerdem z.B. Probleme mit Resistenzen auftreten können, besteht die ständige Notwendigkeit, neue fungizide Mittel zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

10

Es wurden nun neue heterocyclische Alkanol-Derivate der Formel (I)



15

gefunden, in welcher

X für O oder S steht,

Y für O, S, SO, SO₂, -CH₂- oder eine direkte Bindung steht,

m für 0 oder 1 steht,

n für 0 oder 1 steht,

20

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

R¹ für Wasserstoff, SH, Alkylthio, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder Si(Alkyl)₃ steht,

R² für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R³ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

25

R⁴ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkyl, Formyl oder Trialkylsilyl steht,

R² und R³ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

R und R² außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

R und R⁴ außerdem gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes C₁-C₄-Alkylen oder C₁-C₄-Alkylenoxy stehen können, wobei der Sauerstoff dieser Gruppe mit R verbunden ist, sodass ein gegebenenfalls substituierter Tetrahydrofuran-2-yl-, 1,3-Dioxetan-2-yl-, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl oder 1,3-Dioxepan-2-yl-Ring entsteht,

30

R⁴ und R² außerdem für eine direkte Bindung stehen können,

Y und R³ außerdem gemeinsam eine Doppelbindung bilden können, wenn m für 1 steht,

A für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,

sowie deren agrochemisch wirksamen Salze.

Die erhältlichen Salze weisen ebenfalls fungizide und/oder pflanzenwachstumsregulatorische Eigenschaften auf.

Die erfindungsgemäß verwendbaren heterocyclischen Alkanol-Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Restdefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endprodukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte (siehe auch unten unter „Erläuterungen der Verfahren und Zwischenprodukte“) gleichermaßen.

- X steht bevorzugt für S.
- X steht ebenfalls bevorzugt für O.
- Y steht bevorzugt für O.
- 10 Y steht ebenfalls bevorzugt für -CH₂-.
- Y steht ebenfalls bevorzugt für eine direkte Bindung.
- Y steht ebenfalls bevorzugt für S oder SO₂.
- Y steht besonders bevorzugt für Sauerstoff.
- Y steht ebenfalls besonders bevorzugt für CH₂.
- 15 Y steht besonders bevorzugt für eine direkte Bindung.
- m steht bevorzugt für 0.
- m steht ebenfalls bevorzugt für 1.
- n steht bevorzugt für 0.
- n steht ebenfalls bevorzugt für 1.
- 20 R steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₇-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₇-Alkenyl, C₂-C₇-Halogenalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy-C₁-C₃-alkyl, Tri(C₁-C₃-alkyl)silyl-C₁-C₃-alkyl, für jeweils im Cycloalkylteil gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenoxy (welches wiederum durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann) substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₃-alkyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl.
- 25 R steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Halogenalkenyl, C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₃-Haloalkoxy-C₁-C₂-alkyl, Tri(C₁-C₂-alkyl)silyl-C₁-C₂-alkyl, für jeweils im Cycloalkylteil gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenoxy (welches wiederum durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann) substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl,
- 30 R steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, *tert*-Butyl, Isopropyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxymethyl, Trimethylsilylmethyl, 1-Chlorcyclopropyl, 1-Fluorcyclopropyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Methoxy-
- 35

cyclopropyl, 1-Methylthiocyclopropyl, 1-Trifluormethylcyclopropyl, 1-Phenoxy-cyclopropyl, 1-(2-Chlorphenoxy)cyclopropyl, 1-(2-Fluorphenoxy)cyclopropyl, 1-(4-Fluorphenoxy)cyclopropyl, 1-(2,4-Difluorphenoxy)cyclopropyl, (3E)-4-Chlor-2-methylbut-3-en-2-yl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Cyclopropylmethyl, 1-Cyclopropylethyl, 2-Cyclopropylethyl, 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Methylphenyl.

R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, SH, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen.

R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, SH, Methylthio, Ethylthio, Methoxy, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

R² steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl.

10 R² steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für Methyl.

R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl.

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

15 R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl, C₁-C₃-Alkyl, Formyl, (C₁-C₃-Halogenalkyl)-carbonyl oder Tri(C₁-C₃-alkyl)-silyl.

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methylcarbonyl oder Trimethylsilyl.

R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R² und R³ stehen außerdem gemeinsam bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, substituiertes C₂-C₅Alkylen.

20 R² und R³ stehen außerdem gemeinsam besonders bevorzugt für -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)CH(CH₃)-.

R² und R³ stehen außerdem gemeinsam ganz besonders bevorzugt für -(CH₂)₂-.

R und R² stehen außerdem gemeinsam bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Methyl, substituiertes C₂-C₅Alkylen.

25 R und R² stehen außerdem gemeinsam besonders bevorzugt für -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂C(CH₃)₂-, -C(CH₃)₂(CH₂)₂- oder -(CH₂)CH(CH₃)-.

R und R² stehen außerdem gemeinsam ganz besonders bevorzugt für -(CH₂)₂-.

R und R⁴ stehen gemeinsam außerdem bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes -(CH₂)₃-, -CH₂O-, -(CH₂)₂O-, -(CH₂)₃O-, wobei der Sauerstoff dieser Gruppe jeweils mit R verbunden ist, sodass ein gegebenenfalls substituierter Tetrahydrofuran-2-yl-, 1,3-Dioxetan-2-yl-, 1,3-Dioxolan-2-yl- oder 1,3-Dioxan-2-yl-Ring entsteht.

30 R und R⁴ stehen außerdem gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl substituiertes -(CH₂)₂O-, wobei der Sauerstoff dieser Gruppe mit R verbunden ist, sodass ein gegebenenfalls substituierter 1,3-Dioxolan-2-yl entsteht.

35

R⁴ und R² stehen gemeinsam ebenfalls bevorzugt für eine direkte Bindung.

A steht bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes Phenyl, wobei
Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, OH, SH, C(Alkyl)(=NOAlkyl), C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-
C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio,
5 C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Halogenalki-
nyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-
sulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Formyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyl, C₂-
C₅-Alkoxycarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-
Alkylcarbonyloxy, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyloxy, Trialkylsilyl, oder für jeweils gegebenenfalls
10 durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkylcarbonyl mono-
substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.

A steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes Phenyl,
wobei

Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, C(C₁-C₅-Alkyl)(=NO(C₁-C₅-Alkyl)), C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl,
15 C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl-
thio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₂-C₅-Alkylcarbo-
nyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-Alkylcarbonyloxy, oder
für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder
C₂-C₄-Alkylcarbonyl monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.

A steht ganz besonders bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes Phenyl,
wobei

Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, C(C₁-C₄-Alkyl)(=NO(C₁-C₄-Alkyl)), C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl,
20 C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkyl-
thio, C₁-C₂-Alkylsulfinyl, C₁-C₂-Alkylsulfonyl, Acetyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl-
carbonyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-
C₂-Alkoxy, Acetyl, monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.

A steht insbesondere bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes Phenyl,
wobei

Z¹ für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, CH(=NOMe), Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl,
30 Cyclohexyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl,
Difluormethyl, Dichlormethyl, Difluorchlormethyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy,
Methylthio, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, oder für jeweils gegebenenfalls durch
Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl,
Difluorchlormethyl, Methoxy, Acetyl, monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio
35 steht.

A steht ebenfalls bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes 1-Naphthyl,
wobei

- Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, OH, SH, C(Alkyl)(=NOAlkyl), C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₂-C₄-Halogenalkynyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Formyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-Alkylcarbonyloxy, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyloxy, Trialkylsilyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkylcarbonyl monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.
- 5
- 10 A steht ebenfalls bevorzugt für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes 2-Naphthyl, wobei
- Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, OH, SH, C(Alkyl)(=NOAlkyl), C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₂-C₄-Halogenalkynyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Formyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-Alkylcarbonyloxy, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyloxy, Trialkylsilyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkylcarbonyl monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.
- 15
- 20
- A steht ebenfalls bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Z² substituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl ausgewählt aus Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Isoxazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und Triazinyl, wobei
- 25
- Z² für Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht.
- A steht ebenfalls besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Z² substituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl ausgewählt aus 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 1-Pyrazolyl, 1H-Imidazol-2-yl, 1H-Imidazol-4-yl, 1H-Imidazol-5-yl, 1H-Imidazol-1-yl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isouthiazolyl, 4-Isouthiazolyl, 5-Isouthiazolyl, 1H-1,2,3-Triazol-1-yl, 1H-1,2,3-Triazol-4-yl, 1H-1,2,3-Triazol-5-yl, 2H-1,2,3-Triazol-2-yl, 2H-1,2,3-Triazol-4-yl, 1H-1,2,4-Triazol-3-yl, 1H-1,2,4-Triazol-5-yl, 1H-1,2,4-Triazol-1-yl, 4H-1,2,4-Triazol-3-yl, 4H-1,2,4-Triazol-4-yl, 1H-Tetrazol-1-yl, 1H-Tetrazol-5-yl, 2H-Tetrazol-2-yl, 2H-Tetrazol-5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-
- 30
- 35

Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, wobei

Z^2 für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl monosubstituiertes Phenyl oder Phenoxy steht.

A steht ebenfalls ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Z^2 substituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl ausgewählt aus 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 3-Isioxazolyl, 4-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1H-1,2,3-Triazol-1-yl, 1H-1,2,3-Triazol-4-yl, 1H-1,2,3-Triazol-5-yl, 1H-1,2,4-Triazol-3-yl, 1H-1,2,4-Triazol-5-yl, 1H-1,2,4-Triazol-1-yl, 1H-Tetrazol-1-yl, 1H-Tetrazol-5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, wobei

Z^2 für Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, i-, s- oder t- Butyl, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trichlormethyl, Difluormethyl, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Dichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluorchlormethoxy steht,

Z^2 außerdem für Phenyl steht, welches durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiert ist.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^2 und R^3 gemeinsam für $-(CH_2)_2-$ steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R^4 für Wasserstoff steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher Y für O steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher Y für eine direkte Bindung steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher A für Phenyl steht, welches gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiert sein kann. Im Falle einer Einfachsubstitution ist der Substituent bevorzugt in 4-Position.

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.

Außerdem können einzelne Definitionen entfallen.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in welcher alle Reste jeweils die oben genannten besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: (auch in Kombinationen wie Halogenalkyl, Halogenalkoxy usw.) Fluor, Chlor, Brom und Iod;

Alkyl: (auch in Kombinationen wie Alkylthio, Alkoxy usw.) gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl; Heptyl, Octyl.

Halogenalkyl: (auch in Kombinationen wie Halogenalkylthio, Halogenalkoxy usw.) geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₃-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl und 1,1,1-Trifluorprop-2-yl.

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Aryl: unsubstituierter oder substituierter, aromatischer, mono-, bi- oder tricyclischer Ring, z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl (Anthryl), Phenanthracenyl (Phenanthryl).

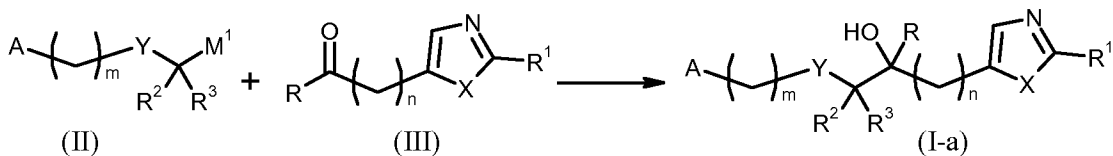
Hetaryl: unsubstituierter oder substituierter, ungesättigter heterocyclischer 5- bis 7-gliedriger Ring, enthaltend bis zu 4 Stickstoffatome oder alternativ 1 Stickstoffatom und bis zu 2 weitere Heteroatome, ausgewählt aus N,

O und S: z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 1-Pyrazolyl, 1H-Imidazol-2-yl, 1H-Imidazol-4-yl, 1H-Imidazol-5-yl, 1H-Imidazol-1-yl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 1H-1,2,3-Triazol-1-yl, 1H-1,2,3-Triazol-4-yl, 1H-1,2,3-Triazol-5-yl, 2H-1,2,3-Triazol-2-yl, 2H-1,2,3-Triazol-4-yl, 1H-1,2,4-Triazol-3-yl, 1H-1,2,4-Triazol-5-yl, 1H-1,2,4-Triazol-1-yl, 4H-1,2,4-Triazol-3-yl, 4H-1,2,4-Triazol-4-yl, 1H-Tetrazol-1-yl, 1H-Tetrazol-5-yl, 2H-Tetrazol-2-yl, 2H-Tetrazol-5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl.

Erläuterung der Verfahren und Zwischenprodukte

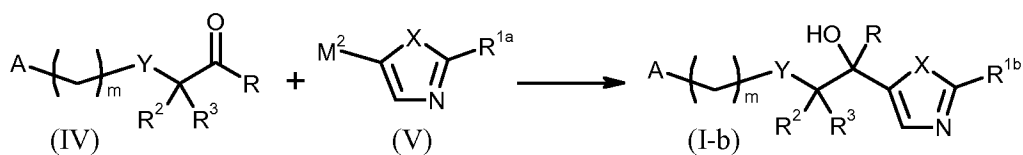
Die heterocyclischen Alkanol-Derivate der Formel (I) lassen sich auf unterschiedliche Weise herstellen (vgl. EP-A 0 409 418 und EP-A 0 395 175). Im Folgenden sind die möglichen Verfahren zunächst schematisch dargestellt. Wenn nicht anders angegeben haben die angegebenen Reste die oben angegebenen Bedeutungen. Wenn nicht anders angegeben haben die Reste die oben angegebenen Bedeutungen.

Schema 1: Verfahren A



M¹ steht für ein Metall oder Metallhalogenid, z.B. Lithium, Magnesium (Mg-Hal, mit Hal = Halogen), Titan [Ti(OAlk)₃, mit Alk = C₁-C₄-Alkyl].

Schema 2: Verfahren B (n = 0)

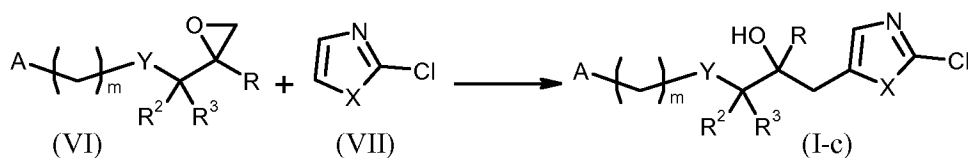


M² steht für ein Metall, z.B. Lithium.

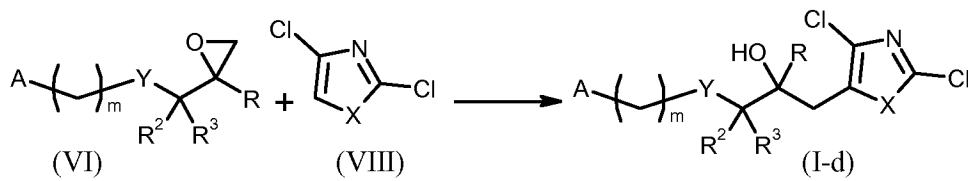
R^{1a} steht für Chlor und Si(Alkyl)₃.

R^{1b} steht für Wasserstoff, Chlor und Si(Alkyl)₃.

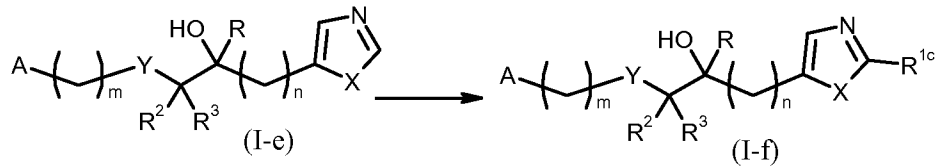
Schema 3: Verfahren C (n = 1, R¹ = Chlor)



Schema 4: Verfahren D ($n = 1, R^1 = \text{Chlor}$)



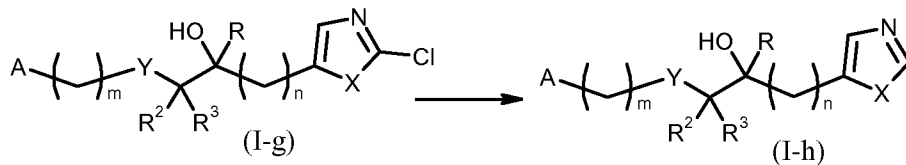
Schema 5: Verfahren E



5

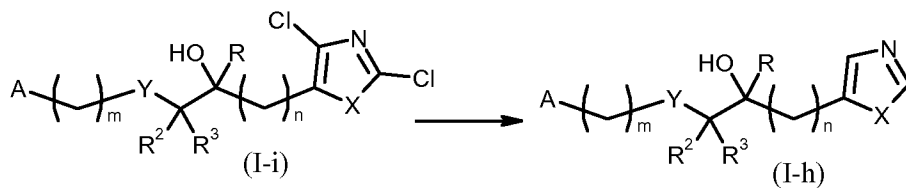
R^{1c} steht für SH, Alkylthio, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro.

Schema 6: Verfahren F

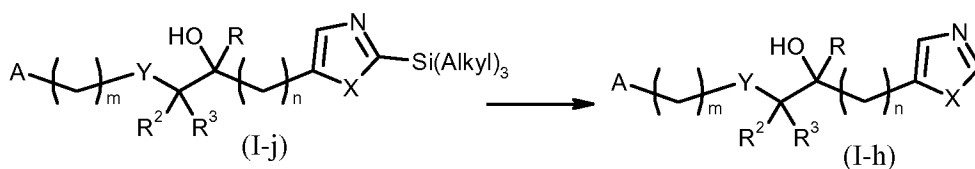


10

Schema 7: Verfahren G

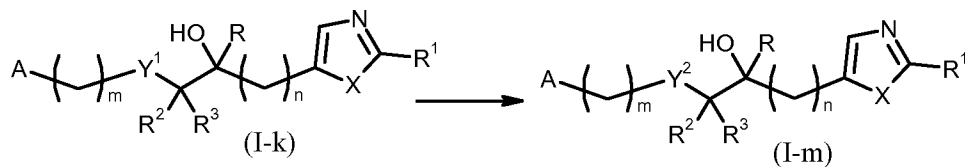


Schema 8: Verfahren H



15

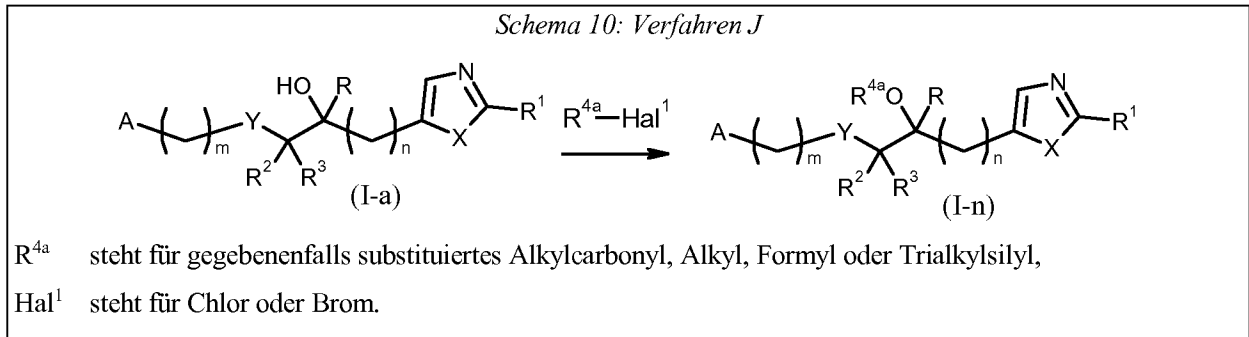
Schema 9: Verfahren I



Y^1 steht für S.

20

Y^2 steht für SO oder SO₂.



5

Bevorzugte Restdefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten Formeln und Schemata sind bereits oben angegeben. Diese Definitionen gelten nicht nur für die Endprodukte der Formel (I) sondern auch für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

Verfahren A

10 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens A als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II) sind teilweise bekannt. Sie lassen sich auf bekannte Weise herstellen (vgl. Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2408-2412).

Die weiterhin als Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen Verfahrens A benötigten Ketone der Formel (III) lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. EP-A 0 409 418, EP-A 0 395 175).

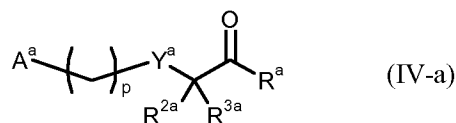
15 Das erfindungsgemäße Verfahren A wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dichlormethan, bei Temperaturen von -80°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird mit einem Protonendonator abgefangen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas, wie insbesondere Stickstoff oder Argon, vorgenommen.

20 Verfahren B

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens B als Ausgangsstoffe benötigten Ketone der Formel (IV) sind teilweise bekannt. Sie lassen sich auf bekannte Weise herstellen (vgl. EP-A 0 409 418, DE-A 34 40 116, EP-A 0 180 136, JP-A 06-279419, DE-A 32 20 730, JP-A 04-112874).

Neu sind beispielsweise Ketone der Formel (IV-a)



25

in welcher

Y^a für O, S, SO oder SO_2 , steht,

p für 0 oder 1 steht,

R^a für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

30 R^{2a} für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{3a} für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{2a} und R^{3a} außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C_2 - C_5 Alkylen stehen können,

A^a für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

Dabei haben Y^a, p, R^a, R^{2a}, R^{3a} und A^a jeweils – soweit anwendbar – die bevorzugten, besonders bevorzugten, ganz besonders bevorzugten bzw. insbesondere bevorzugten Bedeutungen wie Y, m, R, R², R³ und A.

Bevorzugt sind Ketone der Formel (IV-a), in welcher R^{2a} und R^{3a} jeweils für Methyl stehen.

5 Bevorzugt sind Ketone der Formel (IV-a), in welcher R^{2a} und R^{3a} gemeinsam für -(CH₂)₂- stehen.

Bevorzugt sind Ketone der Formel (IV-a), in welcher R^a für tert-Butyl steht.

Bevorzugt sind Ketone der Formel (IV-a), in welcher R^a für einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio substituiertes Phenyl steht.

10 Die weiterhin als Ausgangsstoffe des erfindungsgemäßen Verfahrens B benötigten organometallischen Heterocylen der Formel (V) sind bekannt (vgl. EP-A 0 409 418 und EP-A 0 395 175).

Bei der Herstellung von organometallischen Heterocylen der Formel (V) ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die 2-Position mit einer geeigneten Schutzgruppe, z.B. Trimethylsilyl, zu versehen, um M² in die 5-Position zu dirigieren. Diese Schutzgruppe kann, muss aber nicht, vor der Reaktion mit den Ketonen der Formel (IV) abgespalten werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren B wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, bei Temperaturen von -120°C bis +80°C durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird mit einem Protonendonator abgefangen.

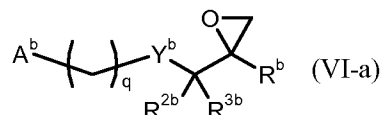
Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas, wie insbesondere Stickstoff oder Argon, vorgenommen.

20

Verfahren C

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens C als Ausgangsstoffe benötigten Oxiran-Derivate der Formel (VI) sind teilweise bekannt (z.B. DE-A 36 08 792, DE-A 35 35 456) oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. EP-A 0 121 171, DE-A 36 08 792, DE-A 35 35 456, DE-A 36 27 071).

25 Neu sind beispielsweise Oxiran-Derivate der Formel (VI-a)



in welcher

Y^b für O, S, SO oder SO₂, steht,

q für 0 oder 1 steht,

30 R^b für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

R^{2b} für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{3b} für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{2b} und R^{3b} außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

A^b für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

Dabei haben Y^b , q , R^b , R^{2b} , R^{3b} und A^b jeweils – soweit anwendbar – die bevorzugten, besonders bevorzugten, ganz besonders bevorzugten bzw. insbesondere bevorzugten Bedeutungen wie Y , m , R , R^2 , R^3 und A .

Bevorzugt sind Ketone der Formel (VI-a), in welcher R^{2b} und R^{3b} jeweils für Methyl stehen.

Bevorzugt sind Ketone der Formel (VI-a), in welcher R^{2b} und R^{3b} gemeinsam für $-(CH_2)_2-$ stehen.

5 Bevorzugt sind Ketone der Formel (VI-a), in welcher R^b für tert-Butyl steht.

Bevorzugt sind Ketone der Formel (VI-a), in welcher R^b für einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.

2-Chlor-1,3-thiazol der Formel (VII) ist bekannt.

10 Zur Umsetzung von Oxiran-Derivaten der Formel (VI) können metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkyllithiumverbindungen (z.B. n-Butyllithium) verwendet werden (vgl. EP-A 0 395 175).

Das erfindungsgemäße Verfahren C wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, bei Temperaturen von -120°C bis $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird mit einem Protonendonator abgefangen.

15 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas, wie insbesondere Stickstoff oder Argon, vorgenommen.

Verfahren D

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D als Ausgangsstoffe benötigten Oxiran-Derivate der Formel (VI) sind bereits oben unter Verfahren C beschrieben.

2,4-Dichlor-1,3-thiazol der Formel (VIII) ist bekannt.

20 Zur Umsetzung von Oxiran-Derivaten der Formel (VIII) können metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkyllithiumverbindungen (z.B. n-Butyllithium) verwendet werden (vgl. EP-A 0 395 175).

Das erfindungsgemäße Verfahren D wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, bei Temperaturen von -120°C bis $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird mit einem Protonendonator abgefangen.

25 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas, wie insbesondere Stickstoff oder Argon, vorgenommen.

Verfahren E

Die im Rahmen der oben genannten Verfahren herstellbaren Verbindungen der Formel (I-e) können weiter zu den Zielverbindungen der allgemeinen Struktur (I-f) umgesetzt werden.

30 Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel (I-e) können metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkyllithiumverbindungen (z.B. n-Butyllithium) verwendet werden (vgl. EP-A 0 906 292).

Die intermediär entstehende organometallische Verbindung wird üblicherweise mit einem Elektrophil (z.B. Schwefel, Alkylhalogenid, Interhalogenverbindung) zur Zielverbindung (I-f) umgesetzt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren E wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, bei Temperaturen von -120°C bis $+80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird mit einem Protonendonator abgefangen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird vorzugsweise unter Inertgas, wie insbesondere Stickstoff oder Argon, vorgenommen

Verfahren F

Die im Rahmen der oben genannten Verfahren herstellbaren Verbindungen der Formel (I-g) können weiter zu den Zielverbindungen der allgemeinen Struktur (I-h) umgesetzt werden.

Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel (I-g) können Metalle, vorzugsweise Zink verwendet werden (vgl. EP-A 0 395 175).

Das erfindungsgemäße Verfahren F wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder auch organischen Säuren, z. B. Essigsäure, bei Temperaturen von -120°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

10 Verfahren G

Die im Rahmen der oben genannten Verfahren herstellbaren Verbindungen der Formel (I-i) können weiter zu den Zielverbindungen der allgemeinen Struktur (I-h) umgesetzt werden.

Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel (I-i) können Metalle, vorzugsweise Raney-Nickel oder Palladium, und Wasserstoff, üblicherweise 1 bis 50 bar, verwendet werden (vgl. Synthetic Communications, 1995, 4081-4086).

Das erfindungsgemäße Verfahren G wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen von 0°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Verfahren H

Die im Rahmen der oben genannten Verfahren herstellbaren Verbindungen der Formel (I-j) können weiter zu den Zielverbindungen der allgemeinen Struktur (I-h) umgesetzt werden.

Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel (I-j) können anorganische oder organische Säuren, vorzugsweise Salzsäure und p-Toluolsulfonsäure (vgl. US 2009/0318436A, US 2008/0267942A, Organic Letters, 2010, 236-238), oder Fluoride, vorzugsweise Tetrabutylammoniumfluorid, verwendet werden (vgl. Organic Letters, 2010, 5470-5473).

Das erfindungsgemäße Verfahren H wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran, bei Temperaturen von -40°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Verfahren I

Die im Rahmen der oben genannten Verfahren herstellbaren Verbindungen der Formel (I-k) können weiter zu den Zielverbindungen der allgemeinen Struktur (I-m) umgesetzt werden.

Zur Umsetzung von I können Oxidationsmittel, insbesondere Peroxide oder Persäuren (z. B. Wasserstoffperoxyd oder meta-Chlorperbenzoesäure) verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren I wird üblicherweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, z.B. Dichlormethan bei Temperaturen von -20°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Verfahren J

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens J als Ausgangsstoffe benötigten Alkohol-Derivate der Formel (I-a) sind Gegenstand dieser Erfindung und lassen sich gemäß den Verfahren A, B, F, G, H und I herstellen.

5 Die verwendeten Halogenide R^{4a} -Hal¹ sind bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren J wird in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base durchgeführt. Gegebenenfalls wird an die erhaltene Verbindung der Formel (I-n) anschließend eine Säure oder ein Metallsalz addiert (siehe unten).

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle inerten organischen Lösungsmittel 10 infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Ketone, wie z.B. Aceton oder 2-Butanon; Nitrile, wie z.B. Acetonitril; Ester, wie z.B. Essigester; Ether, wie z.B. Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol und Toluol; oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dichlormethan.

Als Basen kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Basen in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonate, wie z.B. Natrium- oder Kali- 15 umcarbonat; Alkalihydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid; Alkalialkoholate, wie z.B. Natrium- und Kaliummethylat und -ethylat; Alkalihydride, wie z.B. Natriumhydrid; sowie niedere tertiäre Alkylamine, Cycloalkylamine und Aralkylamine, wie insbesondere Triethylamin. Besonders bevorzugt verwendet man Natriumhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 100 °C, 20 vorzugsweise zwischen 0 °C und 60 °C.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Im Allgemeinen arbeitet man zwischen 1 und 50 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 25 bar.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens D setzt man auf 1 Mol Alkohol der allgemeinen Formel (I-a) vorzugsweise 1 bis 2 Mol Halogenid der Formel R^{4a} -Hal¹ und gegebenenfalls 1 bis 2 Mol Base 25 ein. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

Die erfindungsgemäßen heterocyclischen Alkanol-Derivate der allgemeinen Formel (I) können in Säureadditions-Salze bzw. Metallsalz-Komplexe überführt werden.

Zur Herstellung von physiologisch verträglichen Säureadditionssalzen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren infrage: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoff- 30 säure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen 35 Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in be-

kannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

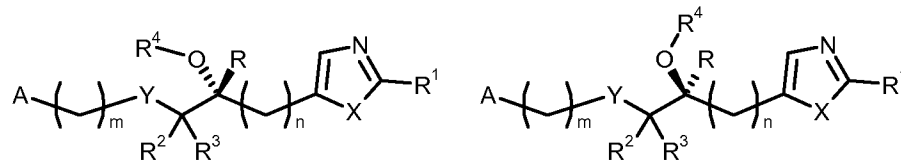
Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen und Nickel beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

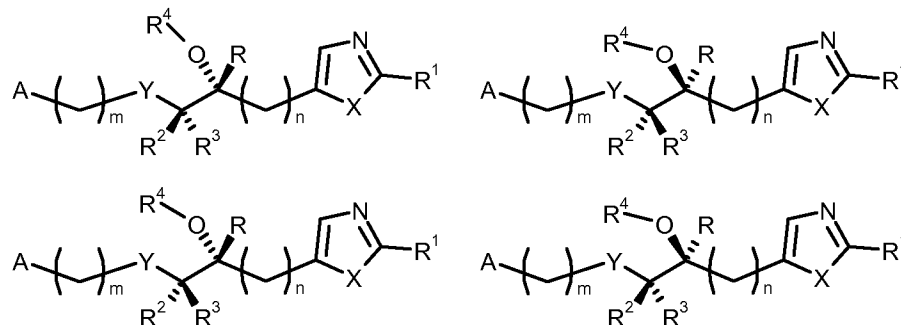
Die Metallsalz-Komplexe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zur Verbindung der allgemeinen Formel I. Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Die erfindungsgemäßen verwendbaren heterocyclischen Alkohol-Derivate können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Die Verbindungen der Formel (I) liegen insbesondere gegebenenfalls in Form von Enantiomeren vor:



Sind die Substituenten R^2 und R^3 verschieden, liegen folgende Diastereomere gegebenenfalls in unterschiedlichsten Gemischen vor:



Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Pflanzenschutzmittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, insbesondere unerwünschter Pilze, umfassend die erfindungsgemäßen Wirkstoffe. Vorzugsweise handelt es sich um fungizide Mittel, welche landwirtschaftlich verwendbare Hilfsmittel, Solventien, Trägerstoffe, oberflächenaktive Stoffe oder Streckmittel enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auf die phytopathogenen Pilze und/oder deren Lebensraum ausbringt.

5 Erfindungsgemäß bedeutet Trägerstoff eine natürliche oder synthetische, organische oder anorganische Substanz, mit welchen die Wirkstoffe zur besseren Anwendbarkeit, v.a. zum Aufbringen auf Pflanzen oder Pflanzenteile oder Saatgut, gemischt oder verbunden sind. Der Trägerstoff, welcher fest oder flüssig sein kann, ist im Allgemeinen inert und sollte in der Landwirtschaft verwendbar sein.

Als feste oder flüssige Trägerstoffe kommen infrage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und natürliche oder synthetische Silikate, Harze, Wachse, feste Düngemittel, Wasser, Alkohole, besonders Butanol, organische Solventien, Mineral- und Pflanzenöle sowie Derivate hiervon. Mischungen solcher Trägerstoffe können ebenfalls verwendet werden. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie
15 Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel.

Als verflüssigte gasförmige Streckmittel oder Trägerstoffe kommen solche Flüssigkeiten infrage, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

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

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 Dichlormethan, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, 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.

30 Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z.B. oberflächenaktive Stoffe. Als oberflächenaktive Stoffe kommen Emulgier- und/oder Schaum erzeugende Mittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel mit ionischen oder nicht-ionischen Eigenschaften oder Mischungen dieser oberflächenaktiven Stoffe infrage. Beispiele hierfür sind Salze von Polyacrylsäure, Salze von Lignosulphonsäure, Salze von Phenolsulphonsäure oder Naphthalinsulphonsäure, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder mit Fettsäuren oder mit Fettaminen, substituierten Phenolen (vorzugsweise Alkylphenole oder Arylphenole), Salze von
35

Sulphobornsteinsäureestern, Taurinderivate (vorzugsweise Alkyltaurate), Phosphorsäureester von polyethoxylierten Alkoholen oder Phenole, Fettsäureester von Polyolen, und Derivate der Verbindungen enthaltend Sulphate, Sulphonate und Phosphate, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate, Eiweißhydrolysate, Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. Die Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz ist
5 notwendig, wenn einer der Wirkstoff und/oder einer der inerten Trägerstoffe nicht in Wasser löslich ist und wenn die Anwendung in Wasser erfolgt. Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen liegt zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent des erfindungsgemäßen Mittels.

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, Man-
10 gan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Gegebenenfalls können auch andere zusätzliche Komponenten enthalten sein, z.B. schützende Kolloide, Bindemittel, Klebstoffe, Verdicker, thixotrope Stoffe, Penetrationsförderer, Stabilisatoren, Sequestermittel, Komplexbildner. Im Allgemeinen können die Wirkstoffe mit jedem festen oder flüssigen Additiv, welches für Formulierungszwecke gewöhnlich verwendet wird, kombiniert werden.

15 Im Allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel und Formulierungen zwischen 0,05 und 99 Gew.-%, 0,01 und 98 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 90 % Wirkstoff, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können als solche oder in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwen-
20 dungsformen, wie Aerosole, Kapselsuspensionen, Kaltnebelkonzentrate, Heißnebelkonzentrate, verkapselte Granulate, Feingranulate, fließfähige Konzentrate für die Behandlung von Saatgut, gebrauchsfertige Lösungen, verstäubbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, Öl-in-Wasser-Emulsionen, Wasser-in-Öl-Emulsionen, Makrogranulate, Mikrogranulate, Öl dispergierbare Pulver, Öl mischbare fließfähige Konzentrate, Öl mischbare Flüssigkeiten, Schäume, Pasten, Pestizid ummanteltes Saatgut, Suspensionskonzentrate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate,
25 lösliche Konzentrate, Suspensionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, wasserlösliche Granulate oder Tabletten, wasserlösliche Pulver für Saatgutbehandlung, benetzbare Pulver, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen eingesetzt werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der
30 Wirkstoffe mit mindestens einem üblichen Streckmittel, Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Netzmittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die erfindungsgemäßen Mittel umfassen nicht nur Formulierungen, welche bereits anwendungsfertig sind und mit einer geeigneten Apparatur auf die Pflanze oder das Saatgut ausgebracht werden können, sondern auch kommerzielle Konzentrate, welche vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren (handelsüblichen) Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen (bekannten) Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren, Herbiziden, Düngemitteln, Safener bzw. Semiochemicals vorliegen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Mitteln erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, (Ver-)Spritzen, (Ver-)Sprühen, Berieseln, Verdampfen, Zerstäuben, Vernebeln, (Ver-)Streuen, Verschäumen, Bestreichen, Verstreichen, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlämmeizen, Inkruustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volumen-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.

Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Behandlung von Saatgut.

Die Erfindung betrifft weiterhin Saatgut, welches gemäß einem der im vorherigen Absatz beschriebenen Verfahren behandelt wurde. Die erfindungsgemäßen Saatgüter finden Anwendung in Verfahren zum Schutz von Saatgut vor unerwünschten Mikroorganismen. Bei diesen wird ein mit wenigstens einem erfindungsgemäßen Wirkstoff behandeltes Saatgut verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel sind auch geeignet für die Behandlung von Saatgut. Ein großer Teil des durch Schadorganismen hervorgerufenen Schadens an Kulturpflanzen wird durch den Befall des Saatguts während der Lagerung oder nach der Aussaat sowie während und nach der Keimung der Pflanze ausgelöst. Diese Phase ist besonders kritisch, weil die Wurzeln und Schösslinge der wachsenden Pflanze besonders empfindlich sind und auch nur eine kleine Schädigung zum Tod der Pflanze führen kann. Es besteht daher ein großes Interesse daran, das Saatgut und die keimende Pflanze durch Einsatz geeigneter Mittel zu schützen.

Die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen durch die Behandlung des Saatguts von Pflanzen ist seit langem bekannt und ist Gegenstand ständiger Verbesserungen. Dennoch ergeben sich bei der Behandlung von Saatgut eine Reihe von Problemen, die nicht immer zufrieden stellend gelöst werden können. So ist es erstrebenswert, Verfahren zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze zu entwickeln, die das zusätzliche Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln nach der Saat oder nach dem Auflaufen der Pflanzen überflüssig machen oder zumindest deutlich verringern. Es ist weiterhin erstrebenswert, die Menge des eingesetzten Wirkstoffs dahingehend zu optimieren, dass das Saatgut und die keimende Pflanze vor dem Befall durch phytopathogene Pilze bestmöglich geschützt werden, ohne jedoch die Pflanze selbst durch den eingesetzten Wirkstoff zu schädigen. Insbesondere sollten Verfahren zur Behandlung von Saatgut auch die intrinsischen fungiziden Eigenschaften transgener Pflanzen einbeziehen, um einen optimalen Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze bei einem minimalen Aufwand

an Pflanzenschutzmitteln zu erreichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auch auf ein Verfahren zum Schutz von Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von phytopathogenen Pilzen, indem das Saatgut mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wird. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung von Saatgut zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze vor phytopathogenen Pilzen. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches zum Schutz vor phytopathogenen Pilzen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wurde.

Die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, die Pflanzen nach dem Auflaufen schädigen, erfolgt in erster Linie durch die Behandlung des Bodens und der oberirdischen Pflanzenteile mit Pflanzenschutzmitteln. Aufgrund der Bedenken hinsichtlich eines möglichen Einflusses der Pflanzenschutzmittel auf die Umwelt und die Gesundheit von Menschen und Tieren gibt es Anstrengungen, die Menge der ausgebrachten Wirkstoffe zu vermindern.

Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung ist es, dass aufgrund der besonderen systemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel die Behandlung des Saatguts mit diesen Wirkstoffen bzw. Mitteln nicht nur das Saatgut selbst, sondern auch die daraus hervorgehenden Pflanzen nach dem Auflaufen vor phytopathogenen Pilzen schützt. Auf diese Weise kann die unmittelbare Behandlung der Kultur zum Zeitpunkt der Aussaat oder kurz danach entfallen.

Ebenso ist es als vorteilhaft anzusehen, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel insbesondere auch bei transgenem Saatgut eingesetzt werden können, wobei die aus diesem Saatgut wachsende Pflanze in der Lage ist, ein Protein zu exprimieren, welches gegen Schädlinge wirkt. Durch die Behandlung solchen Saatguts mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bzw. Mitteln können bereits durch die Expression des beispielsweise insektiziden Proteins bestimmte Schädlinge bekämpft werden. Überraschenderweise kann dabei ein weiterer synergistischer Effekt beobachtet werden, welcher zusätzlich die Effektivität zum Schutz gegen den Schädlingsbefall vergrößert.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zum Schutz von Saatgut jeglicher Pflanzensorte, die in der Landwirtschaft, im Gewächshaus, in Forsten oder im Garten- und Weinbau eingesetzt wird. Insbesondere handelt es sich dabei um Saatgut von Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen, Triticale, Hirse und Hafer), Mais, Baumwolle, Soja, Reis, Kartoffeln, Sonnenblume, Bohne, Kaffee, Rübe (z.B. Zuckerrübe und Futterrübe), Erdnuss, Raps, Mohn, Olive, Kokosnuss, Kakao, Zuckerrohr, Tabak, Gemüse (wie Tomate, Gurke, Zwiebeln und Salat), Rasen und Zierpflanzen (siehe auch unten). Besondere Bedeutung kommt der Behandlung des Saatguts von Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen, Triticale und Hafer), Mais und Reis zu.

Wie auch weiter unten beschrieben, ist die Behandlung von transgenem Saatgut mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen bzw. Mitteln von besonderer Bedeutung. Dies betrifft das Saatgut von Pflanzen, die wenigstens ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids oder Proteins mit insektiziden Eigenschaften ermöglicht. Das heterologe Gen in transgenem Saatgut kann z.B. aus Mikroorganismen der Arten Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus oder Gliocladium stammen. Bevorzugt stammt dieses heterologe Gen aus Bacillus sp., wobei das Genprodukt eine Wirkung gegen den Maiszünsler (European

corn borer) und/oder Western Corn Rootworm besitzt. Besonders bevorzugt stammt das heterologe Gen aus *Bacillus thuringiensis*.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Mittel alleine oder in einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem Zustand behandelt, in dem so stabil ist, dass keine Schäden bei der Behandlung auftreten. Im Allgemeinen kann die Behandlung des Saatguts zu jedem Zeitpunkt zwischen der Ernte und der Aussaat erfolgen. Üblicherweise wird Saatgut verwendet, das von der Pflanze getrennt und von Kolben, Schalen, Stängeln, Hülle, Wolle oder Fruchtfleisch befreit wurde. So kann zum Beispiel Saatgut verwendet werden, das geerntet, gereinigt und bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von unter 15 Gew.-% getrocknet wurde. Alternativ kann auch Saatgut verwendet werden, das nach dem Trocknen z.B. mit Wasser behandelt und dann erneut getrocknet wurde.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge des auf das Saatgut aufgebrachten erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Keimung des Saatguts nicht beeinträchtigt bzw. die daraus hervorgehende Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

Die erfindungsgemäßen Mittel können unmittelbar aufgebracht werden, also ohne weitere Komponenten zu enthalten und ohne verdünnt worden zu sein. In der Regel ist es vorzuziehen, die Mittel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufzubringen. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in den folgenden Dokumenten beschrieben: US 4,272,417, US 4,245,432, US 4,808,430, US 5,876,739, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675, WO 2002/028186.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können in die üblichen Beizmittel-Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Slurries oder andere Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, indem man die Wirkstoffe mit üblichen Zusatzstoffen vermischt, wie zum Beispiel übliche Streckmittel sowie Lösungs- oder Verdünnungsmittel, Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiemittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Kleber, Gibberelline und auch Wasser.

Als Farbstoffe, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 und C.I. Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

Als Netzmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tristyrylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.

Als Entschäumer können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe enthalten sein. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.

Als Konservierungsmittel können in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe vorhanden sein. Beispielhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkoholhemiformal.

Als sekundäre Verdickungsmittel, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe infrage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

Als Kleber, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

Als Gibberelline, die in den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen enthalten sein können, kommen vorzugsweise die Gibberelline A1, A3 (= Gibberellinsäure), A4 und A7 infrage, besonders bevorzugt verwendet man die Gibberellinsäure. Die Gibberelline sind bekannt (vgl. R. Wegler „Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel“, Bd. 2, Springer Verlag, 1970, S. 401-412).

Die erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen können entweder direkt oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser zur Behandlung von Saatgut der verschiedensten Art, auch von Saatgut transgener Pflanzen, eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch zusätzliche synergistische Effekte auftreten.

Zur Behandlung von Saatgut mit den erfindungsgemäß verwendbaren Beizmittel-Formulierungen oder den daraus durch Zugabe von Wasser hergestellten Zubereitungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

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

5 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.

10 Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen kurativ oder protektiv eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft daher auch kurative und protektive Verfahren zum Bekämpfen von phytopathogenen Pilzen durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Mittel, welche auf das Saatgut, die Pflanze oder Pflanzenteile, die Früchten oder den Boden, in welcher die Pflanzen wachsen, ausgebracht wird.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel zum Bekämpfen von phytopathogenen Pilzen im Pflanzenschutz umfassen eine wirksame, aber nicht-phytotoxische Menge der erfindungsgemäßen Wirkstoffe. „Wirksame, aber nicht-phytotoxische Menge“ bedeutet eine Menge des erfindungsgemäßen Mittels, die ausreichend ist, um die Pilzerkrankung der Pflanze ausreichend zu kontrollieren oder ganz abzutöten und die gleichzeitig keine nennenswerten Symptome von Phytotoxizität mit sich bringt. Diese Aufwandmenge kann im Allgemeinen in einem größeren Bereich variieren. Sie hängt von mehreren Faktoren ab, z.B. vom zu bekämpfenden Pilz, der Pflanze, den klimatischen Verhältnissen und den Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Mittel.

20 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.

25 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, 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.

35 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblüttoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge,

Verbesserung der Qualität des Erntegutes. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Als Pflanzen, welche erfindungsgemäß behandelt werden können, seien folgende Hauptanbaupflanzen erwähnt: Mais, Sojabohne, Baumwolle, *Brassica* Ölsaaten wie *Brassica napus* (z.B. Canola), *Brassica rapa*, *B. juncea* (z.B. (Acker-)Senf) und *Brassica carinata*, Reis, Weizen Zuckerrübe, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Hafer, Roggen, Gerste, Hirse, Triticale, Flachs, Wein und verschiedene Früchte und Gemüse von verschiedenen botanischen Taxa wie z.B. *Rosaceae* sp. (beispielsweise Kernfrüchte wie Apfel und Birne, aber auch Steinfrüchte wie Aprikosen, Kirschen, Mandeln und Pfirsiche und Beerenfrüchte wie Erdbeeren), *Ribesioideae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp., *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp., *Actinidaceae* sp., *Lauraceae* sp., *Musaceae* sp. (beispielsweise Bananenbäume und -plantagen), *Rubiaceae* sp. (beispielsweise Kaffee), *Theaceae* sp., *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (beispielsweise Zitronen, Orangen und Grapefruit); *Solanaceae* sp. (beispielsweise Tomaten, Kartoffeln, Pfeffer, Auberginen), *Liliaceae* sp., *Compositae* sp. (beispielsweise Salat, Artischocke und Chicoree – einschließlich Wurzelchicoree, Endivie oder gemeinen Chicoree), *Umbelliferae* sp. (beispielsweise Karotte, Petersilie, Stangensellerie und Knollensellerie), *Cucurbitaceae* sp. (beispielsweise Gurke – einschließlich Gewürzgurke, Kürbis, Wassermelone, Flaschenkürbis und Melonen), *Alliaceae* sp. (beispielsweise Lauch und Zwiebel), *Cruciferae* sp. (beispielsweise Weißkohl, Rotkohl, Brokkoli, Blumenkohl, Rosenkohl, Pak Choi, Kohlrabi, Radieschen, Meerrettich, Kresse und Chinakohl), *Leguminosae* sp. (beispielsweise Erdnüsse, Erbsen, und Bohnen – wie z.B. Stangenbohne und Ackerbohne), *Chenopodiaceae* sp. (beispielsweise Mangold, Futterrübe, Spinat, Rote Rübe), *Malvaceae* (beispielsweise Okra), *Asparagaceae* (beispielsweise Spargel); Nutzpflanzen und Zierpflanzen in Garten und Wald; sowie jeweils genetisch modifizierte Arten dieser Pflanzen.

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.

Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren kann für die Behandlung von genetisch modifizierten Organismen (GMOs), z. B. Pflanzen oder Samen, verwendet werden. Genetisch modifizierte Pflanzen (oder transgene Pflanzen) sind Pflanzen, bei denen ein heterologes Gen stabil in das Genom integriert worden ist. Der Begriff „heterologes Gen“ bedeutet im wesentlichen ein Gen, das außerhalb der Pflanze bereitgestellt oder assembliert wird und das bei Einführung in das Zellkerngenom, das Chloroplastengenom oder das Mitochondriengenom der transformierten Pflanze dadurch neue oder verbesserte agronomische oder sonstige Eigenschaften verleiht, dass es ein interessierendes Protein oder Polypeptid exprimiert oder dass es ein anderes Gen, das in der Pflanze vorliegt bzw.

andere Gene, die in der Pflanze vorliegen, herunterreguliert oder abschaltet (zum Beispiel mittels Antisense-Technologie, Cosuppressionstechnologie oder RNAi-Technologie [RNA Interference]). Ein heterologes Gen, das im Genom vorliegt, wird ebenfalls als Transgen bezeichnet. Ein Transgen, das durch sein spezifisches Vorliegen im Pflanzengenom definiert ist, wird als Transformations- bzw. transgenes Event bezeichnet.

5 In Abhängigkeit von den Pflanzenarten oder Pflanzensorten, ihrem Standort und ihren Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) kann die erfindungsgemäße Behandlung auch zu überadditiven („synergistischen“) Effekten führen. So sind zum Beispiel die folgenden Effekte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen: verringerte Aufwandmengen und/oder erweitertes Wirkungsspektrum und/oder erhöhte Wirksamkeit der Wirkstoffe und Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden
10 können, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegenüber Trockenheit oder Wasser- oder Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, Ernteerleichterung, Reifebeschleunigung, höhere Erträge, größere Früchte, größere Pflanzenhöhe, intensiver grüne Farbe des Blatts, frühere Blüte, höhere Qualität und/oder höherer Nährwert der Ernteprodukte, höhere Zuckerkonzentration in den Früchten, bessere Lagerfähigkeit und/oder Verarbeitbarkeit der Ernteprodukte.

15 In gewissen Aufwandmengen können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch eine stärkende Wirkung auf Pflanzen ausüben. Sie eignen sich daher für die Mobilisierung des pflanzlichen Abwehrsystems gegen Angriff durch unerwünschte phytopathogene Pilze und/oder Mikroorganismen und/oder Viren. Dies kann gegebenenfalls einer der Gründe für die erhöhte Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen sein, zum Beispiel gegen Pilze. Pflanzenstärkende (resistenzinduzierende) Substanzen sollen im vorliegenden Zusammenhang auch solche Substanzen oder Substanzkombinationen bedeuten, die fähig sind, das pflanzliche Abwehrsystem so zu stimulieren,
20 dass die behandelten Pflanzen, wenn sie im Anschluss daran mit unerwünschten phytopathogenen Pilzen inokuliert wurde, einen beträchtlichen Resistenzgrad gegen diese unerwünschten phytopathogenen Pilze aufweisen. Die erfindungsgemäßen Substanzen lassen sich daher zum Schutz von Pflanzen gegen Angriff durch die erwähnten Pathogene innerhalb eines gewissen Zeitraums nach der Behandlung einsetzen. Der Zeitraum, über den eine
25 Schutzwirkung erzielt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tagen, vorzugsweise 1 bis 7 Tagen, nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Zu Pflanzen und Pflanzensorten, die vorzugsweise erfindungsgemäß behandelt werden, zählen alle Pflanzen, die über Erbgut verfügen, das diesen Pflanzen besonders vorteilhafte, nützliche Merkmale verleiht (egal, ob dies durch Züchtung und/oder Biotechnologie erzielt wurde).

30 Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls vorzugsweise erfindungsgemäß behandelt werden, sind gegen einen oder mehrere biotische Stressfaktoren resistent, d. h. diese Pflanzen weisen eine verbesserte Abwehr gegen tierische und mikrobielle Schädlinge wie Nematoden, Insekten, Milben, phytopathogene Pilze, Bakterien, Viren und/oder Viroide auf.

Beispiele für Nematoden-resistente Pflanzen sind z.B. in folgenden US Patentanmeldungen beschrieben:

35 11/765,491, 11/765,494, 10/926,819, 10/782,020, 12/032,479, 10/783,417, 10/782,096, 11/657,964, 12/192,904,

11/396,808, 12/166,253, 12/166,239, 12/166,124, 12/166,209, 11/762,886, 12/364,335, 11/763,947, 12/252,453, 12/209,354, 12/491,396 und 12/497,221.

Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind solche Pflanzen, die gegen einen oder mehrere abiotische Stressfaktoren resistent sind. Zu den abiotischen Stressbedingungen können zum Beispiel Dürre, Kälte- und Hitzebedingungen, osmotischer Stress, Staunässe, erhöhter Bodensalzgehalt, erhöhtes Ausgesetztsein an Mineralien, Ozonbedingungen, Starklichtbedingungen, beschränkte Verfügbarkeit von Stickstoffnährstoffen, beschränkte Verfügbarkeit von Phosphornährstoffen oder Vermeidung von Schatten zählen.

Pflanzen und Pflanzensorten, die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind solche Pflanzen, die durch erhöhte Ertrags Eigenschaften gekennzeichnet sind. Ein erhöhter Ertrag kann bei diesen Pflanzen z. B. auf verbesserter Pflanzenphysiologie, verbessertem Pflanzenwuchs und verbesserter Pflanzenentwicklung, wie Wasserverwertungseffizienz, Wasserhalteeffizienz, verbesserter Stickstoffverwertung, erhöhter Kohlenstoffassimilation, verbesserter Photosynthese, verstärkter Keimkraft und beschleunigter Abreife beruhen. Der Ertrag kann weiterhin durch eine verbesserte Pflanzenarchitektur (unter Stress- und Nicht-Stress-Bedingungen) beeinflusst werden, darunter frühe Blüte, Kontrolle der Blüte für die Produktion von Hybridsaatgut, Keimpflanzenwüchsigkeit, Pflanzengröße, Internodienzahl und -abstand, Wurzelwachstum, Samengröße, Fruchtgröße, Schoten- oder Ährenzahl, Anzahl der Samen pro Schote oder Ähre, Samenmasse, verstärkte Samenfüllung, verringerter Samenausfall, verringertes Schotenplatzen sowie Standfestigkeit. Zu weiteren Ertragsmerkmalen zählen Samenzusammensetzung wie Kohlenhydratgehalt, Proteingehalt, Ölgehalt und Ölzusammensetzung, Nährwert, Verringerung der nährwidrigen Verbindungen, verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserte Lagerfähigkeit.

Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Hybridpflanzen, die bereits die Eigenschaften der Heterosis bzw. des Hybrideffekts exprimieren, was im Allgemeinen zu höherem Ertrag, höherer Wüchsigkeit, besserer Gesundheit und besserer Resistenz gegen biotische und abiotische Stressfaktoren führt. Solche Pflanzen werden typischerweise dadurch erzeugt, dass man eine ingezüchtete pollensterile Elternlinie (den weiblichen Kreuzungspartner) mit einer anderen ingezüchteten pollenfertilen Elternlinie (dem männlichen Kreuzungspartner) kreuzt. Das Hybridsaatgut wird typischerweise von den pollensterilen Pflanzen geerntet und an Vermehrer verkauft. Pollensterile Pflanzen können manchmal (z. B. beim Mais) durch Entfahnen (d.h. mechanischem Entfernen der männlichen Geschlechtsorgane bzw. der männlichen Blüten), produziert werden; es ist jedoch üblicher, dass die Pollensterilität auf genetischen Determinanten im Pflanzengenom beruht. In diesem Fall, insbesondere dann, wenn es sich bei dem gewünschten Produkt, da man von den Hybridpflanzen ernten will, um die Samen handelt, ist es üblicherweise günstig, sicherzustellen, dass die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die für die Pollensterilität verantwortlichen genetischen Determinanten enthalten, völlig restoriert wird. Dies kann erreicht werden, indem sichergestellt wird, dass die männlichen Kreuzungspartner entsprechende Fertilitätsrestorerogene besitzen, die in der Lage sind, die Pollenfertilität in Hybridpflanzen, die die genetischen Determinanten, die für die Pollensterilität verantwortlich sind, enthalten, zu restorieren. Genetische Determinanten für Pollensterilität können im Cytoplasma lokalisiert sein. Beispiele für cytoplasmatische Pollensterilität (CMS) wurden zum Beispiel für Brassica-Arten beschrieben. Genetische Determinanten für Pollensterilität können jedoch auch im Zellkerngenom lokalisiert sein. Pollensterile Pflanzen können auch mit Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie Gentechnik, er-

halten werden. Ein besonders günstiges Mittel zur Erzeugung von pollensterilen Pflanzen ist in WO 89/10396 beschrieben, wobei zum Beispiel eine Ribonuklease wie eine Barnase selektiv in den Tapetumzellen in den Staubblättern exprimiert wird. Die Fertilität kann dann durch Expression eines Ribonukleasehemmers wie Barstar in den Tapetumzellen restoriert werden.

5 Pflanzen oder Pflanzensorten (die mit Methoden der Pflanzenbiotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten werden), die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind herbizidtolerante Pflanzen, d. h. Pflanzen, die gegenüber einem oder mehreren vorgegebenen Herbiziden tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können entweder durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Herbizidtoleranz verleiht, erhalten werden.

10 Herbizidtolerante Pflanzen sind zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen, d. h. Pflanzen, die gegenüber dem Herbizid Glyphosate oder dessen Salzen tolerant gemacht worden sind. Pflanzen können mit verschiedenen Methoden tolerant gegenüber Glyphosate gemacht werden. So können zum Beispiel glyphosatetolerante Pflanzen durch Transformation der Pflanze mit einem Gen, das für das Enzym 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphatsynthase (EPSPS) kodiert, erhalten werden. Beispiele für solche EPSPS-Gene sind das AroA-Gen (Mutante CT7) des Bakterium *Salmonella typhimurium* (Comai et al., 1983, Science 221, 370-371), das CP4-Gen des Bakteriums *Agrobacterium sp.* (Barry et al., 1992, Curr. Topics Plant Physiol. 7, 139-145), die Gene, die für eine EPSPS aus der Petunie (Shah et al., 1986, Science 233, 478-481), für eine EPSPS aus der Tomate (Gasser et al., 1988, J. Biol. Chem. 263, 4280-4289) oder für eine EPSPS aus Eleusine (WO 01/66704) kodieren. Es kann sich auch um eine mutierte EPSPS handeln. Glyphosate-tolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man ein Gen exprimiert, das für ein Glyphosate-Oxidoreduktase-Enzym kodiert. Glyphosate-tolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man ein Gen exprimiert, das für ein Glyphosate-acetyltransferase-Enzym kodiert. Glyphosatetolerante Pflanzen können auch dadurch erhalten werden, dass man Pflanzen, die natürlich vorkommende Mutationen der oben erwähnten Gene selektiert. Pflanzen, die EPSPS Gene, welche Glyphosate-Toleranz verleihen, exprimieren, sind beschrieben. Pflanzen, welche andere Gene exprimieren, die Glyphosate-Toleranz verleihen, z.B. Decarboxylase-Gene, sind beschrieben.

Sonstige herbizidresistente Pflanzen sind zum Beispiel Pflanzen, die gegenüber Herbiziden, die das Enzym Glutaminsynthase hemmen, wie Bialaphos, Phosphinotricin oder Glufosinate, tolerant gemacht worden sind. Solche Pflanzen können dadurch erhalten werden, dass man ein Enzym exprimiert, das das Herbizid oder eine Mutante des Enzyms Glutaminsynthase, das gegenüber Hemmung resistent ist, entgiftet. Solch ein wirksames entgiftendes Enzym ist zum Beispiel ein Enzym, das für ein Phosphinotricin-acetyltransferase kodiert (wie zum Beispiel das bar- oder pat-Protein aus Streptomyces-Arten). Pflanzen, die eine exogene Phosphinotricin-acetyltransferase exprimieren, sind beschrieben.

Weitere herbizidtolerante Pflanzen sind auch Pflanzen, die gegenüber den Herbiziden, die das Enzym Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase (HPPD) hemmen, tolerant gemacht worden sind. Bei den Hydroxyphenylpyruvatdioxygenasen handelt es sich um Enzyme, die die Reaktion, in der para-Hydroxyphenylpyruvat (HPP) zu Homogenisat umgesetzt wird, katalysieren. Pflanzen, die gegenüber HPPD-Hemmern tolerant sind, können mit einem Gen, das für ein natürlich vorkommendes resistentes HPPD-Enzym kodiert, oder einem Gen, das für ein mutiertes oder

chimäres HPPD-Enzym kodiert, transformiert werden, wie in WO 96/38567, WO 99/24585, WO 99/24586, WO 2009/144079, WO 2002/046387 oder US 6,768,044 beschrieben. Eine Toleranz gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch erzielt werden, dass man Pflanzen mit Genen transformiert, die für gewisse Enzyme kodieren, die die Bildung von Homogentisat trotz Hemmung des nativen HPPD-Enzyms durch den HPPD-Hemmer ermöglichen. Solche Pflanzen sind in WO 99/34008 und WO 02/36787 beschrieben. Die Toleranz von Pflanzen gegenüber HPPD-Hemmern kann auch dadurch verbessert werden, dass man Pflanzen zusätzlich zu einem Gen, das für ein HPPD-tolerantes Enzym kodiert, mit einem Gen transformiert, das für ein Prephenatdehydrogenase-Enzym kodiert, wie in WO 2004/024928 beschrieben ist. Außerdem können Pflanzen noch toleranter gegen HPPD-Hemmer gemacht werden, indem man ein Gen in ihr Genom einfügt, welches für ein Enzym kodiert, das HPPD-Hemmer metabolisiert oder abbaut, wie z.B. CYP450 Enzyme (siehe WO 2007/103567 und WO 2008/150473).

Weitere herbizidresistente Pflanzen sind Pflanzen, die gegenüber Acetolactatsynthase (ALS)-Hemmern tolerant gemacht worden sind. Zu bekannten ALS-Hemmern zählen zum Beispiel Sulfonylharnstoff, Imidazolinon, Triazolopyrimidine, Pyrimidinylxy(thio)benzoate und/oder Sulfonylaminocarbonyltriazolinon-Herbizide. Es ist bekannt, dass verschiedene Mutationen im Enzym ALS (auch als Acetohydroxysäure-Synthase, AHAS, bekannt) eine Toleranz gegenüber unterschiedlichen Herbiziden bzw. Gruppen von Herbiziden verleihen wie z.B. in Tranel und Wright (*Weed Science* 2002, 50, 700-712) beschrieben ist. Die Herstellung von sulfonylharnstofftoleranten Pflanzen und imidazolinontoleranten Pflanzen ist beschrieben. Weitere sulfonylharnstoff- und imidazolinontolerante Pflanzen sind auch beschrieben.

Weitere Pflanzen, die gegenüber Imidazolinon und/oder Sulfonylharnstoff tolerant sind, können durch induzierte Mutagenese, Selektion in Zellkulturen in Gegenwart des Herbizids oder durch Mutationszüchtung erhalten werden (vgl. z.B. für Sojabohne US 5,084,082, für Reis WO 97/41218, für Zuckerrübe US 5,773,702 und WO 99/057965, für Salat US 5,198,599 oder für Sonnenblume WO 01/065922).

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind insektenresistente transgene Pflanzen, d.h. Pflanzen, die gegen Befall mit gewissen Zielinsekten resistent gemacht wurden. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Insektenresistenz verleiht, erhalten werden.

Der Begriff „insektenresistente transgene Pflanze“ umfasst im vorliegenden Zusammenhang jegliche Pflanze, die mindestens ein Transgen enthält, das eine Kodiersequenz umfasst, die für folgendes kodiert:

1) ein insektizides Kristallprotein aus *Bacillus thuringiensis* oder einen insektiziden Teil davon, wie die insektiziden Kristallproteine, aufgelistet von Crickmore et al. (*Microbiology and Molecular Biology Reviews* 1998, 62, 807-813), aktualisiert von Crickmore et al. (2005) bei der *Bacillus thuringiensis* Toxin Nomenclatur, online bei: http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/, oder insektizide Teile davon, z.B. Proteine der Cry-Proteinklassen Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1B, Cry1C, Cry1D, Cry1F, Cry2Ab, Cry3Aa, or Cry3Bb oder insektizide Teile davon (z.B. EP-A 1999141 und WO 2007/107302), oder solche Proteine, kodiert durch synthetische Gene wie in US Patentanmeldung 12/249,016 beschrieben ist; oder

- 2) ein Kristallprotein aus *Bacillus thuringiensis* oder einen Teil davon, der in Gegenwart eines zweiten, anderen Kristallproteins als *Bacillus thuringiensis* oder eines Teils davon insektizid wirkt, wie das binäre Toxin, das aus den Kristallproteinen Cy34 und Cy35 besteht (*Nat. Biotechnol.* 2001, 19, 668-72; *Applied Environm. Microbiol.* 2006, 71, 1765-1774) oder das binäre Toxin, das aus den Cry1A oder Cry1F Proteinen besteht und die Cry2Aa oder Cry2Ab oder Cry2Ae Proteine (US Patentanmeldung 12/214,022 und EP08010791.5); oder
- 3) ein insektizides Hybridprotein, das Teile von zwei unterschiedlichen insektiziden Kristallproteinen aus *Bacillus thuringiensis* umfasst, wie zum Beispiel ein Hybrid aus den Proteinen von 1) oben oder ein Hybrid aus den Proteinen von 2) oben, z. B. das Protein Cry1A.105, das von dem Mais-Event MON98034 produziert wird (WO 2007/027777); oder
- 4) ein Protein gemäß einem der Punkte 1) bis 3) oben, in dem einige, insbesondere 1 bis 10, Aminosäuren durch eine andere Aminosäure ersetzt wurden, um eine höhere insektizide Wirksamkeit gegenüber einer Zielinsektenart zu erzielen und/oder um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern und/oder wegen Veränderungen, die in die Kodier- DNA während der Klonierung oder Transformation induziert wurden, wie das Protein Cry3Bb1 in Mais-Events MON863 oder MON88017 oder das Protein Cry3A im Mais-Event MIR 604;
- 5) ein insektizides sezerniertes Protein aus *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus* oder einen insektiziden Teil davon, wie die vegetativ wirkenden insektentoxischen Proteine (vegetative insecticidal proteins, VIP), die unter http://www.lifesci.sussex.ac.uk/Home/Neil_Crickmore/Bt/vip.html angeführt sind, z. B. Proteine der Proteinklasse VIP3Aa; oder
- 6) ein sezerniertes Protein aus *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus*, das in Gegenwart eines zweiten sezernierten Proteins aus *Bacillus thuringiensis* oder *B. cereus* insektizid wirkt, wie das binäre Toxin, das aus den Proteinen VIP1A und VIP2A besteht (WO 94/21795); oder
- 7) ein insektizides Hybridprotein, das Teile von verschiedenen sezernierten Proteinen von *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus* umfasst, wie ein Hybrid der Proteine von 1) oder ein Hybrid der Proteine von 2) oben; oder
- 8) ein Protein gemäß einem der Punkte 5) bis 7) oben, in dem einige, insbesondere 1 bis 10, Aminosäuren durch eine andere Aminosäure ersetzt wurden, um eine höhere insektizide Wirksamkeit gegenüber einer Zielinsektenart zu erzielen und/oder um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern und/oder wegen Veränderungen, die in die Kodier- DNA während der Klonierung oder Transformation induziert wurden (wobei die Kodierung für ein insektizides Protein erhalten bleibt), wie das Protein VIP3Aa im Baumwoll-Event COT 102; oder
- 9) ein sezerniertes Protein aus *Bacillus thuringiensis* oder *Bacillus cereus*, das in Gegenwart eines Kristallproteins von *Bacillus thuringiensis* insektizid wirkt, wie das binäre Toxin, das aus den Proteinen VIP3 und Cry1A oder Cry1F besteht (US Patentanmeldungen 61/126083 und 61/195019), oder das binäre Toxin, das aus dem VIP3 Protein und den Cry2Aa oder Cry2Ab oder Cry2Ae Proteinen besteht (US Patentanmeldung 12/214,022 und EP 08010791.5); oder
- 10) ein Protein gemäß Punkt 9) oben, in dem einige, insbesondere 1 bis 10, Aminosäuren durch eine andere Aminosäure ersetzt wurden, um eine höhere insektizide Wirksamkeit gegenüber einer Zielinsektenart zu erzielen und/oder um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern und/oder wegen Veränderungen, die in die Kodier- DNA während der Klonierung oder Transformation induziert wurden (wobei die Kodierung für ein insektizides Protein erhalten bleibt).

Natürlich zählt zu den insektenresistenten transgenen Pflanzen im vorliegenden Zusammenhang auch jegliche Pflanze, die eine Kombination von Genen umfasst, die für die Proteine von einer der oben genannten Klassen 1 bis 10 kodieren. In einer Ausführungsform enthält eine insektenresistente Pflanze mehr als ein Transgen, das für ein Protein nach einer der oben genannten 1 bis 10 kodiert, um das Spektrum der entsprechenden Zielinsektenarten zu erweitern oder um die Entwicklung einer Resistenz der Insekten gegen die Pflanzen dadurch hinauszuzögern, dass man verschiedene Proteine einsetzt, die für dieselbe Zielinsektenart insektizid sind, jedoch eine unterschiedliche Wirkungsweise, wie Bindung an unterschiedliche Rezeptorbindungsstellen im Insekt, aufweisen.

Eine „insekten-resistente transgene Pflanze“ umfasst im vorliegenden Zusammenhang weiterhin jede Pflanze, die wenigstens ein Transgen enthält, welches eine Sequenz zur Herstellung einer Doppelstrang-RNA umfasst, die nach Nahrungsaufnahme durch einen Insektenschädling das Wachstum dieses Schädlings hindert.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind gegenüber abiotischen Stressfaktoren tolerant. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solch eine Stressresistenz verleiht, erhalten werden. Zu besonders nützlichen Pflanzen mit Stresstoleranz zählen folgende:

- a. Pflanzen, die ein Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität des Gens für die Poly(ADP-ribose)polymerase (PARP) in den Pflanzenzellen oder Pflanzen zu reduzieren vermag.
- b. Pflanzen, die ein stresstoleranzförderndes Transgen enthalten, das die Expression und/oder Aktivität der für PARP kodierenden Gene der Pflanzen oder Pflanzenzellen zu reduzieren vermag;
- c. Pflanzen, die ein stresstoleranzförderndes Transgen enthalten, das für ein in Pflanzen funktionelles Enzym des Nicotinamidadeninucleotid-Salvage-Biosynthesewegs kodiert, darunter Nicotinamidase, Nicotinatphosphoribosyltransferase, Nicotinsäuremononucleotidadenyltransferase, Nicotinamidadeninucleotidsynthetase oder Nicotinamidphosphoribosyltransferase.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, weisen eine veränderte Menge, Qualität und/oder Lagerfähigkeit des Ernteprodukts und/oder veränderte Eigenschaften von bestimmten Bestandteilen des Ernteprodukts auf, wie zum Beispiel:

1) Transgene Pflanzen, die eine modifizierte Stärke synthetisieren, die bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Amylosegehalts oder des Amylose/Amylopektin-Verhältnisses, des Verzweigungsgrads, der durchschnittlichen Kettenlänge, der Verteilung der Seitenketten, des Viskositätsverhaltens, der Gelfestigkeit, der Stärkekorngröße und/oder Stärkekornmorphologie im Vergleich mit der synthetisierten Stärke in Wildtyppflanzenzellen oder -pflanzen verändert ist, so dass sich diese modifizierte Stärke besser für bestimmte Anwendungen eignet.

2) Transgene Pflanzen, die Nichtstärkekohlenhydratpolymere synthetisieren, oder Nichtstärkekohlenhydratpolymere, deren Eigenschaften im Vergleich zu Wildtyppflanzen ohne genetische Modifikation verändert sind. Beispiele sind Pflanzen, die Polyfructose, insbesondere des Inulin- und Levantyps, produzieren, Pflanzen, die alpha-1,4-Glucane produzieren, Pflanzen, die alpha-1,6-verzweigte alpha-1,4-Glucane produzieren und Pflanzen, die Al-

ternan produzieren.

3) Transgene Pflanzen, die Hyaluronan produzieren.

4) Transgene Pflanzen oder Hybridpflanzen wie Zwiebeln mit bestimmten Eigenschaften wie „hohem Anteil an löslichen Feststoffen“ (‘high soluble solids content’), geringe Schärfe (‘low pungency’, LP) und/oder lange Lagerfähigkeit (‘long storage’, LS).

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit veränderten Fasereigenschaften. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Fasereigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

- a) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von Cellulosesynthasegenen enthalten,
- b) Pflanzen wie Baumwollpflanzen, die eine veränderte Form von rsw2- oder rsw3-homologen Nukleinsäuren enthalten, wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosephosphatsynthase;
- c) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit einer erhöhten Expression der Saccharosesynthase;
- d) Pflanzen wie Baumwollpflanzen bei denen der Zeitpunkt der Durchlaßsteuerung der Plasmodesmen an der Basis der Faserzelle verändert ist, z. B. durch Herunterregulieren der faserselektiven β -1,3-Glucanase;
- e) Pflanzen wie Baumwollpflanzen mit Fasern mit veränderter Reaktivität, z. B. durch Expression des N-Acetylglucosamintransferasegens, darunter auch nodC, und von Chitinsynthasegenen.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Raps oder verwandte Brassica-Pflanzen mit veränderten Eigenschaften der Ölzusammensetzung. Solche Pflanzen können durch genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Öleigenschaften verleiht, erhalten werden; dazu zählen:

- a) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem hohen Ölsäuregehalt produziere;
- b) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen Linolensäuregehalt produzieren.
- c) Pflanzen wie Rapspflanzen, die Öl mit einem niedrigen gesättigten Fettsäuregehalt produzieren.

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten werden können), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Kartoffeln, welche Virus-resistent sind z.B. gegen den Kartoffelvirus Y (Event SY230 und SY233 von Tecnoplant, Argentinien), oder welche resistent gegen Krankheiten wie die Kraut- und Knollenfäule (potato late blight) (z.B. RB Gen), oder welche eine verminderte kälteinduzierte Süße zeigen (welche die Gene Nt-Inh, II-INV tragen) oder welche den Zwerg-Phänotyp zeigen (Gen A-20 Oxidase).

Pflanzen oder Pflanzensorten (die nach Methoden der pflanzlichen Biotechnologie, wie der Gentechnik, erhalten wurden), die ebenfalls erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen wie Raps oder verwandte Brassica-Pflanzen mit veränderten Eigenschaften im Samenausfall (seed shattering). Solche Pflanzen können durch

genetische Transformation oder durch Selektion von Pflanzen, die eine Mutation enthalten, die solche veränderten Eigenschaften verleihen, und umfassen Pflanzen wie Raps mit verzögertem oder vermindertem Samenausfall.

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen mit Transformationsevents oder Kombinationen von Transformationsevent, welche in den USA beim Animal and Plant Health Inspection Service (APHIS) of the United States Department of Agriculture (USDA) Gegenstand von erteilten oder anhängigen Petitionen für den nicht-regulierten Status sind. Die Information hierzu ist jederzeit beim APHIS (4700 River Road Riverdale, MD 20737, USA) erhältlich, z.B. über die Internetseite http://www.aphis.usda.gov/brs/not_reg.html. Am Anmeldetag dieser Anmeldung waren beim APHIS die Petitionen mit folgenden Informationen entweder erteilt oder anhängig:

- Petition: Identifikationsnummer der Petition. Die Technische Beschreibung des Transformationsevents kann im einzelnen Petitionsdokument erhältlich von APHIS auf der Website über die Petitionsnummer gefunden werden. Diese Beschreibungen sind hiermit per Referenz offenbart.
- Erweiterung einer Petition: Referenz zu einer frühere Petition, für die eine Erweiterung oder Verlängerung beantragt wird.
- Institution: Name der die Petition einreichenden Person.
- Regulierter Artikel: die betroffenen Pflanzenspecies.
- Transgener Phänotyp: die Eigenschaft („Trait“), die der Pflanze durch das Transformationsevent verliehen wird.
- Transformationsevent oder -linie: der Name des oder der Events (manchmal auch als Linie(n) bezeichnet), für die der nicht-regulierte Status beantragt ist.
- APHIS Dokumente: verschiedene Dokumente, die von APHIS bzgl. der Petition veröffentlicht worden oder von APHIS auf Anfrage erhalten werden können.

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen mit einem oder mehreren Genen, die für ein oder mehrere Toxine kodieren, sind die transgenen Pflanzen, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: YIELD GARD® (zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohnen), KnockOut® (zum Beispiel Mais), BiteGard® (zum Beispiel Mais), BT-Xtra® (zum Beispiel Mais), StarLink® (zum Beispiel Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucofn® (Baumwolle), Nucofn 33B® (Baumwolle), NatureGard® (zum Beispiel Mais), Protecta® und NewLeaf® (Kartoffel). Herbizidtolerante Pflanzen, die zu erwähnen sind, sind zum Beispiel Maissorten, Baumwollsorten und Sojabohnensorten, die unter den folgenden Handelsbezeichnungen angeboten werden: Roundup Ready® (Glyphosatetoleranz, zum Beispiel Mais, Baumwolle, Sojabohne), Liberty Link® (Phosphinotricintoleranz, zum Beispiel Raps), IMI® (Imidazolinontoleranz) und SCS® (Sylfonylharnstofftoleranz), zum Beispiel Mais. Zu den herbizidresistenten Pflanzen (traditionell auf Herbizidtoleranz gezüchtete Pflanzen), die zu erwähnen sind, zählen die unter der Bezeichnung Clearfield® angebotenen Sorten (zum Beispiel Mais).

Besonders nützliche transgene Pflanzen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind Pflanzen, die Transformations-Events, oder eine Kombination von Transformations-Events, enthalten und die zum Beispiel in den

Dateien von verschiedenen nationalen oder regionalen Behörden angeführt sind (siehe zum Beispiel http://cera-gmc.org/index.php?evidcode=&hstIDXCode=&gType=&AbbrCode=&atCode=&stCode=&coIDCode=&action=gm_crop_database&mode=Submit und http://gmoinfo.jrc.it/gmp_browse.aspx).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können außerdem im Materialschutz zum Schutz von technischen
5 Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschten Mikroorganismen, wie z.B. Pilzen und Insekten, eingesetzt werden.

Weiter können die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombinationen mit anderen Wirkstoffen als Antifouling-Mittel eingesetzt werden.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die
10 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, Wandpappe und Karton, Textilien, Teppiche, 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 und Gebäuden,
15 z.B. Kühlwasserkreisläufe, Kühl- und Heizsysteme und Belüftungs- und Klimaanlage, 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. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel können nachteilige Effekte wie Vermodern, Verfall, Ver-, Entfärbung oder Verschimmeln
20 verhindern. Außerdem können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschten Pilzen kann auch zum Schutz von so genannten Storage Goods verwendet werden. Unter „Storage Goods“ werden dabei natürliche Substanzen pflanzlichen
25 oder tierischen Ursprungs oder deren Verarbeitungsprodukte, welche der Natur entnommen wurden und für die Langzeitschutz gewünscht ist, verstanden. Storage Goods pflanzlichen Ursprungs, wie z.B. Pflanzen oder Pflanzenteile, wie Stiele, Blätter, Knollen, Samen, Früchte, Körner, können in frisch geerntetem Zustand oder nach Verarbeitung durch (Vor-)Trocknen, Befeuchten, Zerkleinern, Mahlen, Pressen oder Rösten, geschützt werden. Storage Goods umfasst auch Nutzholz, sei es unverarbeitet, wie Bauholz, Stromleitungsmasten und Schranken,
30 oder in Form fertiger Produkte, wie Möbel. Storage Goods tierischen Ursprungs sind beispielsweise Felle, Leder, Pelze und Haare. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können nachteilige Effekte wie Vermodern, Verfall, Ver-, Entfärbung oder Verschimmeln verhindern.

Beispielhaft, aber nicht begrenzend, seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, genannt:

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger des Echten Mehltaus wie z.B. *Blumeria*-Arten, wie beispielsweise *Blumeria graminis*; *Podosphaera*-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*; *Sphaerotheca*-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*; *Uncinula*-Arten, wie beispielsweise *Uncinula necator*;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger von Rostkrankheiten wie z.B. *Gymnosporangium*-Arten, wie beispielsweise *Gymnosporangium sabiniae*; *Hemileia*-Arten, wie beispielsweise *Hemileia vastatrix*; *Phakopsora*-Arten, wie beispielsweise *Phakopsora pachyrhizi* und *Phakopsora meibomia*; *Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita* oder *Puccinia triticina*; *Uromyces*-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Erreger der Gruppe der Oomyceten wie z.B. *Bremia*-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*; *Peronospora*-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*; *Phytophthora*-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*; *Plasmopara*-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*; *Pseudoperonospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*; *Pythium*-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Blattfleckenkrankheiten und Blattwelken, hervorgerufen durch z.B. *Alternaria*-Arten, wie beispielsweise *Alternaria solani*; *Cercospora*-Arten, wie beispielsweise *Cercospora beticola*; *Cladosporium*-Arten, wie beispielsweise *Cladosporium cucumerinum*; *Cochliobolus*-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*); *Colletotrichum*-Arten, wie beispielsweise *Colletotrichum lindemuthianum*; *Cyloconium*-Arten, wie beispielsweise *Cyloconium oleaginum*; *Diaporthe*-Arten, wie beispielsweise *Diaporthe citri*; *Elsinoe*-Arten, wie beispielsweise *Elsinoe fawcettii*; *Gloeosporium*-Arten, wie beispielsweise *Gloeosporium laeticolor*; *Glomerella*-Arten, wie beispielsweise *Glomerella cingulata*; *Guignardia*-Arten, wie beispielsweise *Guignardia bidwellii*; *Leptosphaeria*-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria maculans*; *Magnaporthe*-Arten, wie beispielsweise *Magnaporthe grisea*; *Microdochium*-Arten, wie beispielsweise *Microdochium nivale*; *Mycosphaerella*-Arten, wie beispielsweise *Mycosphaerella graminicola* und *M. fijiensis*; *Phaeosphaeria*-Arten, wie beispielsweise *Phaeosphaeria nodorum*; *Pyrenophora*-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres*; *Ramularia*-Arten, wie beispielsweise *Ramularia collo-cygni*; *Rhynchosporium*-Arten, wie beispielsweise *Rhynchosporium secalis*; *Septoria*-Arten, wie beispielsweise *Septoria apii*; *Typhula*-Arten, wie beispielsweise *Typhula incarnata*; *Venturia*-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Wurzel- und Stängelkrankheiten, hervorgerufen durch z.B. *Corticium*-Arten, wie beispielsweise *Corticium graminum*; *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise *Fusarium oxysporum*; *Gaeumannomyces*-Arten, wie beispielsweise *Gaeumannomyces graminis*; *Rhizoctonia*-Arten, wie beispielsweise *Rhizoctonia solani*; *Tapesia*-Arten, wie beispielsweise *Tapesia acuformis*; *Thielaviopsis*-Arten, wie beispielsweise *Thielaviopsis basicola*;

Ähren- und Rispenkrankheiten (inklusive Maiskolben), hervorgerufen durch z.B. *Alternaria*-Arten, wie beispielsweise *Alternaria* spp.; *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise *Aspergillus flavus*; *Cladosporium*-Arten, wie beispielsweise *Cladosporium cladosporioides*; *Claviceps*-Arten, wie beispielsweise *Claviceps purpurea*; *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*; *Gibberella*-Arten, wie beispielsweise *Gibberella zeae*; *Monographella*-Arten, wie beispielsweise *Monographella nivalis*; *Septoria*-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Erkrankungen, hervorgerufen durch Brandpilze wie z.B. *Sphacelotheca*-Arten, wie beispielsweise *Sphacelotheca reiliana*; *Tilletia*-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*, *T. controversa*; *Urocystis*-Arten, wie beispielsweise *Urocystis occulta*; *Ustilago*-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda*, *U. nuda tritici*;

Fruchtfäule hervorgerufen durch z.B. *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise *Aspergillus flavus*; *Botrytis*-Arten,

wie beispielsweise *Botrytis cinerea*; *Penicillium*-Arten, wie beispielsweise *Penicillium expansum* und *P. purpogenum*; *Sclerotinia*-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Verticillium-Arten, wie beispielsweise *Verticillium alboatrum*;

Samen- und bodenbürtige Fäulen und Welken, sowie Sämlingskrankungen, hervorgerufen durch z.B. *Fusarium*-

5 Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*; *Phytophthora* Arten, wie beispielsweise *Phytophthora cactorum*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*; *Rhizoctonia*-Arten, wie beispielsweise *Rhizoctonia solani*;

Sclerotium-Arten, wie beispielsweise *Sclerotium rolfsii*;

Krebserkrankungen, Gallen und Hexenbesen, hervorgerufen durch z.B. *Nectria*-Arten, wie beispielsweise *Nectria galligena*;

10 Welkeerkrankungen hervorgerufen durch z.B. *Monilinia*-Arten, wie beispielsweise *Monilinia laxa*;

Deformationen von Blättern, Blüten und Früchten, hervorgerufen durch z.B. *Taphrina*-Arten, wie beispielsweise *Taphrina deformans*;

Degenerationserkrankungen holziger Pflanzen, hervorgerufen durch z.B. *Esca*-Arten, wie beispielsweise *Phaenomeniella clamydospora* und *Phaeoacremonium aleophilum* und *Fomitiporia mediterranea*;

15 Blüten- und Samenerkrankungen, hervorgerufen durch z.B. *Botrytis*-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Erkrankungen von Pflanzenknollen, hervorgerufen durch z.B. *Rhizoctonia*-Arten, wie beispielsweise *Rhizoctonia solani*; *Helminthosporium*-Arten, wie beispielsweise *Helminthosporium solani*;

Erkrankungen, hervorgerufen durch bakterielle Erreger wie z.B. *Xanthomonas*-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; *Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

20 *Erwinia*-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Bevorzugt können die folgenden Krankheiten von Soja-Bohnen bekämpft werden:

Pilzkrankheiten an Blättern, Stängeln, Schoten und Samen verursacht durch z.B. *Alternaria leaf spot* (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), *Anthracnose* (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), *Brown spot* (*Septoria glycines*), *Cercospora leaf spot and blight* (*Cercospora kikuchii*), *Choanephora leaf blight* (*Choanephora infundibulifera trispora* (Syn.)), *Dactuliophora leaf spot* (*Dactuliophora glycines*), *Downy Mildew* (*Peronospora manshurica*), *Drechslera blight* (*Drechslera glycini*), *Frogeye Leaf spot* (*Cercospora sojina*), *Leptosphaerulina Leaf Spot* (*Leptosphaerulina trifolii*), *Phyllosticta Leaf Spot* (*Phyllosticta sojaecola*), *Pod and Stem Blight* (*Phomopsis sojiae*), *Powdery Mildew* (*Microsphaera diffusa*), *Pyrenochaeta Leaf Spot* (*Pyrenochaeta glycines*), *Rhizoctonia Aerial, Foliage, and Web Blight* (*Rhizoctonia solani*), *Rust* (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomia*),
 25 *Scab* (*Sphaceloma glycines*), *Stemphylium Leaf Blight* (*Stemphylium botryosum*), *Target Spot* (*Corynespora cassicola*).

Pilzkrankheiten an Wurzeln und der Stängelbasis verursacht durch z.B. *Black Root Rot* (*Calonectria crotalariae*), *Charcoal Rot* (*Macrophomina phaseolina*), *Fusarium Blight or Wilt, Root Rot, and Pod and Collar Rot* (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), *Mycoleptodiscus Root Rot*
 30 (*Mycoleptodiscus terrestris*), *Neocosmospora* (*Neocosmospora vasinfecta*), *Pod and Stem Blight* (*Diaporthe phaseolorum*), *Stem Canker* (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), *Phytophthora Rot* (*Phytophthora megasperma*), *Brown Stem Rot* (*Phialophora gregata*), *Pythium Rot* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), *Rhizoctonia Root Rot, Stem Decay, and Damping-Off* (*Rhi-*

zoetonia solani), Sclerotinia Stem Decay (Sclerotinia sclerotiorum), Sclerotinia Southern Blight (Sclerotinia rolfsii), Thielaviopsis Root Rot (Thielaviopsis basicola).

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, Holz verfärbende und Holz zerstörende 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.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphase 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 erfindungsgemäßen Wirkstoffe können daher sowohl in medizinischen als auch in nicht-medizinischen Anwendungen eingesetzt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Wirkstoffe beträgt

- bei der Behandlung von Pflanzenteilen, z.B. Blättern: von 0,1 bis 10 000 g/ha, bevorzugt von 10 bis 1 000 g/ha, besonders bevorzugt von 50 bis 300 g/ha (bei Anwendung durch Gießen oder Tropfen kann die Aufwandmenge sogar verringert werden, vor allem wenn inerte Substrate wie Steinwolle oder Perlit verwendet werden);
- bei der Saatgutbehandlung: von 2 bis 200 g pro 100 kg Saatgut, bevorzugt von 3 bis 150 g pro 100 kg Saatgut, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 g pro 100 kg Saatgut, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 12,5 g pro 100 kg Saatgut;
- bei der Bodenbehandlung: von 0,1 bis 10 000 g/ha, bevorzugt von 1 bis 5 000 g/ha.

Diese Aufwandmengen seien nur beispielhaft und nicht limitierend im Sinne der Erfindung genannt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Mittel 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 auf 1 bis 28 Tage, bevorzugt auf 1 bis 14 Tage, besonders bevorzugt auf 1 bis 10 Tage, ganz besonders bevorzugt auf 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen bzw. auf bis zu 200 Tage nach einer Saatgutbehandlung.

Darüber hinaus kann durch die erfindungsgemäße Behandlung der Mykotoxingehalt im Erntegut und den daraus hergestellten Nahrungs- und Futtermitteln verringert werden. Besonders, aber nicht ausschließlich sind hierbei folgende Mykotoxine zu nennen: Deoxynivalenol (DON), Nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, T2- und HT2- Toxin, Fumonisine, Zearalenon, Moniliformin, Fusarin, Diaceotoxyscirpenol (DAS), Beauvericin, Enniatin, Fusaroproliferin, Fusarenol, Ochratoxine, Patulin, Mutterkornalkaloide und Aflatoxine, die beispielsweise von den folgenden Pilzen verursacht werden können: *Fusarium spec.*, wie *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikoroii*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides* u.a. sowie auch von *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.* u.a.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Mittel zur Verbesserung der Pflanzeigenschaften, oder als Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika, Bakterizide, Virizide (einschließlich Mittel gegen Viroide) oder als Mittel gegen MLO (*Mycoplasma-like-organism*) und RLO (*Rickettsia-like-organism*) verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe greifen in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb auch als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

Pflanzenwachstumsregulatoren können verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben. Die Wirkungen der Stoffe hängen im Wesentlichen von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation ab. In jedem Fall sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

Pflanzenwuchsregulierende Stoffe können zum Beispiel zur Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen eingesetzt werden. Eine derartige Wuchshemmung ist unter anderem bei Gräsern von wirtschaftlichem Interesse, denn dadurch kann die Häufigkeit der Grasschnitte in Ziergärten, Park- und Sportanlagen, an Straßenrändern, auf Flughäfen oder in Obstanlagen reduziert werden. Von Bedeutung ist auch die Hemmung des Wuchses von krautigen und holzigen Pflanzen an Straßenrändern und in der Nähe von Pipelines oder Überlandleitungen oder ganz allgemein in Bereichen, in denen ein starker Zuwachs der Pflanzen unerwünscht ist.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums von Getreide. Hierdurch wird die Gefahr des Umknickens („Lagerns“) der Pflanzen vor der Ernte verringert oder vollkommen beseitigt. Außerdem können Wachstumsregulatoren bei Getreide eine Halmverstärkung hervorrufen, die ebenfalls dem Lagern entgegenwirkt. Die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Halmverkürzung und Halmverstärkung erlaubt es, höhere Düngermengen auszubringen, um den Ertrag zu steigern, ohne dass die Gefahr besteht, dass das Getreide lagert.

Eine Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Anpflanzung, so dass Mehrerträge bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden können. Ein Vorteil der so erzielten kleineren Pflanzen ist auch, dass die Kultur leichter bearbeitet und geerntet werden kann.

5 Eine Hemmung des vegetativen Wachstums der Pflanzen kann auch dadurch zu Ertragssteigerungen führen, dass die Nährstoffe und Assimilate in stärkerer Masse der Blüten- und Fruchtbildung zugute kommen als den vegetativen Pflanzenteilen.

Mit Wachstumsregulatoren lässt sich häufig auch eine Förderung des vegetativen Wachstums erzielen. Dies ist von großem Nutzen, wenn die vegetativen Pflanzenteile geerntet werden. Eine Förderung des vegetativen Wachstums kann aber auch gleichzeitig zu einer Förderung des generativen Wachstums führen, dadurch dass mehr Assimilate gebildet werden, so dass mehr oder größere Früchte entstehen.

10

Ertragssteigerungen können in manchen Fällen durch einen Eingriff in den pflanzlichen Stoffwechsel erreicht werden, ohne dass sich Änderungen des vegetativen Wachstums bemerkbar machen. Ferner kann mit Wachstumsregulatoren eine Veränderung der Zusammensetzung der Pflanzen erreicht werden, was wiederum zu einer Qualitätsverbesserung der Ernteprodukte führen kann. So ist es beispielsweise möglich, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr, Ananas sowie in Zitrusfrüchten zu erhöhen oder den Proteingehalt in Soja oder Getreide zu steigern. Auch ist es beispielsweise möglich, den Abbau erwünschter Inhaltsstoffe, wie z. B. Zucker in Zuckerrüben oder Zuckerrohr, mit Wachstumsregulatoren vor oder nach der Ernte zu hemmen. Außerdem lässt sich die Produktion oder der Abfluss von sekundären Pflanzeninhaltsstoffen positiv beeinflussen. Als Beispiel sei die Stimulierung des Latexflusses bei Gummibäumen genannt.

15

20 Unter dem Einfluss von Wachstumsregulatoren kann es zur Ausbildung parthenokarper Früchte kommen. Ferner kann das Geschlecht der Blüten beeinflusst werden. Auch kann eine Sterilität des Pollens erzeugt werden, was bei der Züchtung und Herstellung von Hybridsaatgut eine große Bedeutung hat.

Durch den Einsatz von Wachstumsregulatoren lässt sich die Verzweigung der Pflanzen steuern. Einerseits kann durch Brechen der Apikaldominanz die Entwicklung von Seitentrieben gefördert werden, was besonders im Zierpflanzenbau auch in Verbindung mit einer Wuchshemmung sehr erwünscht sein kann. Andererseits ist es aber auch möglich, das Wachstum der Seitentriebe zu hemmen. Für diese Wirkung besteht z.B. großes Interesse im Tabakanbau oder bei der Anpflanzung von Tomaten.

25

Unter dem Einfluss von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, dass ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden, um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen herabzusetzen.

30

Ebenso lässt sich mit Wachstumsregulatoren der Fruchtfall steuern. Einerseits kann ein vorzeitiger Fruchtfall verhindert werden. Andererseits kann aber auch der Fruchtfall oder sogar das Abfallen der Blüten bis zu einem gewünschten Masse gefördert werden („Ausdünnung“), um die Alternanz zu brechen. Unter Alternanz versteht man

35

die Eigenart einiger Obst-Arten, endogen bedingt von Jahr zu Jahr sehr unterschiedliche Erträge zu bringen. Schließlich ist es möglich, mit Wachstumsregulatoren zum Zeitpunkt der Ernte die zum Ablösen der Früchte erforderlichen Kräfte zu reduzieren, um eine mechanische Beerntung zu ermöglichen oder eine manuelle Beerntung zu erleichtern.

- 5 Mit Wachstumsregulatoren lässt sich ferner eine Beschleunigung oder auch Verzögerung der Reife des Erntegutes vor oder nach der Ernte erreichen. Dieses ist von besonderem Vorteil, weil sich dadurch eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse des Marktes herbeiführen lässt. Weiterhin können Wachstumsregulatoren in manchen Fällen die Fruchtausfärbung verbessern. Darüber hinaus kann mit Wachstumsregulatoren auch eine zeitliche Konzentrierung der Reife erzielt werden. Damit werden die Voraussetzungen dafür geschaffen, dass
- 10 z.B. bei Tabak, Tomaten oder Kaffee eine vollständige mechanische oder manuelle Beerntung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden kann.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann ferner die Samen- oder Knospenruhe der Pflanzen beeinflusst werden, so dass die Pflanzen, wie z.B. Ananas oder Zierpflanzen in Gärtnereien, zu einem Zeitpunkt keimen, austreiben oder blühen, an dem sie normalerweise hierzu keine Bereitschaft zeigen. Eine Verzögerung des

15 Austriebes von Knospen oder der Keimung von Samen mit Hilfe von Wachstumsregulatoren kann in frostgefährdeten Gebieten erwünscht sein, um Schädigungen durch Spätfröste zu vermeiden.

Schließlich kann mit Wachstumsregulatoren eine Resistenz der Pflanzen gegen Frost, Trockenheit oder hohen Salzgehalt des Bodens induziert werden. Hierdurch wird die Kultivierung von Pflanzen in Gebieten möglich, die hierzu normalerweise ungeeignet sind.

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

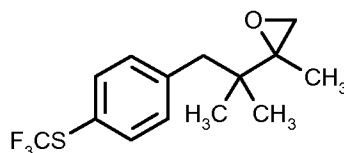
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele

25 le limitiert.

Herstellungsbeispiele

Herstellung von Verbindung Nr. 1

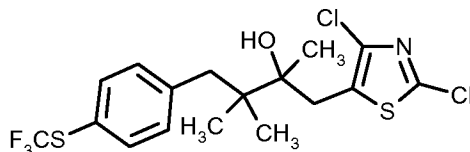
Schritt 1:



- 30 Es wurden Trimethylsulfoxoniumiodid (4,38 g) und Natriumhydrid (1,01 g) vorgelegt. Anschließend wurde bei 10°C Dimethylsulfoxid (DMSO) (15 mL) zugetropft. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von 3,3-Dimethyl-4-{4-[(trifluormethyl)sulfonyl]phenyl}butan-2-on in DMSO (20 mL) wurde hinzugegetropft, für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und mit Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abge-

trennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 2-Methyl-2-(2-methyl-1-{4-[(trifluormethyl)sulfanyl]phenyl}propan-2-yl)oxiran (3,00 g).

Schritt 2:

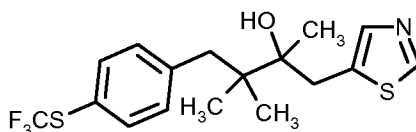


5

2,4-Dichlorthiazol (1,75 g) wurde in Tetrahydrofuran (THF) (80 mL) vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit n-Butyllithium (0,70 g) versetzt. Das Gemisch wurde für 10 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt und es wurde eine Lösung aus 2-Methyl-2-(2-methyl-1-{4-[(trifluormethyl)sulfanyl]phenyl}propan-2-yl)oxiran (3,0 g) in THF (10 mL) hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzugegeben, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 1-(2,4-Dichlor-1,3-thiazol-5-yl)-2,3,3-trimethyl-4-{4-[(trifluormethyl)sulfanyl]phenyl}butan-2-ol (1,30 g).

10

15 Schritt 3:

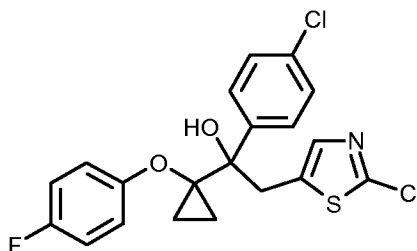


1-(2,4-Dichlor-1,3-thiazol-5-yl)-2,3,3-trimethyl-4-{4-[(trifluormethyl)sulfanyl]phenyl}butan-2-ol (0,50 g) und Raney-Nickel (1,0 g) wurden in Ethanol vorgelegt. Das Gemisch wurde zunächst für 12 Stunden bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 bar Wasserstoffatmosphäre gerührt, anschließend weitere 3 Stunden bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 10 bar Wasserstoffatmosphäre. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand chromatographisch gereinigt. Man erhielt 2,3,3-Trimethyl-1-(1,3-thiazol-5-yl)-4-{4-[(trifluormethyl)sulfanyl]phenyl}butan-2-ol (6 mg).

20

Herstellung von Verbindung Nr. 2 und Nr. 3

Schritt 1:

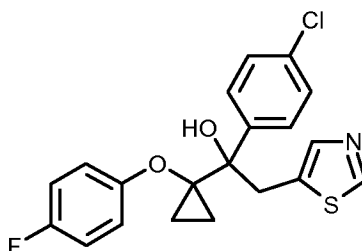


25

Zu einer Lösung von 2-Chlorthiazol (2,0 g) in THF (12 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ n-Butyllithium (1,0 g) getropft. Nach 30 Minuten wurde eine Lösung aus 2-(4-Chlorphenyl)-2-[1-(4-fluorphenoxy)cyclopropyl]oxiran (4,5 g) in THF (3 mL) hinzugegeben. Die Temperatur des Gemisches wurde über Nacht auf Raumtemperatur erhöht.

Es wurde mit Wasser versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 1-(4-Chlorphenyl)-2-(2-chlor-1,3-thiazol-5-yl)-1-[1-(4-fluorphenoxy)cyclopropyl]ethanol (Verbindung Nr. 3) (1,00 g).

5 Schritt 2:

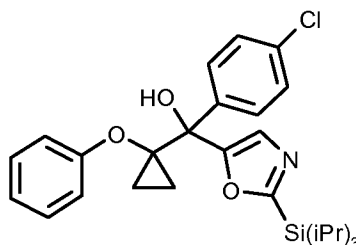


10 1-(4-Chlorphenyl)-2-(2-chlor-1,3-thiazol-5-yl)-1-[1-(4-fluorphenoxy)cyclopropyl]ethanol (0,60 g) wurde in Eisessig vorgelegt. Es wurde Zinkstaub zugegeben und für 8 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 1-(4-Chlorphenyl)-1-[1-(4-fluorphenoxy)cyclopropyl]-2-(1,3-thiazol-5-yl)ethanol (Verbindung Nr. 2) (0,33 g).

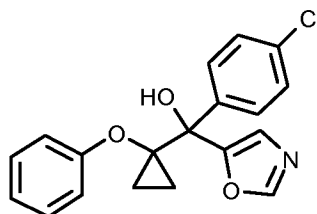
In analoger Form erhielt man die Verbindung 10.

Herstellung von Verbindung Nr. 8 und Nr. 9.

15 Schritt 1:

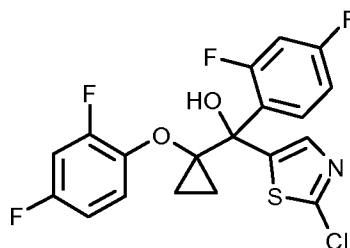


20 Zu einer Lösung aus 2-(Triisopropylsilyl)-1,3-oxazol (2,25 g) in Tetrahydrofuran (30 mL) wurde bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ n-Butyllithium getropft. Nach 15 Minuten wurde eine Lösung aus (4-Chlorphenyl)(1-phenoxy)cyclopropylmethanon in THF (3 mL) zugetropft, anschließend wurde bei Temperaturen zwischen $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurde mit Wasser versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt (4-Chlorphenyl)(1-phenoxy)cyclopropyl[2-(triisopropylsilyl)-1,3-oxazol-5-yl]methanol (Verbindung Nr. 9) (2,62 g).

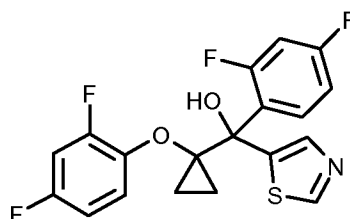
Schritt 2:

(4-Chlorphenyl)(1-phenoxy)cyclopropyl[2-(triisopropylsilyl)-1,3-oxazol-5-yl]methanol (1,50 g) wurde in THF vorgelegt. Es wurde Salzsäure (1N, 5 mL) zugetropft. Es wurde mit Wasser versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt (4-Chlorphenyl)(1,3-oxazol-5-yl)(1-phenoxy)cyclopropylmethanol (Verbindung Nr. 8) (0,84 g).

In analoger Form erhielt man die Verbindungen 4, 5, 6 und 7.

10 Herstellung von Verbindung Nr. 11 und Nr. 12.Schritt 1:

Zu einer Lösung aus 2-Chlorthiazol (1,20 g) in THF (30 mL) wurde bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ n-Butyllithium getropft. Nach 15 Minuten wurde eine Lösung aus [1-(2,4-Difluorphenoxy)cyclopropyl](2,4-difluorphenyl)methanon in THF (3 mL) zugetropft, anschließend wurde das Gemisch bei Temperaturen zwischen $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht gerührt. Es wurde mit Wasser versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt (2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)-[1-(2,4-difluorphenoxy)cyclopropyl](2,4-difluorphenyl)methanol (Beispiel 12) (0,47 g).

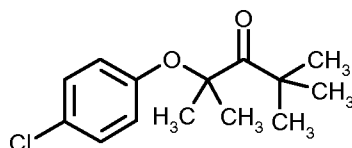
20 Schritt 2:

(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)[1-(2,4-difluorphenoxy)cyclopropyl](2,4-difluorphenyl)methanol (0,43 g) wurde in Eisessig vorgelegt. Es wurde Zinkstaub (0,20 g) zugegeben und für 3 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es wurde mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Essigsäu-

reethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt [1-(2,4-Difluorphenoxy)cyclopropyl](2,4-difluorphenyl)1,3-thiazol-5-ylmethanol (0,17 g).

Herstellung von Verbindung Nr. 16.

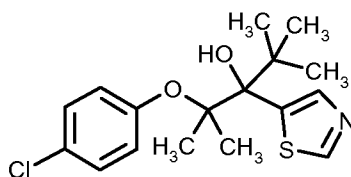
5 Schritt 1:



Zu einer Lösung von 2-Brom-2,4,4-trimethylpentan-3-on (3,22 g) in DMSO (5 mL) wurden 4-Chlorphenol (1,00 g) und Kaliumcarbonat (2,15 g) zugegeben und dann bei 140°C nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit Wasser versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 2-(4-Chlorphenoxy)-2,4,4-trimethylpentan-3-on (560 mg, 27 %).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ (ppm): 1.27 (s, 9H), 1.43 (s, 6H), 6.98 (d, 2H), 7.37 (d, 2H)

Schritt 2:

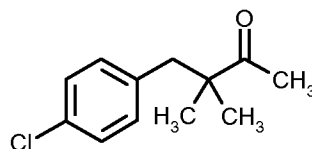


Zu einer Lösung von 2-(Trimethylsilyl)-1,3-thiazol (157 mg) in Diethylether (4 mL) wurde bei -78°C eine 1,6-molare Lösung von n-Butyllithium in THF (0,63 mL) langsam getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei -78°C gerührt und dann wurde 2-(4-Chlorphenoxy)-2,4,4-trimethylpentan-3-on (255 mg), gelöst in wenig Diethylether, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei -78°C nachgerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch sofort mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Dichloromethan wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 2-(4-Chlorphenoxy)-2,4,4-trimethyl-3-(1,3-thiazol-5-yl)pentan-3-ol (162 mg, 48 %).

25 In analoger Form erhielt man die Verbindungen 13, 14 und 15.

Herstellung von Verbindung Nr. 22.

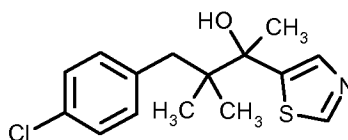
Schritt 1:



Zu einer Suspension von Kaliumhydroxid (3,14 g) und Tetra-n-butylammoniumiodid (2,06 g) wurde eine Mischung aus 1-Chlor-4-(chloromethyl)benzol (3,00 g) und 3-Methylbutan-2-on (2,41 g) bei 20°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Wasser versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 4-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbutan-2-on (1,10 g, 28 %).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ (ppm): 1.02 (s, 6H), 2.14 (s, 3H), 2.78 (s, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.32 (d, 2H)

Schritt 2:



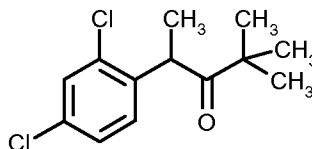
10

Zu einer Lösung von 2-(Trimethylsilyl)-1,3-thiazol (200 mg) in Diethylether (5 mL) wurde bei -78°C eine 1,6-molare Lösung von n-Butyllithium in THF (0,80 mL) langsam getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 Minuten bei -78°C gerührt, und dann wurde 4-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethylbutan-2-on (297 mg), gelöst in Diethylether (2 mL), zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei -78°C nachgerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch sofort mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 4-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-2-(1,3-thiazol-5-yl)butan-2-ol (390 mg, 100 %).

20 In analoger Form erhielt man die Verbindungen 17, 18, 19, 20 und 21.

Herstellung von Verbindung Nr. 23.

Schritt 1:

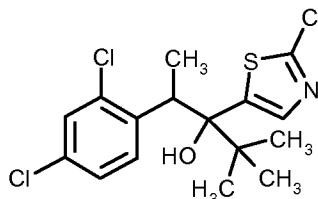


Zu einer Lösung von Trimethylsulfoniummethylsulfat (1,31 g) in Acetonitril (50 mL) wurde Natriumethylat (4,38 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten nachgerührt und dann wurde 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3,3-dimethylbutan-2-on (1,07 g), gelöst in Acetonitril, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und dann wurde mit Wasser versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet

25

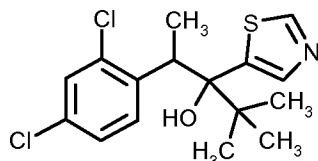
und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 4-(2,4-Dichlorphenyl)-2,2-dimethylpentan-3-on (750 mg, 51%).

Schritt 2:



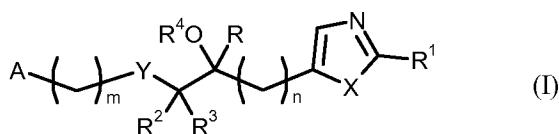
- 5 Zu einer Lösung von 2-Chlor-1,3-thiazol (526 mg) in THF (25 mL) wurde bei -78°C unter Argon eine 1,6-molare Lösung von n-Butyllithium in THF (1,68 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei -78°C gerührt, und dann wurde 4-(2,4-Dichlorphenyl)-2,2-dimethylpentan-3-on (1,04 g), gelöst in THF, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei -78°C nachgerührt und dann langsam auf Raumtemperatur kommen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und dann wurde mit Wasser versetzt und die
- 10 wässrige Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 3-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)-4-(2,4-dichlorphenyl)-2,2-dimethylpentan-3-ol (Verbindung 24) (750 mg, 49 %).

Schritt 3:



- 15 Eine Lösung von 3-(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)-4-(2,4-dichlorphenyl)-2,2-dimethylpentan-3-ol (500 mg) in Essigsäure (20 mL) wurde zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde Zinkstaub (259 mg) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h nachgerührt, dann wurde Reaktionsgemisch mit Ammoniakwasser versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Nach der Extraktion der wässrigen Phase mit Ethylacetat wurden die vereinigten organischen Phasen
- 20 über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt. Man erhielt 4-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-2-(1,3-thiazol-5-yl)butan-2-ol (240 mg, 52 %).

Tabelle 1



$\text{R}^4 = \text{H}$

No.	X	Y	m	n	R	R ¹	R ²	R ³	A	LogP
1	S	Bindung	1	1	Me	H	Me	Me	4-SCF ₃ -Phenyl	
2	S	O	0	1	ClPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		FPh	3,62 ^[b] ; 3,65 ^[c]
3	S	O	0	1	ClPh	Cl	-CH ₂ CH ₂ -		FPh	4,55 ^[b] ; 4,53 ^[c]

No.	X	Y	m	n	R	R ¹	R ²	R ³	A	LogP
4	O	O	0	0	DFPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		DFPh	3,07 ^[b] ; 3,1 ^[c]
5	O	O	0	0	BrPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		Phenyl	3,51 ^[b] ; 3,48 ^[c]
6	O	O	0	0	BrPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		DFPh	3,59 ^[b] ; 3,56 ^[c]
7	O	O	0	0	BrPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		FPh	3,54 ^[b] ; 3,52 ^[c]
8	O	O	0	0	ClPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		Phenyl	3,37 ^[b] ; 3,43 ^[c]
9	O	O	0	0	ClPh	Si(iPr) ₃	-CH ₂ CH ₂ -		Phenyl	7,36 ^[b] ; 7,36 ^[c]
10	S	O	0	1	BrPh	Cl	-CH ₂ CH ₂ -		DFPh	4,69 ^[b] ; 4,6 ^[c]
11	S	O	0	0	DFPh	H	-CH ₂ CH ₂ -		DFPh	3,35 ^[b] ; 3,3 ^[c]
12	S	O	0	0	DFPh	Cl	-CH ₂ CH ₂ -		DFPh	4,29 ^[b] ; 4,23 ^[c]
13	S	O	0	0	<i>t</i> -Bu	H	Me	Me	4-OMe-Penyl	3,49 ^[b]
14	S	O	0	0	<i>t</i> -Bu	H	Me	Me	2-F-4-I-Phenyl	4,7 ^[b]
15	S	O	0	0	<i>t</i> -Bu	H	Me	Me	BrPh	4,27 ^[b]
16	S	O	0	0	<i>t</i> -Bu	H	Me	Me	ClPh	4,13 ^[b]
17	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	4-OCF ₃ -Penyl	
18	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	BrPh	3,22 ^[b]
19	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	2-Cl-4-F-Phenyl	3,14 ^[b]
20	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	IPh	3,45 ^[b]
21	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	4-CF ₃ -Phenyl	3,34 ^[b]
22	S	Bindung	1	0	Me	H	Me	Me	ClPh	3,11 ^[b]
23	S	Bindung	0	0	<i>t</i> -Bu	H	Me	H	DCIPh	4,4 ^[a]
24	S	Bindung	0	0	<i>t</i> -Bu	Cl	Me	H	DCIPh	
25	S	Bindung	0	0	Dfmp	H	Me	H	2-Cl-4-F-Phenyl	3,46 ^[b]
26	S	Bindung	0	0	Dfmp	Cl	Me	H	2-Cl-4-F-Phenyl	4,51 ^[a]

FPh = 4-Fluorphenyl; ClPh = 4-Chlorphenyl; BrPh = 4-Bromphenyl; IPh = 4-Iodphenyl; DFPh = 2,4-Difluorphenyl; ClPh = 2,4-Dichlorphenyl; Si(iPr)₃ = Triisopropylsilyl; *t*-Bu = tert.-Butyl; Me = Methyl; OMe = Methoxy; CF₃ = Trifluormethyl; OCF₃ = Trifluormethoxy; SCF₃ = Trifluormethylthio; Dfmp = 1,3-Difluor-2-methylpropan-2-yl

- 5 Die Messung der logP Werte erfolgte gemäß EEC Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an reversed-phase Säulen (C 18), mit nachfolgenden Methoden:

^[a] 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 95 % Acetonitril.

- ^[b] Die Bestimmung mit LC-MS im sauren Bereich erfolgt bei pH 2,7 mit 0,1 % wässriger Ameisensäure und Acetonitril (enthält 0,1% Ameisensäure) als Eluenten; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 95% Acetonitril.

^[c] Die Bestimmung mit LC-MS im neutralen Bereich erfolgt bei pH 7.8 mit 0,001 molarer wässriger Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 95 % 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.

- 5 Die ¹H-NMR-Daten ausgewählter Beispiele werden in Form von ¹H-NMR-Peaklisten notiert. Zu jedem Signalpeak wird erst der δ -Wert in ppm und dann die Signalintensität in runden Klammern aufgeführt. Die δ -Wert-Signalintensitäts-Zahlenpaare von verschiedenen Signalpeaks werden durch Semikolons voneinander getrennt aufgelistet. Die Peakliste eines Beispiels hat daher die Form: δ_1 (Intensität₁); δ_2 (Intensität₂);...; δ_i (Intensität_i);...; δ_n (Intensität_n)

10 Verbindung Nr. 1, Lösungsmittel: CDCl₃, Spektrometer: 601.6 MHz

8.6501 (0.44); 7.5800 (4.46); 7.5666 (4.94); 7.2959 (0.37); 7.2616 (15.74); 7.2379 (5.48); 7.2243 (5.16); 7.1931 (0.40); 3.2349 (1.20); 3.2107 (1.60); 3.0918 (2.37); 3.0678 (1.77); 2.8330 (0.65); 2.8118 (3.67); 2.8041 (3.78); 2.7830 (0.68); 2.7777 (0.34); 1.2537 (0.49); 1.1360 (13.86); 1.0848 (0.33); 0.9603 (1.33); 0.9435 (1.64); 0.9358 (16.00); 0.9223 (15.99); -0.0002 (9.37)

15 Verbindung Nr. 2, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.7249 (2.39); 7.5832 (2.32); 7.4986 (2.29); 7.4771 (2.86); 7.2734 (2.80); 7.2520 (2.33); 6.9780 (1.20); 6.9724 (0.50); 6.9559 (2.25); 6.9452 (0.37); 6.9396 (0.51); 6.9339 (1.41); 6.6827 (1.44); 6.6768 (0.62); 6.6712 (1.54); 6.6656 (0.91); 6.6599 (1.32); 6.6543 (0.62); 6.6485 (1.27); 5.6667 (3.32); 4.0374 (0.41); 4.0196 (0.41); 3.8695 (0.93); 3.8320 (1.08); 3.4693 (1.03); 3.4318 (0.86); 3.3298 (17.70); 2.5063 (19.52); 2.5020 (25.50); 2.4977 (19.52); 1.9890 (1.73); 1.3971 (16.00); 1.2781 (0.40); 1.2671 (0.50); 1.2495 (0.76); 1.2360 (0.56); 1.1923 (0.47); 1.1745 (0.91); 1.1567 (0.47); 1.1432 (0.32); 1.1261 (0.51); 1.1161 (0.36); 1.1111 (0.47); 1.0988 (0.37); 0.7504 (0.35); 0.7395 (0.51); 0.7221 (0.50); 0.7081 (0.34); 0.6377 (0.36); 0.6218 (0.56); 0.6069 (0.48); 0.5935 (0.38); -0.0002 (5.63); -0.0081 (0.37)

Verbindung Nr. 3, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

25 9.3473 (0.35); 7.5121 (1.30); 7.5074 (0.49); 7.4953 (0.51); 7.4905 (1.60); 7.3807 (1.35); 7.2989 (1.66); 7.2942 (0.53); 7.2820 (0.45); 7.2774 (1.37); 6.9809 (0.75); 6.9746 (0.48); 6.9636 (0.35); 6.9586 (1.25); 6.9532 (0.39); 6.9369 (0.84); 6.6752 (0.85); 6.6638 (0.89); 6.6580 (0.47); 6.6523 (0.75); 6.6409 (0.71); 5.8325 (1.99); 3.8805 (0.50); 3.8424 (0.56); 3.4172 (0.47); 3.3791 (0.40); 3.3343 (6.57); 2.5124 (2.48); 2.5080 (4.95); 2.5035 (6.51); 2.4989 (4.76); 2.4944 (2.37); 1.9898 (0.52); 1.3968 (16.00); -0.0002 (3.76)

30 Verbindung Nr. 4, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.2880 (11.90); 7.7982 (1.31); 7.7811 (1.69); 7.7761 (2.76); 7.7591 (2.76); 7.7540 (1.72); 7.7369 (1.33); 7.2262 (13.23); 7.1480 (1.43); 7.1407 (2.56); 7.1330 (2.07); 7.1274 (2.65); 7.1190 (3.16); 7.1117 (3.23); 7.1048 (2.89); 7.1006 (1.61); 7.0901 (1.67); 7.0826 (1.57); 7.0492 (1.59); 7.0427 (1.39); 7.0259 (1.85); 7.0198 (2.80); 7.0135 (1.55); 6.9968 (1.59); 6.9903 (1.31); 6.7740 (0.77); 6.7711 (0.71); 6.7664 (0.74); 6.7508 (2.12); 6.7477 (2.11); 6.7434 (2.09); 6.7242 (3.15); 6.7102 (2.29); 6.7023 (2.58); 6.6879 (2.39); 6.6792 (1.11); 6.6649 (0.93); 6.6297 (16.00); 3.4349 (0.35); 3.4235 (0.40); 3.3154 (728.23); 3.2919 (6.94); 2.6744 (0.33); 2.6699 (0.41); 2.6652 (0.33);

2.5400 (0.67); 2.5097 (23.93); 2.5054 (43.96); 2.5009 (56.88); 2.4965 (39.24); 2.4921 (18.76); 2.3276 (0.36);
2.0692 (2.11); 1.3982 (1.21); 1.3681 (0.86); 1.3511 (1.38); 1.3416 (1.62); 1.3379 (1.47); 1.3272 (1.60); 1.3240
(1.69); 1.3096 (1.26); 1.1989 (1.13); 1.1816 (1.76); 1.1671 (1.76); 1.1574 (1.31); 1.1542 (1.31); 1.1405 (0.98);
1.0150 (0.93); 0.9971 (1.10); 0.9868 (1.95); 0.9723 (1.91); 0.9688 (2.01); 0.9553 (1.57); 0.9325 (1.72); 0.9188
5 (1.98); 0.9016 (1.67); 0.8908 (1.13); 0.8732 (0.68); -0.0002 (1.51)

Verbindung Nr. 5, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.2949 (12.05); 8.2862 (0.51); 7.5062 (1.19); 7.4999 (8.26); 7.4951 (2.95); 7.4832 (3.74); 7.4783 (12.75); 7.4721
(1.88); 7.4060 (2.12); 7.4000 (12.86); 7.3950 (3.76); 7.3831 (3.14); 7.3783 (8.32); 7.3720 (1.10); 7.2429 (0.69);
7.2350 (13.51); 7.0678 (0.77); 7.0622 (4.33); 7.0571 (1.75); 7.0437 (6.67); 7.0408 (6.41); 7.0269 (2.23); 7.0223
10 (5.45); 7.0164 (0.94); 6.8274 (2.60); 6.8092 (4.31); 6.7908 (1.91); 6.5309 (6.18); 6.5283 (7.65); 6.5090 (6.99);
6.4760 (16.00); 3.3146 (341.18); 3.2913 (2.35); 2.5092 (13.03); 2.5049 (24.14); 2.5004 (31.32); 2.4961 (21.67);
2.4917 (10.33); 1.9867 (0.34); 1.2971 (0.73); 1.2842 (0.90); 1.2799 (1.00); 1.2697 (2.05); 1.2570 (1.91); 1.2527
(2.12); 1.2417 (2.09); 1.2306 (1.99); 1.2187 (2.08); 1.2153 (2.15); 1.2018 (2.01); 1.1921 (1.00); 1.1880 (1.02);
1.1748 (1.06); 0.9471 (1.03); 0.9344 (1.22); 0.9300 (1.20); 0.9176 (2.44); 0.9065 (1.71); 0.9020 (1.70); 0.8912
15 (1.26); 0.7987 (1.37); 0.7868 (1.76); 0.7834 (1.75); 0.7720 (2.30); 0.7591 (1.25); 0.7555 (1.24); 0.7420
(0.85); -0.0002 (0.49)

Verbindung Nr. 6, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.3241 (12.65); 7.5350 (1.25); 7.5286 (9.04); 7.5238 (3.19); 7.5118 (3.85); 7.5069 (12.80); 7.5006 (1.81); 7.4112
(2.04); 7.4050 (12.80); 7.4000 (3.84); 7.3880 (3.33); 7.3833 (9.02); 7.3769 (1.16); 7.2362 (0.71); 7.2278 (13.98);
20 7.1543 (1.62); 7.1467 (1.66); 7.1323 (1.82); 7.1255 (2.84); 7.1185 (1.81); 7.1041 (1.71); 7.0965 (1.62); 6.7813
(0.86); 6.7771 (0.91); 6.7737 (0.89); 6.7697 (0.82); 6.7578 (1.92); 6.7538 (2.10); 6.7505 (1.91); 6.7376 (1.38);
6.7335 (1.47); 6.7299 (1.30); 6.7261 (1.19); 6.6860 (1.89); 6.6717 (2.07); 6.6626 (3.02); 6.6484 (2.90); 6.6394
(1.39); 6.6251 (1.26); 6.5926 (16.00); 6.4709 (0.33); 3.3249 (790.13); 3.3033 (4.94); 3.2685 (0.55); 3.2626 (0.44);
2.6706 (0.35); 2.5407 (0.45); 2.5105 (19.71); 2.5062 (36.85); 2.5017 (48.11); 2.4973 (33.36); 2.4930 (15.97);
25 1.9871 (0.60); 1.3980 (0.64); 1.2322 (0.68); 1.2161 (0.75); 1.2050 (1.90); 1.1927 (2.68); 1.1882 (3.45); 1.1835
(5.43); 1.1755 (3.36); 1.1613 (2.04); 1.1469 (0.77); 1.1341 (0.79); 0.9707 (1.05); 0.9588 (1.32); 0.9552 (1.24);
0.9431 (1.07); 0.9361 (1.61); 0.9305 (1.93); 0.9269 (1.99); 0.9224 (1.44); 0.8568 (0.33); 0.8288 (1.43); 0.8225
(2.01); 0.8134 (1.54); 0.8079 (1.33); 0.7920 (1.29); 0.7788 (0.83)

Verbindung Nr. 7, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.3062 (11.44); 8.2998 (1.12); 7.5204 (1.14); 7.5140 (8.33); 7.5092 (2.91); 7.4973 (3.58); 7.4923 (12.02); 7.4860
(1.68); 7.4355 (0.37); 7.4303 (0.35); 7.4154 (0.58); 7.4115 (0.60); 7.4009 (1.94); 7.3947 (12.07); 7.3897 (3.52);
7.3778 (3.10); 7.3730 (8.45); 7.3665 (1.04); 7.3034 (0.43); 7.2870 (0.58); 7.2846 (0.57); 7.2457 (0.97); 7.2309
(12.74); 6.9137 (0.47); 6.9038 (4.63); 6.8980 (1.61); 6.8925 (0.91); 6.8863 (2.31); 6.8815 (7.46); 6.8710 (1.02);
6.8656 (1.89); 6.8596 (5.30); 6.8498 (0.66); 6.8456 (0.59); 6.8233 (0.36); 6.5733 (0.62); 6.5634 (5.54); 6.5574
35 (2.14); 6.5519 (5.87); 6.5461 (3.13); 6.5404 (4.96); 6.5347 (2.03); 6.5289 (4.75); 6.5078 (16.00); 6.4921 (0.44);
6.4805 (0.37); 6.3773 (0.99); 5.7462 (0.87); 3.3819 (0.38); 3.3135 (423.06); 2.5398 (0.36); 2.5096 (15.67); 2.5053
(29.34); 2.5008 (38.41); 2.4964 (26.44); 2.4919 (12.59); 1.9869 (0.47); 1.3980 (0.55); 1.2575 (0.65); 1.2448

(0.82); 1.2405 (0.93); 1.2303 (1.94); 1.2178 (1.97); 1.2133 (2.19); 1.2036 (2.69); 1.1994 (2.74); 1.1886 (2.21); 1.1855 (2.17); 1.1720 (1.93); 1.1615 (0.80); 1.1578 (0.95); 1.1449 (0.79); 0.9798 (0.52); 0.9447 (1.12); 0.9321 (1.21); 0.9279 (1.23); 0.9143 (2.07); 0.9043 (1.65); 0.8999 (1.66); 0.8905 (1.22); 0.7921 (1.27); 0.7816 (1.69); 0.7783 (1.65); 0.7674 (2.24); 0.7538 (1.24); 0.7504 (1.21); 0.7370 (0.87); -0.0002 (0.89)

5 Verbindung Nr. 9, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

9.3088 (0.91); 7.5288 (0.37); 7.5223 (2.45); 7.5175 (0.86); 7.5055 (1.04); 7.5006 (3.19); 7.4941 (0.44); 7.3665 (0.51); 7.3602 (3.23); 7.3553 (0.97); 7.3432 (0.90); 7.3386 (2.43); 7.2433 (4.64); 7.1748 (0.34); 7.1530 (0.46); 7.1351 (0.33); 7.0659 (1.18); 7.0610 (0.50); 7.0474 (1.84); 7.0446 (1.75); 7.0304 (0.61); 7.0260 (1.46); 6.8305 (0.70); 6.8122 (1.16); 6.7939 (0.52); 6.7609 (0.66); 6.7585 (0.67); 6.7393 (0.85); 6.5640 (1.70); 6.5615 (2.05); 10 6.5422 (1.88); 6.4180 (3.90); 3.3456 (120.27); 2.5123 (3.43); 2.5080 (6.34); 2.5035 (8.20); 2.4991 (5.66); 2.4948 (2.68); 1.3978 (5.43); 1.2864 (0.67); 1.2672 (1.50); 1.2613 (0.89); 1.2482 (2.41); 1.2300 (1.92); 1.2116 (1.00); 1.2034 (0.55); 1.1914 (0.66); 1.1875 (0.60); 1.1743 (0.56); 1.1601 (0.33); 1.1161 (0.51); 1.0963 (0.90); 1.0775 (0.92); 1.0460 (15.58); 1.0391 (16.00); 1.0274 (13.54); 1.0206 (12.95); 0.9965 (0.63); 0.9812 (0.99); 0.9013 (0.35); 0.8972 (0.33); 0.8863 (0.67); 0.8736 (0.52); 0.8692 (0.57); 0.8576 (0.40); 0.8091 (0.39); 0.7962 (0.50); 15 0.7932 (0.49); 0.7802 (0.52)

Verbindung Nr. 10, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.6269 (0.32); 7.6199 (0.92); 7.5460 (0.38); 7.5430 (0.40); 7.5386 (0.38); 7.5248 (0.40); 7.4996 (0.34); 7.4799 (2.20); 7.4737 (1.30); 7.4576 (11.41); 7.4477 (11.52); 7.4314 (1.15); 7.4254 (2.09); 7.3978 (0.52); 7.3833 (6.20); 7.2126 (1.01); 7.2057 (1.02); 7.1904 (1.10); 7.1843 (1.95); 7.1772 (1.19); 7.1626 (1.09); 7.1552 (1.06); 6.8662 (0.49); 6.8586 (0.49); 6.8432 (1.42); 6.8405 (1.40); 6.8355 (1.43); 6.8207 (2.60); 6.8148 (1.66); 6.8059 (1.55); 20 6.7983 (1.67); 6.7838 (1.53); 6.7754 (0.68); 6.7609 (0.58); 5.8944 (8.45); 5.7574 (6.34); 3.8891 (2.31); 3.8510 (2.62); 3.4218 (2.26); 3.3844 (2.03); 3.3241 (33.33); 2.5249 (0.45); 2.5114 (7.74); 2.5071 (15.49); 2.5027 (20.41); 2.4982 (14.59); 2.4939 (7.01); 1.3970 (16.00); 1.3363 (0.44); 1.2490 (0.78); 1.2448 (0.75); 1.2309 (1.15); 1.2175 (1.11); 1.2009 (1.39); 1.1867 (0.96); 1.1340 (0.87); 1.1179 (1.41); 1.1020 (1.06); 1.0900 (0.90); 1.0746 (0.59); 25 0.7827 (0.58); 0.7672 (0.83); 0.7533 (1.13); 0.7372 (1.29); 0.7228 (0.84); 0.6724 (0.92); 0.6570 (1.46); 0.6418 (1.08); 0.6283 (0.91); 0.6122 (0.49); 0.0080 (0.41); -0.0002 (11.10); -0.0085 (0.44)

Verbindung Nr. 11, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 601.6 MHz

9.0178 (3.49); 9.0169 (3.46); 7.9076 (0.36); 7.8961 (0.51); 7.8929 (0.78); 7.8816 (0.77); 7.8784 (0.50); 7.8669 (0.36); 7.7373 (3.64); 7.1792 (0.51); 7.1741 (0.54); 7.1692 (0.52); 7.1647 (1.01); 7.1601 (0.98); 7.1554 (1.28); 30 7.1509 (0.92); 7.1460 (0.63); 7.1409 (0.89); 7.1369 (0.52); 7.1127 (0.47); 7.1085 (0.42); 7.0974 (0.54); 7.0933 (0.81); 7.0892 (0.46); 7.0781 (0.46); 7.0738 (0.37); 6.7700 (0.33); 6.7565 (0.61); 6.7545 (0.65); 6.7522 (0.61); 6.7437 (0.35); 6.7410 (0.38); 6.7386 (0.35); 6.6939 (4.99); 6.5036 (0.39); 6.4942 (0.44); 6.4881 (0.75); 6.4787 (0.75); 6.4726 (0.40); 6.4632 (0.35); 5.7654 (16.00); 3.3511 (21.09); 2.5102 (5.05); 2.5074 (10.54); 2.5044 (14.29); 2.5014 (10.48); 2.4985 (4.96); 1.9913 (0.63); 1.3964 (0.80); 1.3536 (0.45); 1.3474 (0.52); 1.3436 (0.43); 35 1.3352 (0.60); 1.3254 (0.42); 1.2550 (0.42); 1.2449 (0.59); 1.2431 (0.63); 1.2368 (0.48); 1.2332 (0.63); 1.2268 (0.43); 1.2247 (0.50); 1.2149 (0.35); 1.1749 (0.34); 1.0073 (0.34); 0.9970 (0.46); 0.9955 (0.46); 0.9884 (0.62);

0.9857 (0.46); 0.9764 (0.64); 0.9666 (0.39); 0.8857 (0.44); 0.8757 (0.57); 0.8737 (0.57); 0.8668 (0.48); 0.8639 (0.55); 0.8571 (0.42); 0.8547 (0.46); -0.0002 (1.16)

Verbindung Nr. 14, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9266 (1.83); 7.8743 (2.75); 7.8729 (2.72); 7.6752 (0.99); 7.6699 (1.01); 7.6493 (1.00); 7.6440 (1.06); 7.4748 (0.59); 7.4719 (0.66); 7.4695 (0.60); 7.4669 (0.53); 7.4535 (0.65); 7.4505 (0.71); 7.4481 (0.66); 7.4455 (0.58); 6.9475 (0.70); 6.9259 (1.34); 6.9043 (0.68); 5.4599 (1.28); 3.3376 (53.33); 2.5096 (5.26); 2.5054 (7.21); 2.5020 (4.75); 1.4376 (2.72); 1.3966 (0.61); 1.1141 (0.65); 1.0947 (16.00); 1.0259 (2.46); -0.0002 (3.88)

Verbindung Nr. 15, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9268 (1.61); 7.8763 (2.36); 7.8749 (2.24); 7.4751 (2.43); 7.4698 (0.81); 7.4582 (0.86); 7.4529 (2.62); 7.0004 (0.33); 6.9919 (2.54); 6.9866 (0.85); 6.9750 (0.82); 6.9697 (2.31); 5.5666 (0.41); 5.4124 (1.13); 3.4322 (0.33); 3.3265 (389.05); 3.3033 (4.87); 2.5107 (9.61); 2.5065 (17.54); 2.5020 (22.59); 2.4976 (15.79); 2.4933 (7.76); 1.8195 (0.53); 1.8174 (0.52); 1.4772 (2.20); 1.3982 (0.47); 1.0887 (16.00); 1.0422 (0.33); 1.0053 (2.61); 0.9966 (3.81); -0.0002 (0.73)

Verbindung Nr. 16, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9274 (1.60); 7.8775 (2.35); 7.3483 (2.19); 7.3431 (0.80); 7.3314 (0.84); 7.3263 (2.50); 7.0434 (2.43); 7.0382 (0.84); 7.0265 (0.79); 7.0213 (2.11); 5.5652 (0.34); 5.4077 (1.12); 3.5172 (0.33); 3.4982 (0.37); 3.4911 (0.38); 3.4678 (0.46); 3.3172 (833.57); 2.6701 (0.49); 2.6661 (0.39); 2.5096 (29.45); 2.5055 (52.61); 2.5011 (66.80); 2.4968 (47.20); 2.3326 (0.35); 2.3280 (0.44); 2.3231 (0.32); 2.0690 (0.53); 1.8191 (0.59); 1.4748 (2.26); 1.3986 (0.47); 1.0906 (16.00); 1.0018 (2.82); 0.9964 (4.38); 0.9543 (0.60); -0.0002 (1.75)

Verbindung Nr. 17, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9323 (6.47); 8.9310 (7.43); 7.7231 (6.23); 7.7217 (7.08); 7.2388 (1.94); 7.2169 (4.91); 7.1931 (7.63); 7.1874 (1.67); 7.1767 (1.08); 7.1711 (2.79); 5.7707 (6.04); 4.0578 (0.54); 4.0399 (1.66); 4.0222 (1.69); 4.0043 (0.56); 3.3486 (16.11); 3.3447 (15.71); 3.3421 (15.90); 3.3373 (24.88); 3.3348 (22.70); 3.3337 (23.80); 2.7263 (1.52); 2.6948 (2.29); 2.5845 (2.05); 2.5528 (1.38); 2.5091 (12.45); 2.5049 (16.96); 2.5014 (11.24); 1.9900 (7.43); 1.6102 (16.00); 1.1940 (2.04); 1.1762 (4.17); 1.1584 (2.01); 0.7577 (13.24); 0.7308 (12.85); 0.3287 (0.47); 0.1936 (0.53); 0.0143 (2.33); -0.0002 (8.55)

Verbindung Nr. 18, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9259 (6.72); 8.9246 (6.59); 7.7144 (6.78); 7.7130 (6.72); 7.4625 (0.93); 7.4555 (1.00); 7.4401 (1.13); 7.4338 (6.07); 7.4294 (1.98); 7.4174 (1.95); 7.4129 (6.69); 7.4064 (0.72); 7.0678 (0.41); 7.0462 (0.47); 7.0336 (5.80); 7.0126 (5.24); 5.7463 (8.48); 4.7674 (1.07); 3.3218 (141.50); 3.2982 (1.50); 2.7577 (0.68); 2.6754 (0.36); 2.6706 (0.53); 2.6612 (1.65); 2.6294 (2.33); 2.5410 (0.35); 2.5240 (2.97); 2.5059 (43.77); 2.5018 (58.42); 2.3286 (0.40); 2.1361 (2.57); 1.9888 (0.42); 1.5988 (16.00); 1.5674 (0.47); 1.5259 (0.46); 1.3974 (2.49); 1.2903 (0.53); 1.2586 (0.39); 1.2349 (1.41); 1.0666 (0.48); 1.0178 (3.19); 0.8538 (0.38); 0.7783 (0.37); 0.7633 (0.53); 0.7435 (13.46); 0.7189 (13.06); 0.6883 (0.37); 0.0080 (0.71); -0.0002 (23.69); -0.0084 (0.76)

Verbindung Nr. 19, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 601.6 MHz

8.9394 (6.39); 7.7414 (6.77); 7.7409 (6.67); 7.3736 (2.01); 7.3691 (2.02); 7.3588 (2.09); 7.3543 (1.97); 7.2779 (1.52); 7.2672 (1.73); 7.2635 (2.00); 7.2528 (1.83); 7.1489 (1.18); 7.1443 (1.12); 7.1348 (2.03); 7.1303 (1.85); 7.1207 (1.01); 7.1162 (0.89); 5.8257 (7.69); 4.0462 (0.37); 4.0344 (1.12); 4.0226 (1.13); 4.0107 (0.38); 3.3553 (117.21); 3.3310 (0.40); 2.8894 (1.56); 2.8676 (2.11); 2.7571 (1.56); 2.7353 (1.16); 2.5256 (0.54); 2.5226 (0.74);
5 2.5194 (0.91); 2.5106 (12.96); 2.5077 (26.51); 2.5047 (35.60); 2.5017 (26.05); 2.4989 (12.36); 2.0794 (0.38); 1.9913 (4.91); 1.9104 (1.57); 1.6253 (16.00); 1.1867 (1.34); 1.1749 (2.63); 1.1630 (1.32); 1.1059 (0.66); 0.8045 (12.81); 0.7734 (11.79); -0.0002 (0.58)

Verbindung Nr. 20, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9237 (7.25); 7.7112 (7.01); 7.7101 (6.70); 7.6048 (0.66); 7.5989 (5.98); 7.5784 (6.52); 6.8900 (5.58); 6.8694
10 (5.35); 5.7437 (7.72); 3.3389 (50.86); 3.3338 (89.54); 3.3103 (0.81); 2.6364 (1.55); 2.6051 (2.36); 2.5210 (0.44); 2.5118 (9.15); 2.5077 (17.85); 2.5034 (25.16); 2.4992 (19.46); 2.4670 (1.46); 1.5958 (16.00); 1.3970 (11.61); 0.7387 (13.65); 0.7141 (13.24); -0.0002 (4.34)

Verbindung Nr. 21, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9405 (7.16); 7.7358 (6.87); 7.6124 (3.75); 7.5921 (4.31); 7.3098 (3.89); 7.2897 (3.52); 5.8114 (8.51); 5.7600
15 (1.48); 3.3436 (109.53); 3.3201 (0.74); 2.7885 (1.43); 2.7574 (2.14); 2.6478 (1.96); 2.6168 (1.31); 2.5093 (15.94); 2.5053 (21.28); 1.6206 (16.00); 0.7656 (13.51); 0.7377 (13.07); -0.0002 (6.58)

Verbindung Nr. 22, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9135 (6.58); 8.9125 (6.78); 7.7025 (6.42); 7.7013 (6.66); 7.3149 (0.38); 7.2983 (0.65); 7.2940 (1.12); 7.2880 (5.64); 7.2835 (2.02); 7.2775 (0.91); 7.2718 (2.04); 7.2671 (6.96); 7.2608 (0.84); 7.1135 (0.42); 7.0929 (0.39);
20 7.0852 (0.79); 7.0785 (5.98); 7.0575 (4.90); 7.0509 (0.56); 5.7357 (7.38); 5.2708 (3.67); 4.0255 (0.68); 4.0077 (0.65); 3.3211 (42.40); 3.3163 (64.85); 3.2932 (0.65); 2.7611 (0.64); 2.6661 (1.58); 2.6344 (2.36); 2.5288 (2.18); 2.4940 (22.46); 2.4898 (30.00); 2.4859 (20.62); 2.1234 (1.68); 1.9759 (2.90); 1.6059 (0.45); 1.5880 (16.00); 1.5568 (0.45); 1.1798 (0.79); 1.1619 (1.61); 1.1441 (0.77); 1.0062 (2.47); 0.8511 (0.36); 0.8378 (0.39); 0.8210 (0.36); 0.7890 (0.36); 0.7723 (0.42); 0.7669 (0.42); 0.7527 (0.68); 0.7328 (13.45); 0.7082 (12.97); 0.6751 (0.43);
25 0.0463 (0.52); 0.0081 (1.44); -0.0002 (50.98); -0.0086 (1.74); -0.0136 (6.65)

Verbindung Nr. 23, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

8.9940 (1.03); 7.9160 (0.62); 7.8943 (0.67); 7.7929 (1.40); 7.5752 (1.80); 7.5695 (1.90); 7.3834 (0.88); 7.3777 (0.84); 7.3618 (0.82); 7.3561 (0.79); 5.7274 (1.92); 3.3593 (85.38); 2.5143 (3.56); 2.5098 (7.20); 2.5052 (9.62); 2.5006 (7.00); 2.4961 (3.43); 1.3973 (1.89); 0.9108 (2.52); 0.8934 (2.50); 0.7280 (16.00)

Verbindung Nr. 24, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 601.6 MHz

7.8225 (0.34); 7.5837 (2.02); 7.5799 (2.10); 7.5651 (3.94); 7.3837 (0.93); 7.3800 (0.90); 7.3694 (0.89); 7.3656 (0.87); 5.9089 (0.60); 3.3467 (84.07); 3.3228 (0.71); 2.5216 (0.34); 2.5185 (0.34); 2.5097 (9.15); 2.5067 (20.26); 2.5036 (27.71); 2.5006 (19.68); 2.4976 (8.70); 1.3971 (7.83); 1.0552 (0.58); 0.9956 (1.77); 0.9841 (1.76); 0.7473 (16.00); -0.0002 (5.29)

Verbindung Nr. 25, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

9.0932 (7.01); 7.9109 (11.37); 7.8613 (1.50); 7.8402 (1.95); 7.8228 (1.53); 7.4786 (4.03); 7.4717 (4.21); 7.4563 (4.16); 7.4495 (4.07); 7.2706 (1.85); 7.2637 (1.76); 7.2494 (2.91); 7.2425 (2.75); 7.2278 (1.82); 7.2208 (1.53); 6.1387 (11.26); 4.3408 (1.83); 4.3167 (2.18); 4.2869 (1.99); 4.2825 (1.82); 4.2714 (0.52); 4.2209 (3.50); 4.1962 (3.29); 4.1683 (1.87); 4.1640 (1.98); 4.1028 (1.85); 4.0801 (1.18); 4.0657 (0.34); 4.0479 (0.80); 4.0302 (0.84);
5 4.0125 (0.46); 4.0019 (1.28); 3.9781 (1.14); 3.8801 (1.26); 3.8590 (1.15); 3.8542 (1.13); 3.7833 (1.47); 3.7673 (1.49); 3.4812 (0.33); 3.4602 (0.60); 3.4447 (0.72); 3.4232 (1.78); 3.3851 (2512.38); 3.3362 (0.98); 3.3170 (0.61); 3.2997 (0.44); 3.2844 (0.33); 2.6883 (0.49); 2.6840 (0.69); 2.6790 (0.51); 2.5533 (0.32); 2.5369 (1.20); 2.5189 (81.18); 2.5147 (110.71); 2.5106 (76.78); 2.3457 (0.48); 2.3413 (0.66); 2.3366 (0.51); 1.9983 (3.06); 1.9715 (2.12); 1.4066 (2.09); 1.2448 (0.50); 1.2024 (0.85); 1.1846 (1.68); 1.1667 (0.90); 1.1158 (0.71); 1.0376 (0.56);
10 0.9348 (12.98); 0.9174 (12.85); 0.8986 (0.87); 0.8861 (8.91); 0.8799 (16.00); 0.8737 (9.07)

Verbindung Nr. 26, Lösungsmittel: DMSO, Spektrometer: 399.95 MHz

7.7818 (0.73); 7.7615 (1.06); 7.7438 (0.77); 7.6756 (9.45); 7.4697 (2.15); 7.4628 (2.22); 7.4474 (2.22); 7.4406 (2.16); 7.2585 (1.08); 7.2516 (1.06); 7.2372 (1.75); 7.2303 (1.64); 7.2157 (1.03); 7.2088 (0.90); 6.2841 (4.56); 4.3890 (0.71); 4.3851 (0.69); 4.3645 (1.20); 4.3608 (1.27); 4.3534 (0.96); 4.3289 (0.97); 4.2900 (1.10); 4.2667
15 (1.37); 4.2465 (1.19); 4.2425 (1.28); 4.2331 (0.91); 4.2088 (0.98); 4.1704 (1.07); 4.1470 (0.70); 4.0317 (0.79); 4.0279 (0.78); 4.0078 (0.70); 4.0031 (0.70); 3.9136 (0.76); 3.9091 (0.79); 3.8894 (0.72); 3.8849 (0.72); 3.7477 (0.73); 3.7325 (0.73); 3.3546 (114.39); 3.3445 (163.66); 2.5128 (16.71); 2.5084 (33.15); 2.5038 (43.81); 2.4992 (31.76); 2.4947 (15.50); 2.0735 (16.00); 1.0181 (6.85); 1.0007 (6.73); 0.8653 (5.61); 0.8592 (9.55); 0.8532 (5.64);
-0.0002 (2.64)

20 Die Intensität scharfer Signale korreliert mit der Höhe der Signale in einem gedruckten Beispiel eines NMR-Spektrums in cm und zeigt die wirklichen Verhältnisse der Signalintensitäten. Bei breiten Signalen können mehrere Peaks oder die Mitte des Signals und ihre relative Intensität im Vergleich zum intensivsten Signal im Spektrum gezeigt werden. Die Listen der ¹H-NMR-Peaks sind ähnlich den klassischen ¹H-NMR-Ausdrucken und enthalten somit gewöhnlich alle Peaks, die bei einer klassischen NMR-Interpretation aufgeführt werden.
25 Darüber hinaus können sie wie klassische ¹H-NMR-Ausdrucke Lösungsmittelsignale, Signale von Stereoisomeren der Zielverbindungen, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind, und/oder Peaks von Verunreinigungen zeigen. Bei der Angabe von Verbindungssignalen im Delta-Bereich von Lösungsmitteln und/oder Wasser sind in unseren Listen von ¹H-NMR-Peaks die gewöhnlichen Lösungsmittelpeaks, zum Beispiel Peaks von DMSO in DMSO-D₆ und der Peak von Wasser, gezeigt, die gewöhnlich im Durchschnitt eine hohe Intensität aufwei-
30 sen. Die Peaks von Stereoisomeren der Targetverbindungen und/oder Peaks von Verunreinigungen haben gewöhnlich im Durchschnitt eine geringere Intensität als die Peaks der Zielverbindungen (zum Beispiel mit einer Reinheit von >90%). Solche Stereoisomere und/oder Verunreinigungen können typisch für das jeweilige Herstellungsverfahren sein. Ihre Peaks können somit dabei helfen, die Reproduktion unseres Herstellungsverfahrens anhand von "Nebenprodukt-Fingerabdrücken" zu erkennen. Einem Experten, der die Peaks der Zielverbindungen mit bekannten Verfahren (MestreC, ACD-Simulation, aber auch mit empirisch ausgewerteten Erwartungswerten) berechnet, kann je nach Bedarf die Peaks der Zielverbindungen isolieren, wobei gegebenenfalls
35 zusätzliche Intensitätsfilter eingesetzt werden. Diese Isolierung wäre ähnlich dem betreffenden Peak-Picking bei der klassischen ¹H-NMR-Interpretation. Eine detaillierte Beschreibung der Darstellung von NMR-Daten in

Form von Peaklisten kann der Publikation „Citation of NMR Peaklist Data within Patent Applications“ entnommen werden (vgl. Research Disclosure Database Number 564025, 2011, 16 März 2011 oder <http://www.rdelectronic.co.uk/rd/free/RD564025.pdf>).

Verwendungsbeispiele

5 Beispiel A: Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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 bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C 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. In diesem Test zeigen die nachfolgenden erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Konzentration an Wirkstoff von 500 ppm einen Wirkungsgrad von 70 % oder mehr:

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad (%)
2	100
10	80
11	95
15	99
16	100
22	75
23	70
25	93

20 Beispiel B: Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

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 bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100% relativer Feuchte und 22°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96% relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C. 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demje-

nigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird. In diesem Test zeigen die nachfolgenden erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Konzentration an Wirkstoff von 500 ppm einen Wirkungsgrad von 70 % oder mehr:

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad (%)
17	90
20	90

5 Beispiel C: Pyrenophora teres -Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

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 besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach dieser Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt. 7-9

15 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. In diesem Test zeigen die erfindungsgemäßen nachfolgenden Verbindungen bei einer Konzentration an Wirkstoff von 500 ppm einen Wirkungsgrad von 70 % oder mehr:

Verbindung Nr.	Wirkungsgrad (%)
10	70
13	75
21	70
22	70
22	90

20 Beispiel D: Pyricularia-Test (Reis) / Resistenzinduktion

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

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 Resistenz induzierende Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 4 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert und verbleiben dann 24 h bei

100 % relativer Luftfeuchte und 26°C in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 80 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von ca. 26°C 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. In diesem Test
 5 zeigen die nachfolgenden erfindungsgemäßen Verbindungen bei einer Konzentration an Wirkstoff von 500 ppm einen Wirkungsgrad von 70 % oder mehr:

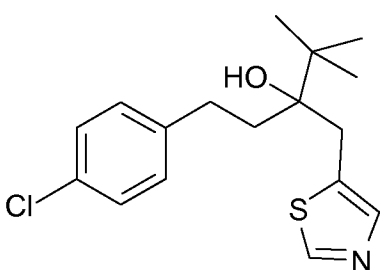
Verbindung Nr.	Wirkungsgrad (%)
1	70
10	80
12	80

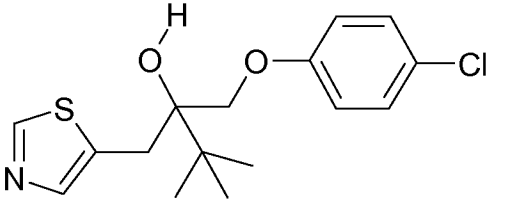
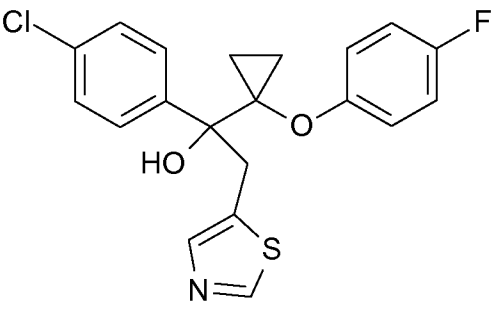
Beispiel E: Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

10 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 bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit
 15 einer Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C 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:

<u>Bekannter Wirkstoff aus EP-A 395 175:</u>	Aufwandmenge in ppm	Wirkungsgrad in %
	100	8

	100	5
<u>Erfindungsgemäßer Wirkstoff aus Beispiel 2:</u>		
	100	93

Der Vergleich zeigt die überraschend deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades der erfindungsgemäßen Verbindung gegenüber den aus EP-A 395 175 bekannten Verbindungen.

Beispiel F: Pyrenophora teres -Test (Gerste) / protektiv

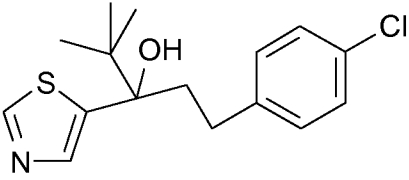
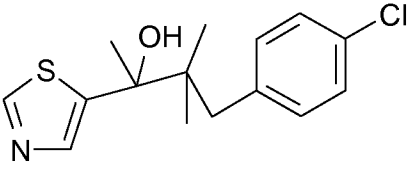
Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

5 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 besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach dieser Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 10 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine. Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt. 7-9 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.

15 Tabelle:

Bekannter Wirkstoff aus EP-A 409 418:	Aufwandmenge	in	Wirkungsgrad
	ppm		in%

	500	0
<p><u>Erfindungsgemäßer Wirkstoff aus Beispiel 22:</u></p>		
	500	70

Der Vergleich zeigt die überraschende Überlegenheit der erfindungsgemäßen Verbindung gegenüber den aus EP-A 409 418 bekannten unwirksamen Verbindung.

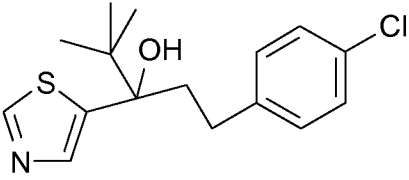
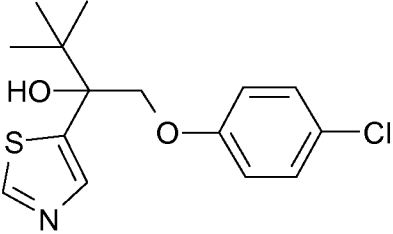
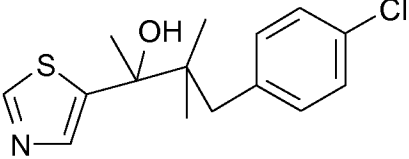
Beispiel G: Pyricularia-Test (Reis) / protektiv

- 5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-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 bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert und verbleiben dann 48 h bei 100 % relativer Luftfeuchte und 22°C in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von ca. 22°C aufgestellt. 6 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:

<p><u>Bekannter Wirkstoff aus EP-A 409 418:</u></p>	<p>Aufwandmenge in ppm</p>	<p>Wirkungsgrad in%</p>
---	----------------------------	-------------------------

	1000	22
	1000	33
<u>Erfindungsgemäßer Wirkstoff aus Beispiel 22:</u>		
	1000	78

Der Vergleich zeigt die überraschend deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades der erfindungsgemäßen Verbindung gegenüber den aus EP-A 409 418 bekannten Verbindungen.

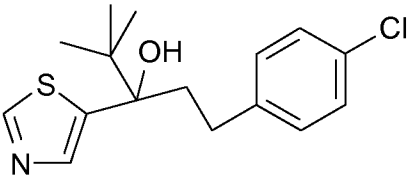
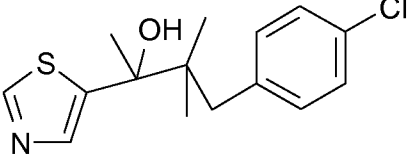
Beispiel H: Uromyces-Test (Bohnen) / protektiv

5 Lösungsmittel: 24.5 Gewichtsteile Aceton

24.5 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

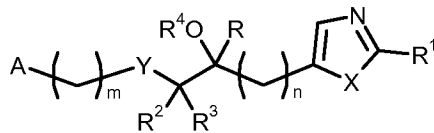
Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration. Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Bohnenrost (*Uromyces appendiculatus*) inokuliert und verbleiben dann einen Tag bei 100 % relativer Luftfeuchte und 20°C in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von ca. 21°C 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:

<u>Bekannter Wirkstoff aus EP-A 409 418:</u>	Aufwandmenge in ppm	Wirkungsgrad in%
	10	0
<u>Erfindungsgemäßer Wirkstoff aus Beispiel 22:</u>		
	10	80

Der Vergleich zeigt die überraschende Überlegenheit der erfindungsgemäßen Verbindung gegenüber den aus EP-A 409 418 bekannten unwirksamen Verbindung.

Patentansprüche

1. Heterocyclische Alkanol-Derivate der Formel (I)



(I)

in welcher

- 5 X für O oder S steht,
 Y für O, S, SO, SO₂, -CH₂- oder eine direkte Bindung steht,
 m für 0 oder 1 steht,
 n für 0 oder 1 steht,
 R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,
 10 R¹ für Wasserstoff, SH, Alkylthio, Alkoxy, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro oder Si(Alkyl)₃ steht,
 R² für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
 R³ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
 R⁴ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkyl, Formyl oder Trialkylsilyl
 15 steht,
 R² und R³ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,
 R und R² außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,
 R und R⁴ außerdem gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes C₁-C₄-Alkylen oder C₁-C₄-Alkylenoxy stehen können, wobei der Sauerstoff dieser
 20 Gruppe mit R verbunden ist, sodass ein gegebenenfalls substituierter Tetrahydrofuran-2-yl-, 1,3-Dioxetan-2-yl-, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl oder 1,3-Dioxepan-2-yl-Ring entsteht,
 R⁴ und R² außerdem für eine direkte Bindung stehen können,
 Y und R³ außerdem gemeinsam eine Doppelbindung bilden können, wenn m für 1 steht,
 A für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht,
 25 sowie deren agrochemisch wirksamen Salze.

2. Heterocyclische Alkanol-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

- X für O oder S steht,
 Y für O, S, SO, SO₂, -CH₂- oder eine direkte Bindung steht,
 m für 0 oder 1 steht,
 30 n für 0 oder 1 steht,
 R für jeweils gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₇-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₇-Alkenyl, C₂-C₇-Halogenalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, C₁-C₄-Haloalkoxy-C₁-C₃-alkyl, Tri(C₁-C₃-alkyl)silyl-C₁-C₃-alkyl, für jeweils im Cycloalkylteil gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, C₁-C₄-Haloalkylthio, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenoxy (welches wiederum durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann) substituiertes C₃-C₇-
 35

Cycloalkyl oder C₃-C₇-Cycloalkyl-C₁-C₃-alkyl, sowie für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

R¹ für Wasserstoff, SH, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht,

5 R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, (C₁-C₃-Alkyl)carbonyl, C₁-C₃-Alkyl, Formyl, (C₁-C₃-Halogenalkyl)carbonyl oder Tri(C₁-C₃-alkyl)-silyl steht,

R² und R³ außerdem gemeinsam für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

10 R und R² außerdem gemeinsam für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Methyl, substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

R und R⁴ außerdem gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes -(CH₂)₃-, -CH₂O-, -(CH₂)₂O-, -(CH₂)₃O-, wobei der Sauerstoff dieser
15 Gruppe jeweils mit R verbunden ist, sodass ein gegebenenfalls substituierter Tetrahydrofuran-2-yl-, 1,3-Dioxetan-2-yl-, 1,3-Dioxolan-2-yl- oder 1,3-Dioxan-2-yl-Ring entsteht,

R⁴ und R² außerdem für eine direkte Bindung stehen können,

Y und R³ außerdem gemeinsam eine Doppelbindung bilden können, wenn m für 1 steht,

A für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes Phenyl steht, wobei

20 Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, OH, SH, C(Alkyl)(=NOAlkyl), C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Formyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-Alkylcarbonyloxy, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyloxy, Trialkylsilyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₂-C₄-Alkylcarbonyl monosubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

30 oder

A für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach durch Z¹ substituiertes 1-Naphthyl steht, wobei

35 Z¹ für Halogen, Cyano, Nitro, OH, SH, C(Alkyl)(=NOAlkyl), C₃-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Halogenalkenyl, C₂-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Formyl, C₂-C₅-Alkylcarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyl, C₂-C₅-Alkoxycarbonyl, C₂-C₅-Halogenalkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₂-C₅-Alkylcarbonyloxy, C₂-C₅-Halogenalkylcarbonyloxy, Trialkylsilyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-

R^a für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

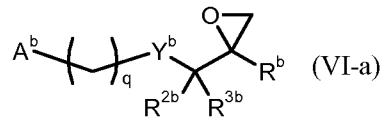
R^{2a} für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{3a} für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{2a} und R^{3a} außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

5 A^a für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

11. Oxiran-Derivate der Formel (VI-a)



in welcher

Y^b für O, S, SO oder SO₂, steht,

10 q für 0 oder 1 steht,

R^b für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

R^{2b} für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{3b} für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R^{2b} und R^{3b} außerdem gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₂-C₅Alkylen stehen können,

15 A^b für gegebenenfalls substituiertes Aryl sowie gegebenenfalls substituiertes Heteroaryl steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D263/32 C07D277/24 A01N43/76 A01N43/78
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)
C07D A01N

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 395 175 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 31 October 1990 (1990-10-31) cited in the application the whole document	1-11
Y	EP 0 409 418 A1 (ICI PLC [GB]) 23 January 1991 (1991-01-23) cited in the application the whole document	1-11
X	EP 2 177 496 A1 (ASSIST PUBL HOPITAUX DE PARIS [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV) 21 April 2010 (2010-04-21) compounds III, IX	10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier 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 15 January 2013	Date of mailing of the international search report 24/01/2013
--	--

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 Seelmann, Ingo
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/073426

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JOHN A. MURPHY ET AL: "Direct Conversion of N -Methoxy- N -methylamides (Weinreb Amides) to Ketones via a Nonclassical Wittig Reaction", ORGANIC LETTERS, vol. 7, no. 7, 1 March 2005 (2005-03-01), pages 1427-1429, XP055019373, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1050337b compound 20 -----	10
X	JOHN M. HATCHER ET AL: "Catalytic Asymmetric Addition of Thiols to Nitrosoalkenes Leading to Chiral Non-Racemic [alpha]-Sulfonyl Ketones", ORGANIC LETTERS, vol. 13, no. 15, 5 August 2011 (2011-08-05), pages 3810-3813, XP055019370, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o12012633 compound 38 -----	10
X	MIEKO ARISAWA ET AL: "Rhodium-Catalyzed Organothio Exchange Reaction of [alpha]-Organothioketones with Disulfides", CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN, vol. 58, no. 10, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 1349-1352, XP055019376, ISSN: 0009-2363, DOI: 10.1248/cpb.58.1349 abstract; compound 5 -----	10
X	EP 0 112 292 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 27 June 1984 (1984-06-27) claim 6; example H1 -----	11
X	WO 2004/108684 A1 (SSP CO LTD [JP]; KONNO FUJIKO [JP]; KANEKO YASUSHI [JP]; HOSHIKADO TAK) 16 December 2004 (2004-12-16) compound 3 abstract; claim 1 -----	11
Y		1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/073426

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0395175	A2	31-10-1990	AT 111089 T	15-09-1994
			AU 627023 B2	13-08-1992
			BR 9001928 A	30-07-1991
			CA 2015380 A1	27-10-1990
			CZ 279613 B6	17-05-1995
			DE 69012197 D1	13-10-1994
			DE 69012197 T2	02-02-1995
			DK 0395175 T3	31-10-1994
			EP 0395175 A2	31-10-1990
			ES 2058752 T3	01-11-1994
			HU 208318 B	28-09-1993
			JP 2295983 A	06-12-1990
			PL 284936 A1	26-08-1991
RU 2049782 C1	10-12-1995			
US 5057529 A	15-10-1991			
EP 0409418	A1	23-01-1991	EP 0409418 A1	23-01-1991
			JP 3058979 A	14-03-1991
EP 2177496	A1	21-04-2010	EP 2177496 A1	21-04-2010
			EP 2349966 A1	03-08-2011
			WO 2010040730 A1	15-04-2010
EP 0112292	A1	27-06-1984	AR 242194 A1	31-03-1993
			AU 568828 B2	14-01-1988
			AU 2231083 A	21-06-1984
			BR 8306862 A	24-07-1984
			CA 1211450 A1	16-09-1986
			DE 3372762 D1	03-09-1987
			EP 0112292 A1	27-06-1984
			ES 8601157 A1	16-02-1986
			IL 70438 A	30-10-1987
			JP 59116270 A	05-07-1984
			PH 22319 A	29-07-1988
			US 4610716 A	09-09-1986
ZA 8309261 A	29-08-1984			
WO 2004108684	A1	16-12-2004	JP 2004359646 A	24-12-2004
			WO 2004108684 A1	16-12-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D263/32 C07D277/24 A01N43/76 A01N43/78 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 395 175 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
Y	EP 0 409 418 A1 (ICI PLC [GB]) 23. Januar 1991 (1991-01-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11
X	EP 2 177 496 A1 (ASSIST PUBL HOPITAUX DE PARIS [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV) 21. April 2010 (2010-04-21) Verbindungen III, IX ----- -/--	10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Januar 2013	24/01/2013	
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 Seelmann, Ingo	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>JOHN A. MURPHY ET AL: "Direct Conversion of N -Methoxy- N -methylamides (Weinreb Amides) to Ketones via a Nonclassical Wittig Reaction", ORGANIC LETTERS, Bd. 7, Nr. 7, 1. März 2005 (2005-03-01), Seiten 1427-1429, XP055019373, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o1050337b Verbindung 20</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	10
X	<p>JOHN M. HATCHER ET AL: "Catalytic Asymmetric Addition of Thiols to Nitrosoalkenes Leading to Chiral Non-Racemic [alpha]-Sulfonyl Ketones", ORGANIC LETTERS, Bd. 13, Nr. 15, 5. August 2011 (2011-08-05), Seiten 3810-3813, XP055019370, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o12012633 Verbindung 38</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	10
X	<p>MIEKO ARISAWA ET AL: "Rhodium-Catalyzed Organothio Exchange Reaction of [alpha]-Organothioketones with Disulfides", CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN, Bd. 58, Nr. 10, 1. Januar 2010 (2010-01-01), Seiten 1349-1352, XP055019376, ISSN: 0009-2363, DOI: 10.1248/cpb.58.1349 Zusammenfassung; Verbindung 5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	10
X	<p>EP 0 112 292 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 27. Juni 1984 (1984-06-27) Anspruch 6; Beispiel H1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	11
X	<p>WO 2004/108684 A1 (SSP CO LTD [JP]; KONNO FUJIKO [JP]; KANEKO YASUSHI [JP]; HOSHIKADO TAK) 16. Dezember 2004 (2004-12-16) Verbindung 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	11
Y	<p>Zusammenfassung; Anspruch 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/073426

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0395175	A2	31-10-1990	AT 111089 T 15-09-1994
			AU 627023 B2 13-08-1992
			BR 9001928 A 30-07-1991
			CA 2015380 A1 27-10-1990
			CZ 279613 B6 17-05-1995
			DE 69012197 D1 13-10-1994
			DE 69012197 T2 02-02-1995
			DK 0395175 T3 31-10-1994
			EP 0395175 A2 31-10-1990
			ES 2058752 T3 01-11-1994
			HU 208318 B 28-09-1993
			JP 2295983 A 06-12-1990
			PL 284936 A1 26-08-1991
			RU 2049782 C1 10-12-1995
			US 5057529 A 15-10-1991

EP 0409418	A1	23-01-1991	EP 0409418 A1 23-01-1991
			JP 3058979 A 14-03-1991

EP 2177496	A1	21-04-2010	EP 2177496 A1 21-04-2010
			EP 2349966 A1 03-08-2011
			WO 2010040730 A1 15-04-2010

EP 0112292	A1	27-06-1984	AR 242194 A1 31-03-1993
			AU 568828 B2 14-01-1988
			AU 2231083 A 21-06-1984
			BR 8306862 A 24-07-1984
			CA 1211450 A1 16-09-1986
			DE 3372762 D1 03-09-1987
			EP 0112292 A1 27-06-1984
			ES 8601157 A1 16-02-1986
			IL 70438 A 30-10-1987
			JP 59116270 A 05-07-1984
			PH 22319 A 29-07-1988
			US 4610716 A 09-09-1986
			ZA 8309261 A 29-08-1984

WO 2004108684	A1	16-12-2004	JP 2004359646 A 24-12-2004
			WO 2004108684 A1 16-12-2004
