



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 39 481 A1** 2004.03.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 39 481.4**

(22) Anmeldetag: **28.08.2002**

(43) Offenlegungstag: **04.03.2004**

(51) Int Cl.7: **C07D 213/46**

C07D 333/22, C07D 275/02, A01N 53/00

(71) Anmelder:

Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

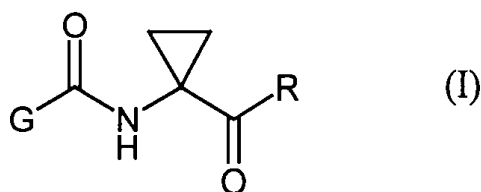
(72) Erfinder:

Krüger, Bernd-Wieland, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE; Abmann, Lutz, Dr., 25826 Sankt Peter-Ording, DE; Mauler Machnik, Astrid, Dipl.-agr. Ing. Dr., 42799 Leichlingen, DE; Kuck, Karl-Heinz, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Kitagawa, Yoshinori, Dr., Mocha, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Heterocyclylcarbonyl-aminocyclopropancarbonsäure-derivate**

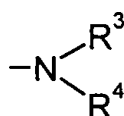
(57) Zusammenfassung: Neue Heterocyclylcarbonyl-aminocyclopropancarbonsäure-derivate der Formel



in welcher

G für halogensubstituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl steht und

R für eine Gruppe -O-R¹, -NH-R² oder



steht oder für einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten N-Heterocyclyl-Rest steht, der über Stickstoff mit der Carbonylgruppe verbunden ist,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl stehen,

mehrere Verfahren zur Herstellung der neuen Wirkstoffe und deren Verwendung als Mikrobizide.

Neue Acylamino-cyclopropancarbonsäuren der Formel F3 in welcher

G die oben angegebene Bedeutung hat,

sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe.

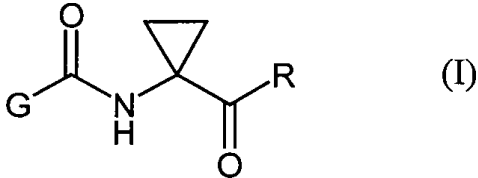
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

[0002] Es ist bereits bekannt geworden, dass zahlreiche Acrylaminocyclopropancarbonsäurederivate fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A 35 39 307, DE-A 195 44 674 und WO 01-12 587).

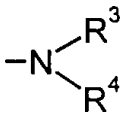
[0003] Die Wirksamkeit der dort beschriebenen Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

[0004] Es wurden nun neue Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate der Formel



in welcher

G für halogensubstituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl steht und R für eine Gruppe -O-R¹, -NH-R² oder

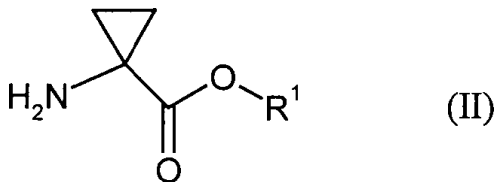


steht oder für einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten N-Heterocyclyl-Rest steht, der über Stickstoff mit der Carbonylgruppe verbunden ist, wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl stehen, gefunden.

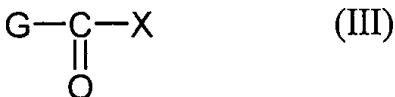
[0005] Weiterhin wurde gefunden, dass man Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate der Formel (I) erhält, wenn man

a) Aminocyclopropancarbonsäureester der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat, bzw. deren Hydrohalogenide oder Hydrogensulfate mit Säurehalogeniden der Formel



in welcher

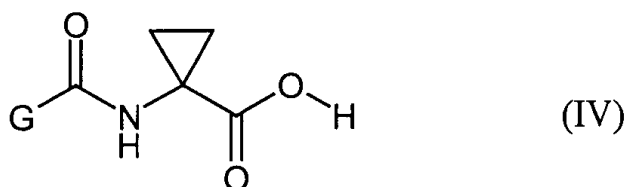
X für Halogen steht und

G die oben angegebene Bedeutung hat,

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

oder

b) Acylaminocyclopropancarbonsäuren der Formel



in welcher
G die oben angegebene Bedeutung hat,
mit Verbindungen der Formel

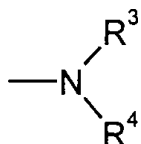
R-H (V)

in welcher
R die oben angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines Kondensationsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels so-
wie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

[0006] Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen eingesetzt werden können. Die erfindungsgemäßen Stoffe lassen sich nicht nur zur direkten Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen verwenden, sondern üben auf Pflanzen auch eine resistenzinduzierende Wirkung aus.

[0007] Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorkannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

[0008] Die erfindungsgemäßen Heterocyclylcarbonylaminocyclopropancarbonsäurederivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen G für einfach bis dreifach durch Chlor und/oder Brom substituiertes Pyridyl steht, für einfach bis dreifach durch Chlor und/oder Brom substituiertes Thienyl steht oder für einfach oder zweifach durch Chlor und/oder Brom substituiertes Isothiazolyl steht, und R für einen gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten, fünf- bis siebengliedrigen, gesättigten N-Heterocyclyl-Rest steht, der über Stickstoff mit der Carbonylgruppe verbunden ist und 1 bis 3 Stickstoffatome enthält, wobei ein Stickstoffatom durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann, oder R für eine Gruppe -OR¹, -NH-R² oder



steht, worin

R¹ für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, oder

für gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, oder

für Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen oder für Aralkyl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei diese Reste jeweils im Arylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Haloenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit

jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoff-

atomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
oder die Aryl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Alkyl mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
R² für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, oder
für gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, oder
für Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen oder für Aralkyl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei diese Reste jeweils im Arylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
oder die Arylreste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
und
R³ und R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls durch Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, oder
für gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, oder für Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen oder für Aralkyl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei diese Reste jeweils im Arylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
oder die Aryl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Alkyl mit

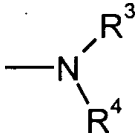
3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

[0009] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen

G für 2,6-Dichlorpyrid-4-yl, 3,4-Dichlorisothiazol-5-yl, 5-Brom-2-thienyl, 5-Chlor-2-thienyl oder 4,5-Dibrom-2-thienyl steht, und

R für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Hexahydroazepinyl, Morpholinyl oder Piperazinyl steht, oder

R für eine Gruppe $-OR^1$, $-NH-R^2$ oder



steht, worin

R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Propargyl, Butinyl oder Pentinyl steht, oder

für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, oder

für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl steht, wobei diese Reste jeweils im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl oder

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl) oder Ethylendioxy, wobei jeder dieser Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl, oder

die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Methylendioxy, das einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl,

R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Propargyl, Butinyl oder Pentinyl steht, oder

für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, oder

für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl steht, wobei diese Reste jeweils im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, oder

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl) oder Ethylendioxy, wobei jeder dieser Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl, oder

die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpft Methylendioxy, das einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls durch Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Propargyl, Butinyl oder Pentinyl stehen, oder

für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen, oder

für Phenyl, Benzyl oder Phenethyl stehen, wobei diese Reste jeweils im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, oder

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-dinyl) oder Ethylendioxy, wobei jeder dieser Reste einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl,

oder die Phenyl-Reste einfach substituiert sein können durch zweifach in ortho-Stellung verknüpftes Methylendioxy, das einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, – Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl.

[0010] Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Stoffe sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen

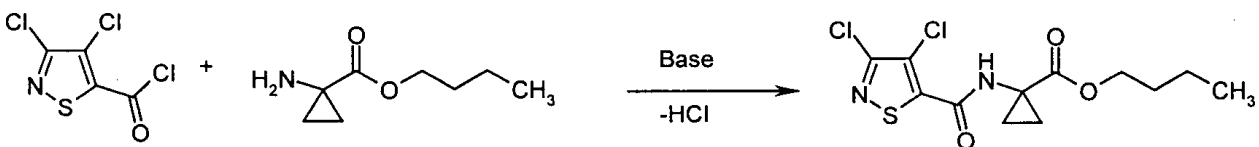
G für 2,6-Dichlorpyrid-4-yl, 3,4-Dichlorisothiazol-5-yl, 5-Brom-2-thienyl, 5-Chlor-2-thienyl oder 4,5-Dibrom-2-thienyl steht, und

R für eine Gruppe -O-R¹ oder -NH-R² steht, worin

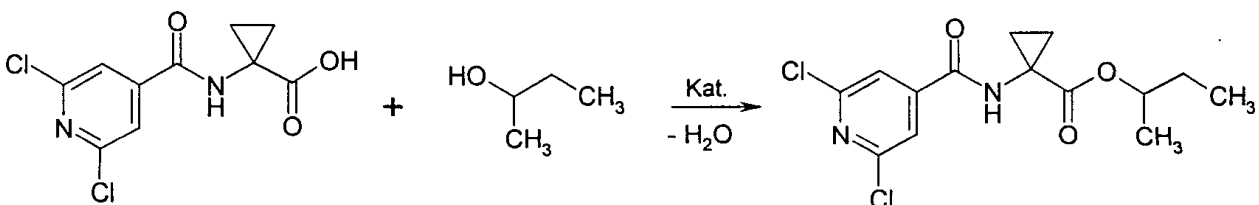
R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Propargyl, Butinyl oder Pentinyl steht, oder für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

R² für jeweils gegebenenfalls durch Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl; tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl, Propargyl, Butinyl oder Pentinyl steht, oder für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht.

[0011] Verwendet man 3,4-Dichlor-5-iso-thiazol-carbonylchlorid und 1-Amino-cyclopropan-1-carbonsäure-n-butylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



[0012] Verwendet man 1-[(2,6-Dichlor-isonicotinoyl)-amino]-cyclopropan-carbonsäure und Butan-2-ol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



[0013] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangssubstanzen benötigten Amino-cyclopropan-carbonsäureester sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel hat R¹ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

[0014] Die Amino-cyclopropan-carbonsäureester der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. DE-A 28 24 517, WO 86-03 378, EP-A 0 199 257 und Plant Growth Regul. 8 (4),

297-307 (1989)). So lassen sie sich herstellen, indem man 1-Amino-cyclopropan-carbonsäure mit einem Alkohol in Gegenwart von Thionylchlorid umsetzt.

[0015] Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Säurehalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat G vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden. X steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

[0016] Die Säurehalogenide der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. DE-A 36 15 293, WO 99-24 413 und EP-A 0 393 936).

[0017] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Düsopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol, oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

[0018] Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle üblichen anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, weiterhin Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumacetat, außerdem tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononon (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

[0019] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

[0020] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 Mol an Amino-cyclopropan-carbonsäureester der Formel (II) im Allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Säurehalogenid der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

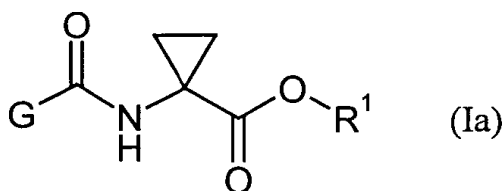
[0021] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Acylamino-cyclopropan-carbonsäuren sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel hat G vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

[0022] Die Acylamino-cyclopropan-carbonsäuren der Formel (IV) sind bisher noch nicht bekannt.

[0023] Ebenso wie die Heterocyclylcarbonyl-amino-cyclopropan-carbonsäurederivate der Formel (I) lassen sich auch die Acylamino-cyclopropan-carbonsäuren der Formel (IV) sehr gut zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen verwenden. Sie besitzen insbesondere fungizide Eigenschaften und lassen sich sowohl zur direkten Bekämpfung von phytopathogenen Fungi als auch zur Resistenzinduzierung in Pflanzen verwenden. Außerdem können sie auch zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen im Materialschutz eingesetzt werden.

[0024] Die Acylamino-cyclopropan-carbonsäuren der Formel (IV) lassen sich herstellen, indem man

c) Heterocyclylcarbonyl-amino-cyclopropan-carbonsäure-derivate der Formel

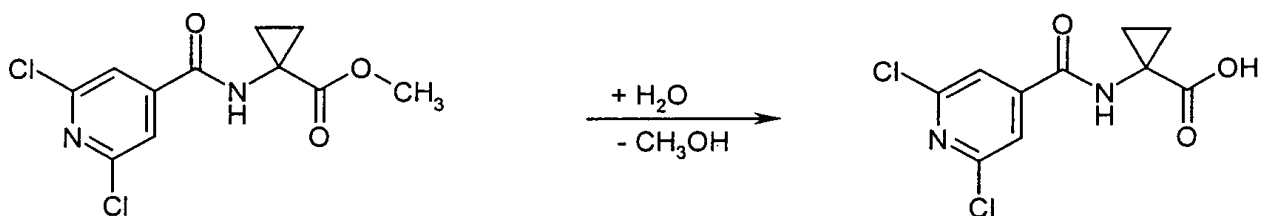


in welcher

G und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Wasser in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels umsetzt.

[0025] Verwendet man 1-[(2,6-Dichlor-isonicotinoyl)-amino]-cyclopropan-carbonsäuremethylester als Ausgangssubstanz, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



[0026] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangssubstanzen benötigten Heterocyclcarbonyl-amino-cyclopropan-carbonsäure-derivate sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel haben G und R¹ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt worden.

[0027] Bei den Heterocyclcarbonyl-amino-cyclopropan-carbonsäure-derivaten der Formel (Ia) handelt es sich um erfindungsgemäße Stoffe, die sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) herstellen lassen.

[0028] Als Basen kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) alle üblichen anorganischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetall-hydroxide, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid.

[0029] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) alle üblichen, mit Wasser mischbaren, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek.- oder tert.-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether.

[0030] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 80°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 50°C.

[0031] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man Heterocyclcarbonyl-amino-cyclopropan-carbonsäure-derivate der Formel (Ia) in Gegenwart einer äquivalenten Menge oder eines Überschusses an Base mit einem Überschuß an Wasser um. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

[0032] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel hat R vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

[0033] Die Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

[0034] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) alle üblichen inerten, organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonnitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone; wie Sulfolan.

[0035] Als Kondensationsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für Amidierungsreaktionen üblicherweise einsetzbaren Hilfsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodüimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldüimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ), bis-(2-Oxo-3-oxazolidinyl)phosphinsäurechlorid (BOP-Cl) oder Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff.

[0036] Als Hilfsmittel für die Kondensation kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) auch Säureakzeptoren, wie übliche anorganische oder organische Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, weiterhin Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyri-

- din, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- [0037] Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind 4-Dimethylamino-pyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.
- [0038] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -78°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -60°C und +25°C.
- [0039] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man auf 1 Mol an Acylamino-cyclopropan-carbonsäure der Formel (IV) im Allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Mol, vorzugsweise eine äquimolare Menge an Verbindung der Formel (V) ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.
- [0040] Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) arbeitet man im Allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter vermindertem oder erhöhten Druck, zum Beispiel zwischen 0,1 und 10 bar zu arbeiten.
- [0041] Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.
- [0042] Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.
- [0043] Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.
- [0044] Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
- Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.
- [0045] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.
- [0046] Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass

die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

[0047] Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

[0048] 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.

[0049] Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, einsetzen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

[0050] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

[0051] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

[0052] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

[0053] Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

[0054] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

[0055] Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

[0056] 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.

[0057] Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

[0058] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0059] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0060] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0061] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

[0062] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

[0063] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

[0064] Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Nat-

rium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovalledione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfo-carb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Mycloczolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxyfen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine Tebuconazol, Teclotalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thio-phanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazo-oxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-8801, α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (SRS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim, 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion, 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion, 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol, 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol, 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol, 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat, 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid, 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid, 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol, 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol, 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrro-lo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril, 2-Aminobutan, 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril, 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid, 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid, 2-Phenylphenol(OPP), 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion, 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid, 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril, 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin, 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid, 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on, 8-Hydroxychinolinsulfat, 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,

bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 Kaliumhydrogencarbonat,
 Methantetrathiol-Natriumsalz,
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropancarboxamid,
 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

[0065] Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilonin, Furan-carbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

[0066] Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,
 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diufenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenprothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycytrinate, Flucycloxuron, Flucytrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,
 Granuloseviren
 Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,
 Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isufenphos, Isoxathion, Ivermectin,
 Kernpolyederviren
 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
 Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbectin, Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypermethrin, Thiaclopid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocylthrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanlyden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbammat

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-Benzol

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)pyridazinon

4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon *Bacillus thuringiensis* strain EG-2348

Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbammat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-Benzol

[0067] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

[0068] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen *Candida*-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

[0069] Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

[0070] Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen lie-

gen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha.

[0071] Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

[0072] 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 (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

[0073] 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.

[0074] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

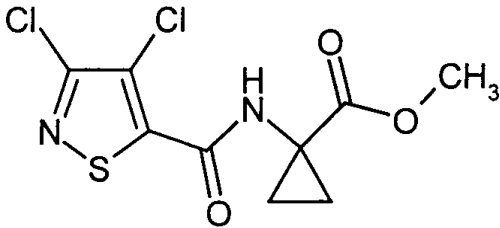
[0075] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD© (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Knockout© (z.B. Mais), StarLink© (z.B. Mais), Bollgard© (Baumwolle), Nuconon© (Baumwolle) und NewLeaf© (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link© (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI© (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield© vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0076] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

[0077] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

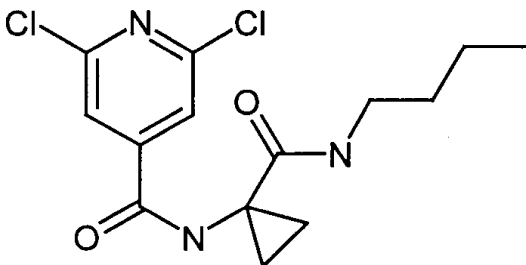


Verfahren (a)

[0078] Zu einer Mischung von 11,9 g (78,5 mmol) 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäuremethylester und 19,9 g Triethylamin in 120 ml Tetrahydrofuran gibt man eine Lösung von 17 g (78,5 mmol) 3,4-Dichlor-5-isothiazolcarbonylchlorid in 160 ml Tetrahydrofuran und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird in 1,5 l Wasser gegossen und dreimal mit jeweils 300 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 17,6 g (72 % der Theorie) 1-[(3,4-Dichlor-5-isothiazolyl)carbonyl]amino]cyclopropanecarbonsäuremethylester.

HPLC: logP = 2,03

Beispiel 2



Verfahren (b)

[0079] Zu einer Mischung von 0,2 g (0,73 mmol) 1-[(2,6-Dichloroisonicotinoyl)amino]cyclopropanecarbonsäure in 5 ml Dichlormethan gibt man unter Argon 0,1 g (1,45 mmol) n-Butylamin, 0,19 g Düsopropylethylamin und 0,204 g bis-(2-Oxo-3-oxazolidinyl)phosphinsäurechlorid und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird in 50 ml Wasser gegossen und dreimal mit jeweils 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester (3:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 0,05 g (21 % der Theorie) 1-[(2,6-Dichloroisonicotinoyl)amino]cyclopropanecarbonsäuren-butylamid.

¹H-NMR(DMSO): δ = 0,87 (t, 3H), 1,32 (m, 8H), 7,05(t, 1H), 7,92 (s, 2H), 9,22 (s, 1H) ppm.

[0080] Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

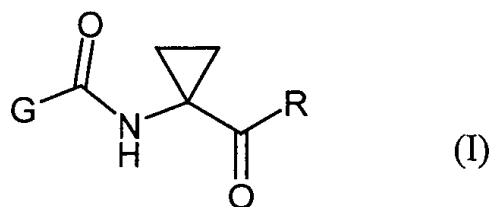


Tabelle 1

Bsp.Nr.	G	R	logP
3		-O-C ₂ H ₅	2,4
4		-O-CH ₃	1,87
5		-O-CH ₃	2,45

Tabelle 1 (Fortsetzung)

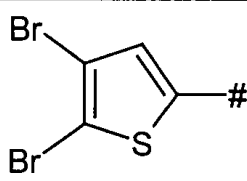
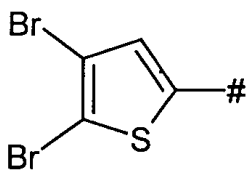
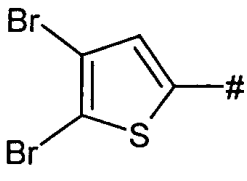
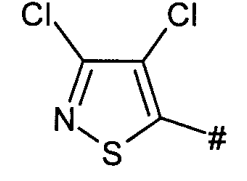
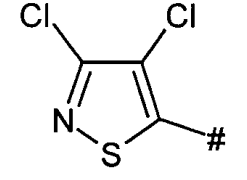
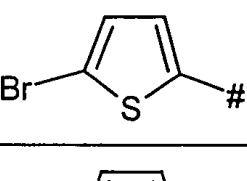
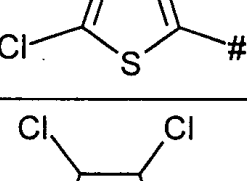
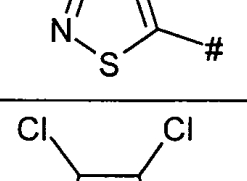
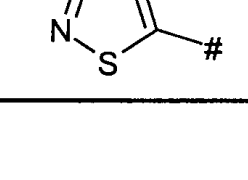
Bsp.Nr.	G	R	logP
6		n-Propoxy	3,15
7		Cyclobutoxy	3,27
8		-O-CH ₂ -C≡C- CH ₃	3,00
9		n-Propoxy	2,79
10		Propargyloxy	2,36
11		-O-CH ₃	1,83
12		-O-CH ₃	1,78
13		-O-CH ₂ -C≡C- CH ₃	2,68
14		Allyloxy	2,63

Tabelle 1 (Fortsetzung)

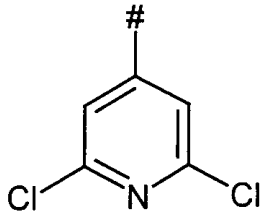
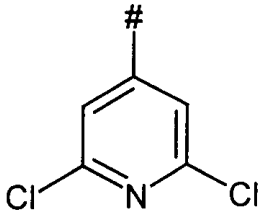
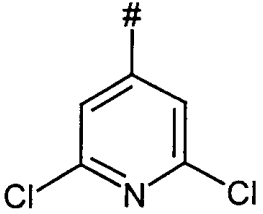
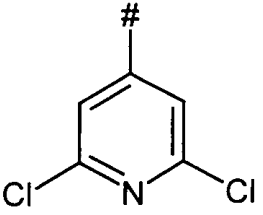
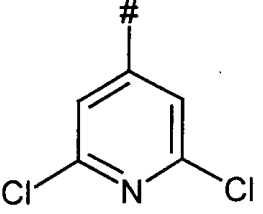
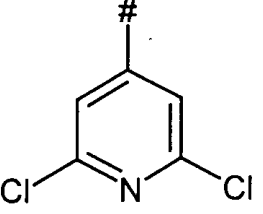
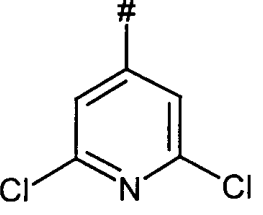
Bsp.Nr.	G	R	logP
15	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	-O-C ₂ H ₅	2,21
16	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	n-Propoxy	2,61
17	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	n-Butoxy	3,00
18	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	2-Butoxy	2,94
19	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	Propargyloxy	2,21
20	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	Allyloxy	2,44
21	 <p>Chemical structure of 3,5-dichloro-4-#pyridine, where # represents a substituent group.</p>	Cyclobutoxy	2,74

Tabelle 1 (Fortsetzung)


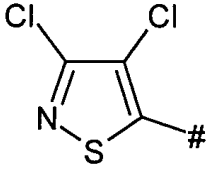
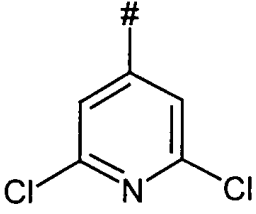
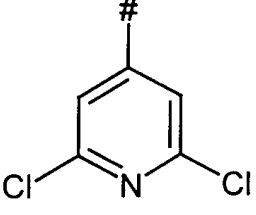
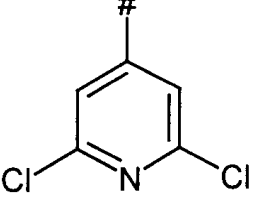
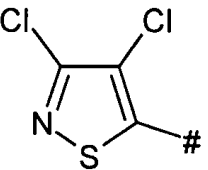
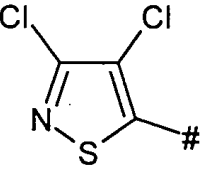
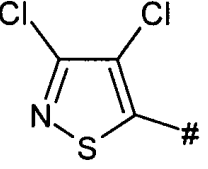
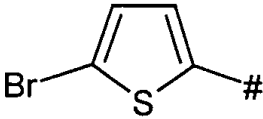
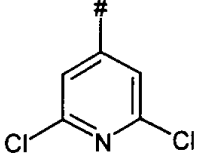

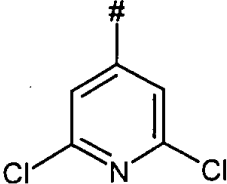
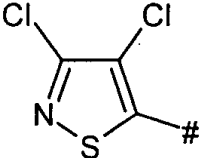
Bsp.Nr.	G	R	logP
22		$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2,99
23		Cyclobutoxy	2,96
24		i-Butoxy	2,95
25		$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2,51
26		$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2,78
27		i-Butoxy	3,22
28		2-Butoxy	3,23
29		n-Butoxy	3,24

Tabelle 1 (Fortsetzung)

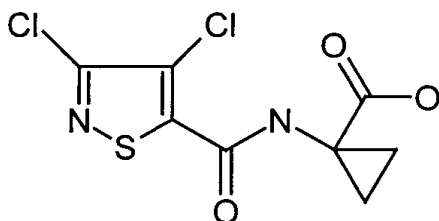
Bsp.Nr.	G	R	logP
30		-i-Propoxy	
31		-NH-CH ₃	1,34
32		-i-Propoxy	2,77
33		-i-Propoxy	2,56
34		n-Butylamino	2,33

[0081] Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wäßrige Phosphorsäure)

[0082] # steht für die Anknüpfungsstelle

Herstellung von Vorprodukten der Formel (IV)

Beispiel 35



Verfahren (c)

[0083] Zu einer Lösung von 11,5 g (39,0 mmol) 1-[(3,4-Dichlor-5-isothiazolyl)carbonyl]amino)cyclopropan-carbonsäuremethylester in 250 ml Isopropanol gibt man 150 ml 1N Natronlauge und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird in 1,5 l Wasser gegossen und mit 1N Salzsäure angesäuert bis ein pH-Wert zwischen 3 und 4 erreicht ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 300 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 7,23 g (59 % der Theorie) 1-[(3,4-Dichlor-5-isothiazolyl)carbonyl]amino)cyclopropan-carbonsäure.

HPLC: logP = 1,57

[0084] Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der nachstehenden Tabelle 2 genannten Verbindungen der Formel (IV) erhalten.

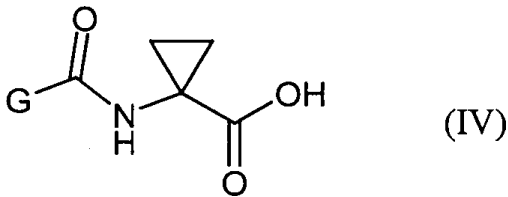


Tabelle 2

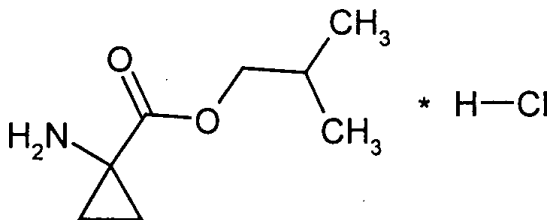
Bsp.Nr.	G	logP
36		
37		1,43
38		1,48

[0085] Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wäßrige Phosphorsäure)

[0086] # steht für die Anknüpfungsstelle

Herstellung eines Vorproduktes der Formel (II)

Beispiel 39



[0087] In 50 ml auf -10°C gekühltes Isopropanol werden 21,2 ml Thionylchlorid unter Rühren langsam eingetropft. Anschließend werden 5 g 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure bei -10°C portionsweise zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung 40 Stunden auf 40°C erwärmt. Man kühlt dann ab auf Raumtemperatur, gibt erneut 10,6 ml Thionylchlorid hinzu und rührt 7 Tage bei 40°C . Es wird wiederum auf Raumtemperatur abgekühlt, erneut mit 10,6 ml Thionylchlorid versetzt und noch einmal 7 Tage lang bei 40°C gerührt. Man destilliert unter vermindertem Druck einen Teil der flüchtigen Bestandteile ab und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, mit Diisopropylether gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,48 g (98 % der Theorie) 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäureisopropylester in Form des Hydrochlorids.

[0088] $^1\text{H-NMR(DMSO)}$: $\delta = 1,41$ (d, 6H), $1,90$ (m, 1H), $7,05$ (t, 1H), $3,92$ (d, 2H), $8,78$ (s, 2H) ppm.

Verwendungsbeispiele

Beispiel A

Erysiphe-Test (Gerste) / Resistenzinduktion

[0089] Lösungsmittel: 50 Gew.-Teile N,N-Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gew.-Teil Alkylarylpolyglykolether

[0090] 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.

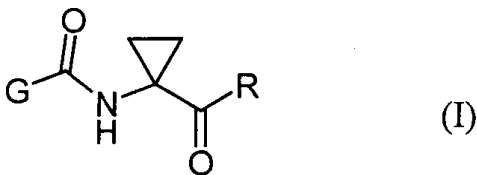
[0091] Zur Prüfung auf resistenzinduzierende Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 5 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit Sporen von Erysiphe graminis f. sp. hordei bestäubt. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Mehltaupusteln zu begünstigen.

[0092] 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.

[0093] In diesem Test zeigen die in den Beispielen 4, 10, 13, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 29, 35 und 37 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 375 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 90 %.

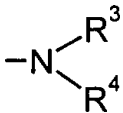
Patentansprüche

1. Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropancarbonsäure-derivate der Formel



in welcher

G für halogensubstituiertes fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl steht und
R für eine Gruppe -O-R¹, -NH-R² oder oder

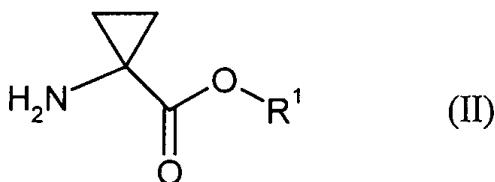


steht oder für einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten N-Heterocycl-Rest steht, der über Stickstoff mit der Carbonylgruppe verbunden ist;

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl stehen,

2. Verfahren zur Herstellung von Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropancarbonsäure-derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Aminocyclopropancarbonsäureester der Formel



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
bzw. deren Hydrohalogenide oder Hydrogensulfate

mit Säurehalogeniden der Formel



in welcher

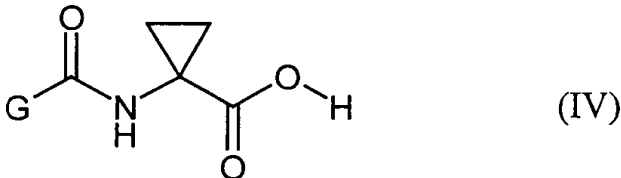
X für Halogen steht und

G die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

b) Acylaminocyclopropan-carbonsäuren der Formel



in welcher

G die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel

R-H

(V)

in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Kondensationsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

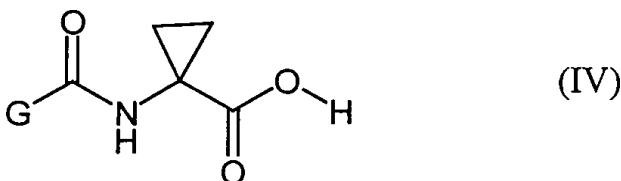
3. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropan-carbonsäure-derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

4. Verwendung von Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropan-carbonsäure-derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

5. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropan-carbonsäure-derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

6. Verfahren zur Herstellung von mikrobiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropan-carbonsäurederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

7. Acylaminocyclopropan-carbonsäuren der Formel

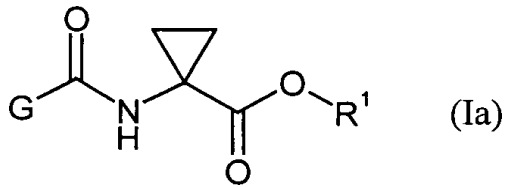


in welcher

G für halogensubstituiertes, fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl steht.

8. Verfahren zur Herstellung von Acylaminocyclopropan-carbonsäuren der Formel (IV) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

c) Heterocyclcarbonyl-aminocyclopropan-carbonsäure-derivate der Formel



in welcher

G für halogensubstituiertes, fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl steht und

R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Arakyl steht,

mit Wasser in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Verdünnungsmittels umgesetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen