



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-128686

54. TÍTULO

TRIAZOLOPIRIMIDINAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

Monheim, República Federal de Alemania.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén.

22. BOGOTÁ, D. C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05120606 00000000

Folios: 127

Fecha (AMD): 2005-12-21 17:37:07

Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

24-01-06

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

 Nombre: **BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de Alemania.

 Dirección: Alfred-Nobel-Str. 50
Monheim 40789
República Federal de Alemania

 Domicilio: Monheim
República Federal de Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

 Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

 Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

 1. **Olaf GEBAUER**
Jesuitengasse 111,
Köln 50737
República Federal de Alemania

 3. **Jörg Nico GREUL**
Am Sandberg 30 a,
Leichlingen 42799
República Federal de Alemania

 5. **Oliver GUTH**
Lohrstr. 72c
Leverkusen-51371
República Federal de Alemania

 7. **Hans-Ludwig ELBE**
Dasnöckel 59,
Wuppertal 42329
República Federal de Alemania

 9. **Ronald EBBERT**
Nikolaus-Kopernikus-Str. 13,
Monheim 40789
República Federal de Alemania

 11. **Karl-Heinz KUCK**
Pastor-Löh-Str. 30a,
Langenfeld 40764
República Federal de Alemania

 2. **Ulrich HEINEMANN**
Am Sonnenhang 1,
Leichlingen 42799
República Federal de Alemania

 4. **Stefan HERRMANN**
Vimeburgstr. 4a,
Langenfeld 40764
República Federal de Alemania

 6. **Herbert GAYER**
Sandstr. 66,
Monheim 40789
República Federal de Alemania

 8. **Stefan HILLEBRAND**
Lothringer Str. 22,
Neuss 41462
República Federal de Alemania

 10. **Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN**
Oberer Markweg 85,
Neuwied 56566
República Federal de Alemania

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/006368

 Fecha: 14 de Junio 2004

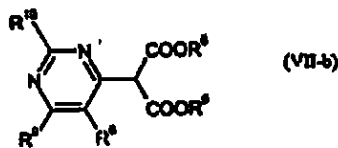
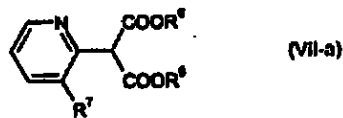
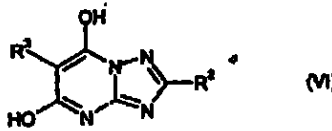
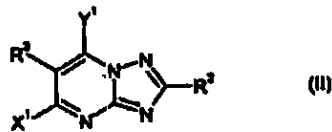
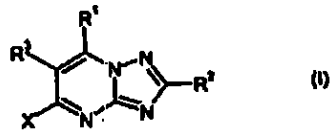
 Publicación Internacional No. WO 2004/112480 A2

 Fecha: 29 de Diciembre 2004

6 Título (54) <u>TRIAZOLOPIRIMIDINAS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>A01N 43/90</u>			
8 Prioridad SI☒ NO☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	<u>DE</u>	<u>24 de Junio 2003</u>	<u>103 28 171.1</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>05-94,221</u> Fecha: <u>12 de Diciembre 2005</u>			
10 Anexos: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.oo. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica. ☒ Poderes, si fuere el caso. ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. ☐ Declaraciones. ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos) ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos) ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA. ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA. ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso. ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas. ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico. ☒ Arte final 12x12 ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud. ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS			

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

FCC

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2004/112480 A2**

Descripción:

Páginas 50 en el idioma original

Páginas 59 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**
3. ☒ **Extracto de publicación.**



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domiciliado (s) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons.

Administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los
malés de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes
tos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y
seños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas,
defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales,
enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de
origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio,
cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos;
b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor,
oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial,
nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la
protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles,
penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con
estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos
promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan
sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del
proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de
agentes oficiosos.

with or without jurisdiction, specially those administrative,
administrative contentious and judicial, as well as before
Arbitration Court, in all matters concerning the following: a)
Obtainment of patents, utility models and industrial designs;
the registration of trademarks, collective, defensive and service
marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain
names, vegetal varieties and denominations of origin; its
renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary
cancellation; and the registration of licenses of use of the above
rights; b) Actions of unfair competition, protection to the
consumer, oppositions or observations, administrative or Court
cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the
action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and
in general the civil, penal, and administrative suits relating to
those rights; actions and suits instituted by me (us) or against
me (us). And that in all the above matters they may substitute
this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts
of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done
by representatives without a power of attorney.

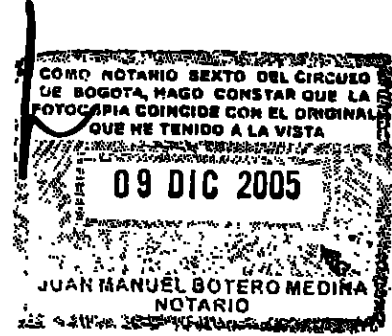
Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Leverkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Bayer CropScience AG

Handwritten signatures: Axel Bader and Ralf-Rüdiger Jesse



ATENCION NOTARIAL (SOCIEDAD)

ascribo Notario Certifica: Que la firma que antecede de Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo Secretarias
de la compañía Bayer CropScience AG
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de Alemania
que la dirección de dicha compañía es Alfred Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse is authentic, that the signatory currently acts in the position of secretaries of the company Bayer CropScience AG a company currently existing and organized under the laws of Germany that the address is Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Germany and that the signatory has the power to grant this document.

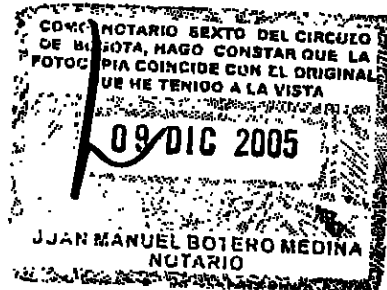
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



8

URNr. 242/2003

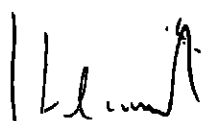
Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

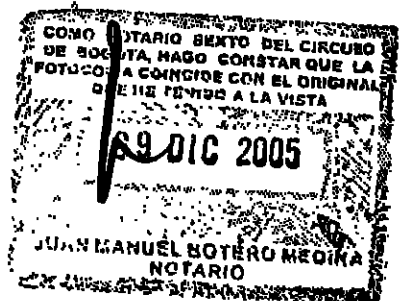
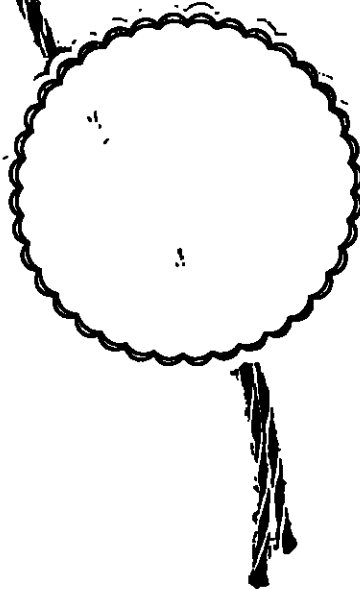
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich bescheinige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



Meinen Credit...
200...

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Notar _____

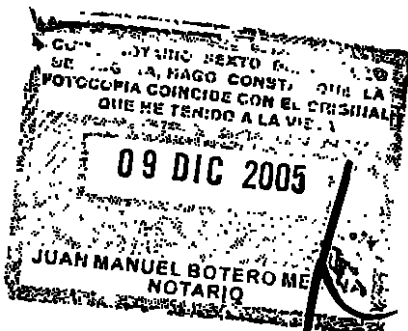
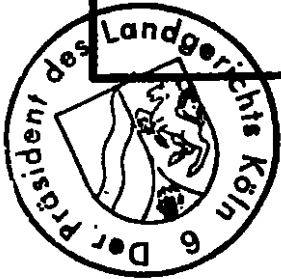
4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (der) Notars Dirk Heiderhoff
in Leverkusen

5. in Köln Bestätigt 17. FEB. 2003
6. am _____

7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482103

9. Stempel/Siegel: 10. Unterschrift: L. Caliebe



Kostenberechnung

	10,-
	10,-
Geb 100	Eur 13,-
	528
Z. H. EUR	<u>68,08</u>

Frank Heiderhoff, Notar

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

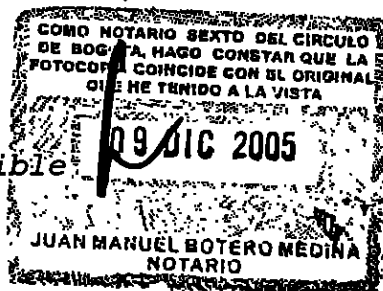
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003
en Leverkusen
por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Jo

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

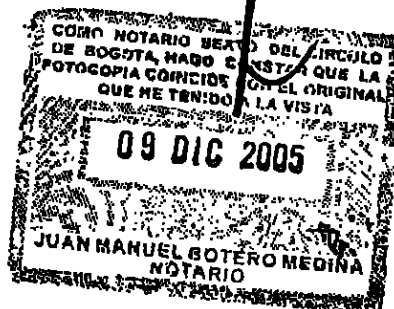
Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 8 de febrero de 2003 bajo el número 482/03.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

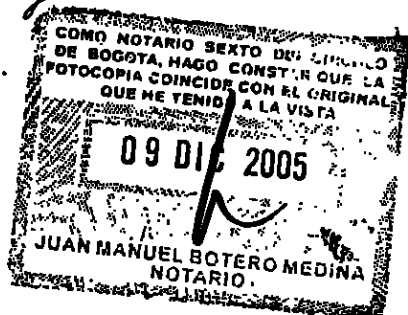
2003 MAR 18 P 12:24

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208992

DT JORDA
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIORES FIRMA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

SANTA FE DE BOGOTÁ, 18 MAR 2003 ES(SON) AUTENTICA(S)



11

TRADUCCION OFICIAL No. 945C

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

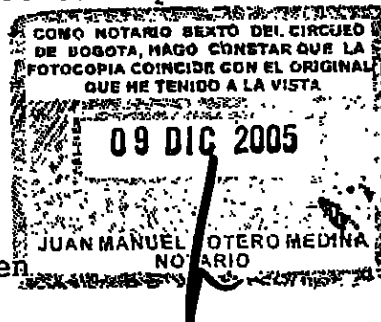
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificación de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCCION OFICIAL
[Signature]
Resolución No. 599 del Ministerio de Justicia



Protocolo notarial 242/2003

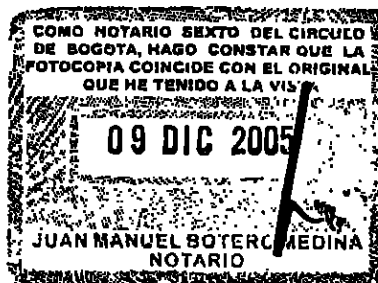
Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368, Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los mencionados señores están facultados, en su calidad de apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003
(Hilo y oblea notarial)
Fdo.: firma ilegible, Notario



Costas

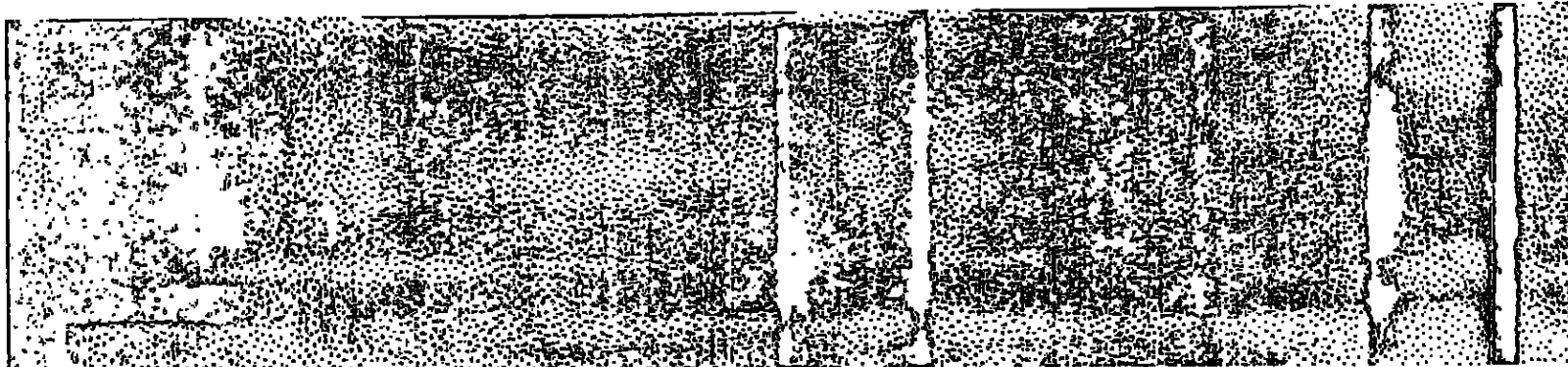
Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-

LUZ ABRAHAMA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
[Signature]
Resolución No. 595 de Justicia



Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	EUROS 5,28
Total	EUROS 38,28
Fdo.: Heiderhoff, notario	

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario

Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

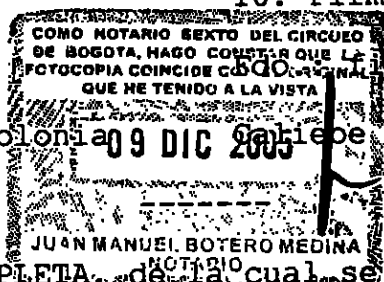
8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

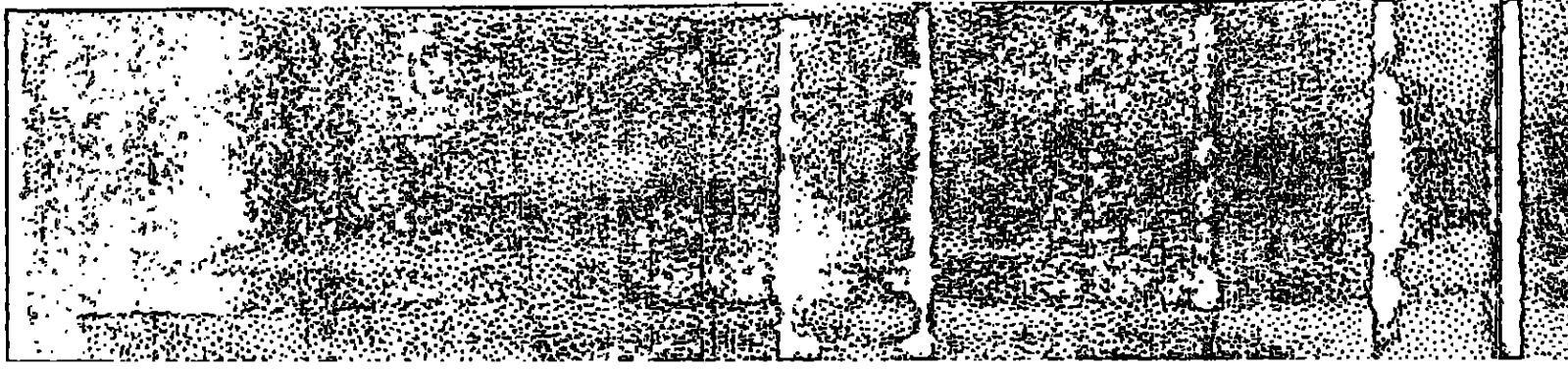
Tribunal Regional de Colonia



ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
[Signature]
Resolución No.599 Minjusticia



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993

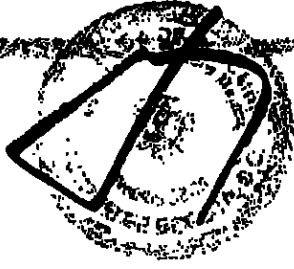
2003 MAR 18 P 12:24
JEFES DELEGACIONES
BOGOTA D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 12:24

JEFES DELEGACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LOS ANTERIORES (ES) FIRMA(S) PUESTA(S) SON IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) ES(SON) AUTENTICAS(S) SANTAFE DE BOGOTA 18 MAR 2003



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA 09 DIC 2005 JUAN MANUEL ROTERO MEDINA NOTARIO

(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
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/112480 A2 not Sk

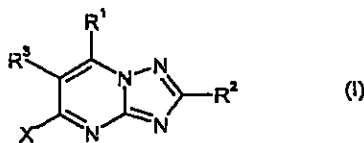
(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90, C07D 487/04, 213/61, 213/55
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006368
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juni 2004 (14.06.2004)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 103 28 171.1 24. Juni 2003 (24.06.2003) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEBAUER, Olaf [DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, 42799 Leichlingen (DE). GREUL, Jörg, Nico [DE/DE]; Am Sandberg 30a, 42799 Leichlingen (DE). HERRMANN, Stefan [DE/DE]; Virneburgstr. 4a, 40764 Langenfeld (DE). GUTH, Oliver [DE/DE]; Lohrstr. 72c, 51371 Leverkusen (DE). GAYER, Herbert [AT/DE]; Sandstr. 66, 40789 Monheim (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). HILLEBRAND, Stefan [DE/DE]; Lothringer Str. 22, 41462 Neuss (DE). EBBERT, Ronald [DE/DE]; Nikolaus-Kopernikus-Str. 13, 40789 Monheim (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566

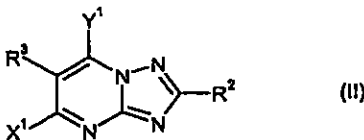
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRIAZOLOPYRIMIDINES

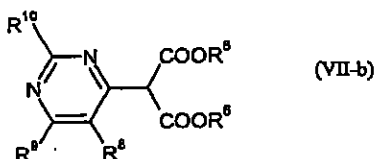
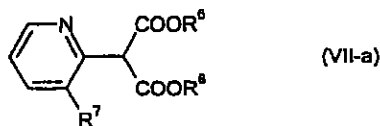
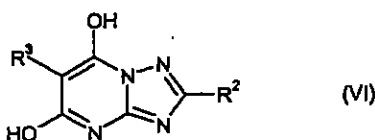
(54) Bezeichnung: TRIAZOLOPYRIMIDINE



(57) Abstract: The invention relates to novel triazolopyrimidines of formula (I), in which R¹, R², R³ and X are defined as cited in the description, to a method for producing said substances and to their use for controlling undesirable micro-organisms. The invention also relates to novel intermediate products of the formulae (II), (VI), (VII-a) and (VII-b), in addition to methods for producing said substances.



(57) Zusammenfassung: Neue Triazolopyrimidine der Formel (I), in welcher R¹, R², R³ und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Neue Zwischenprodukte der Formeln (II), (VI), (VII-a) und (VII-b) sowie Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe.



BCS 03 3028

WO 2004/112480 A2



Neuwied (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764 Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents and Licensing, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

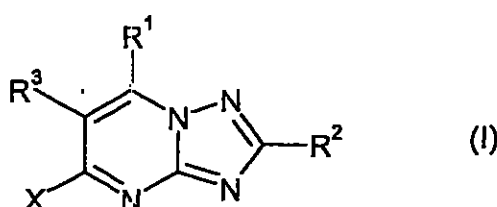
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Triazolopyrimidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolopyrimidine, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Die Erfindung betrifft außerdem neue Zwischenprodukte sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Triazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 99-41 255, WO 02-02 563, JP-A 2002-308 878, WO 03-04 465 und WO 03-08 417). Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Triazolopyrimidine der Formel



10

in welcher

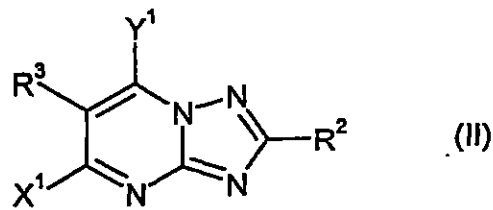
- R¹ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,
- 15 R² für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- R³ für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und
- X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht,
- 20

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich Triazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

- 25 (a) Dihalogentriazolopyrimidine der Formel

- 2 -



in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

X^1 für Halogen steht und

5 Y^1 für Halogen steht,

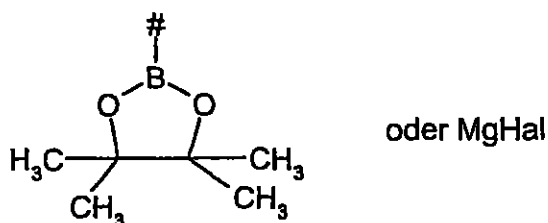
mit Metallverbindungen der Formel



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

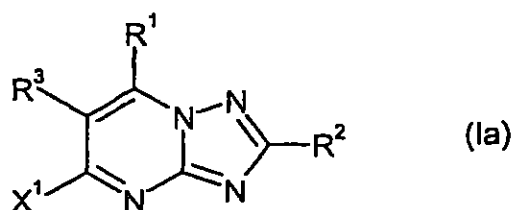
10 Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines
 15 Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und gegebenenfalls
 die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und X^1 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

10 Me^1 für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

β) mit Grignard-Verbindungen der Formel



15 in welcher

R^5 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

Hal^1 für Chlor oder Brom steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass sich die Triazolopyrimidine der Formel (I) sehr gut zur
20 Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke fungizide Wirksamkeit und lassen sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwenden.

Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine der Formel (I) eine
wesentlich bessere mikrobizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten
25 Stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, wie R- und S-Isomeren oder Atropisomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen.

- 5 Sowohl die reinen Stereoisomeren als auch beliebige Gemische dieser Isomeren sind Gegenstand dieser Erfindung, auch wenn hier im allgemeinen nur von den Verbindungen der Formel (I) die Rede ist.

- Je nach Art der oben definierten Substituenten weisen die Verbindungen der Formel (I) saure oder basische Eigenschaften auf und können Salze bilden. Tragen die Verbindungen der Formel (I)
- 10 Hydroxy, Carboxy oder andere, saure Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Basen zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere die von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, weiterhin Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit (C₁-C₄)-Alkylresten sowie Mono-, Di- und Trialkanolamine von (C₁-C₄)-Alkanolen.
- 15 Tragen die Verbindungen der Formel (I) Amino, Alkylamino oder andere, basische Eigenschaften induzierende Gruppen, so können diese Verbindungen mit Säuren zu Salzen umgesetzt werden. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salz, Schwefel- und Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure oder Oxalsäure, und saure Salze, wie NaHSO₄ und KHSO₄. Die so erhältlichen Salze weisen ebenfalls fungizide und mikrobizide Eigenschaften auf.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch die aus Verbindungen der Formel (I) durch Umsetzung mit basischen bzw. sauren Verbindungen gebildeten salzartigen Derivate sowie die nach üblichen Oxygenisierungsmethoden herstellbaren N-Oxide.

- Heterocyclyl steht im vorliegenden Fall für gesättigte oder ungesättigte aromatische oder nicht-aromatische, ringförmige Verbindungen mit 3 bis 8 Ringgliedern, in denen mindestens ein Ring-
- 25 glied ein Heteroatom ist, also ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom darstellt. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, so können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, so stehen diese nicht direkt benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein
- 30 polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme.

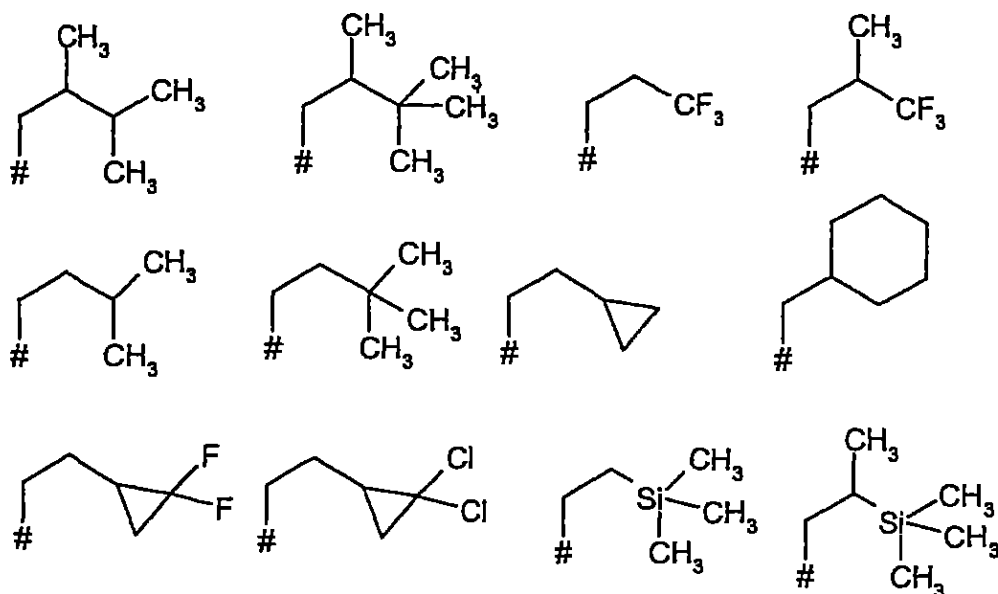
Die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

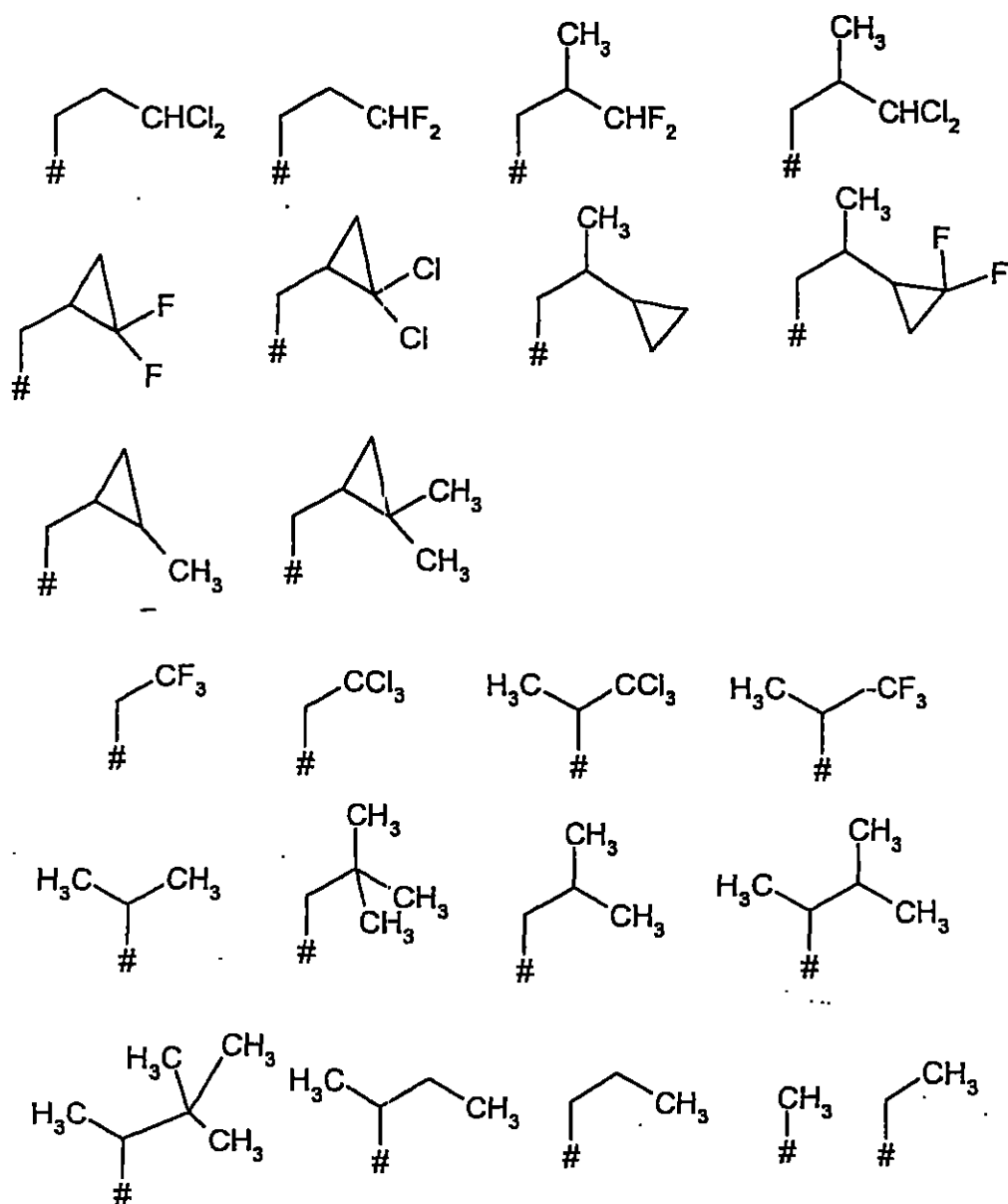
- 17
- 5 R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 10 R¹ für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 15 R¹ für Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 20 R¹ für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 25 R¹ für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 30 R¹ für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,

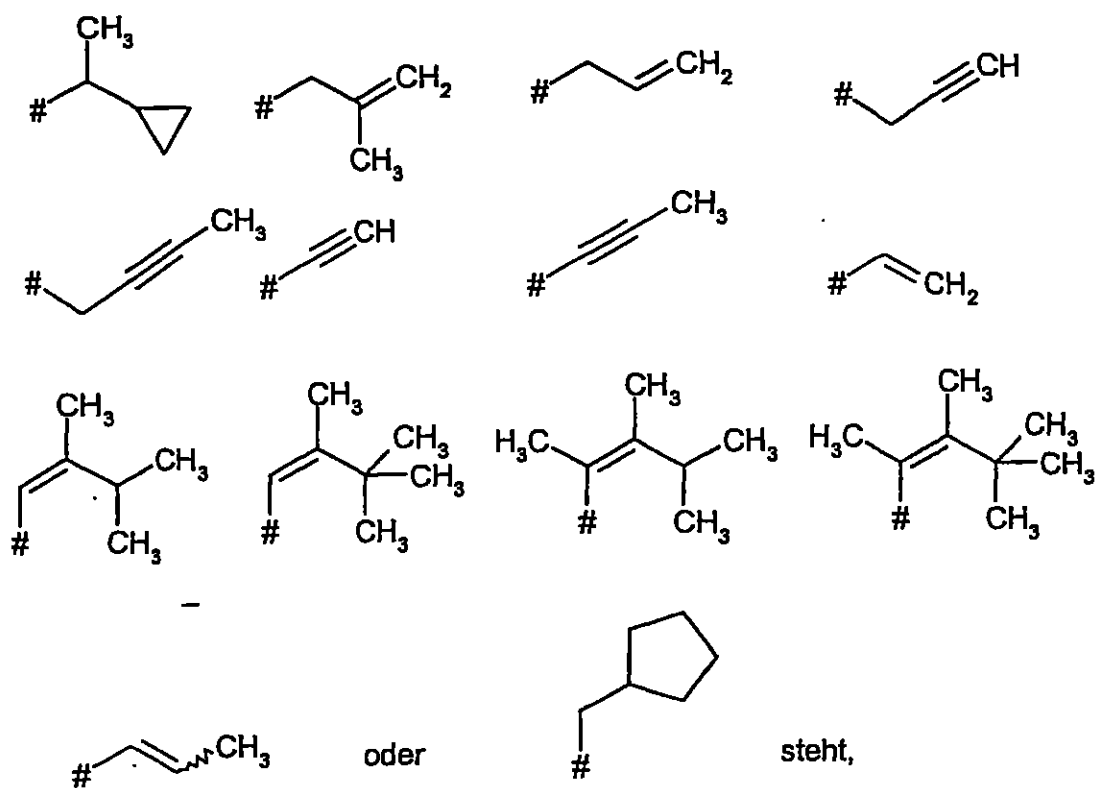
- R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R³ für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro
- Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,
- Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,
- und
- X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Triazolopyrimidine der Formel (I), in denen

R¹ für einen Rest der Formel

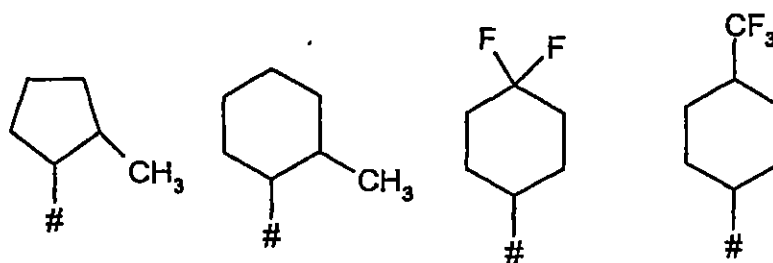
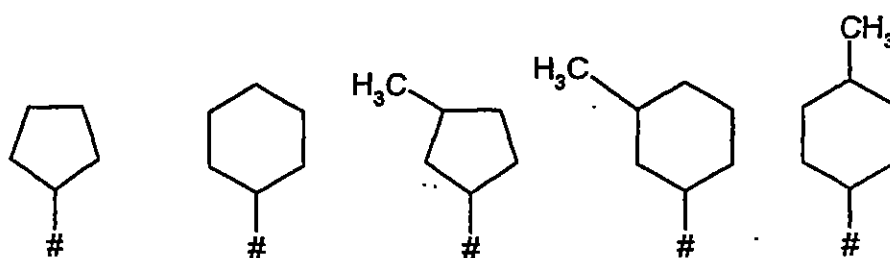




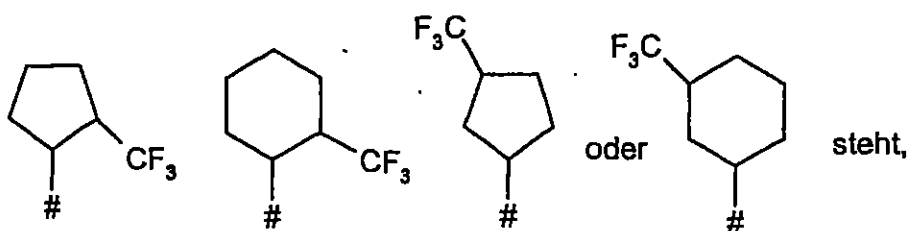


oder

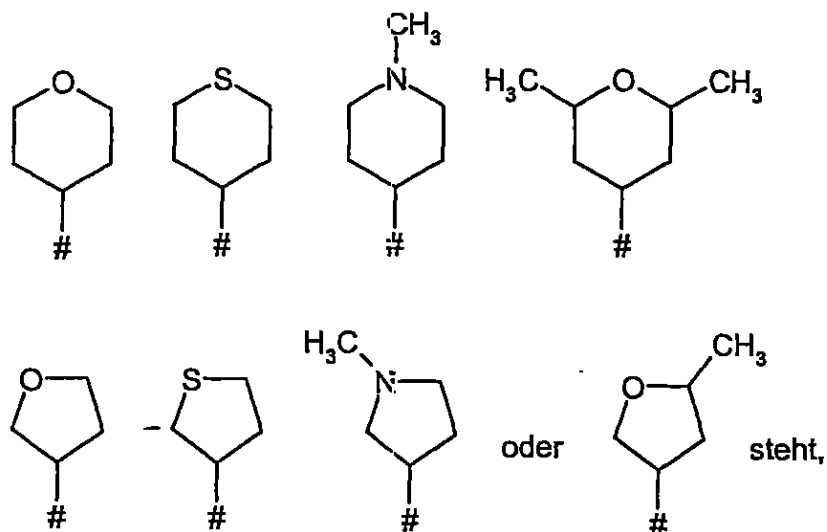
R^1 für einen Rest der Formel



5



oder

R¹ für einen Rest der Formel

5 wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,

10 R³ für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

15 R³ für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

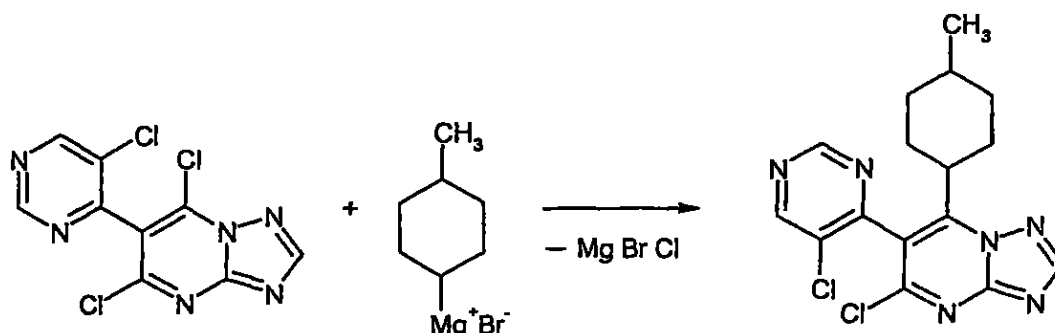
20 R³ für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder

R³ für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoxyiminomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und

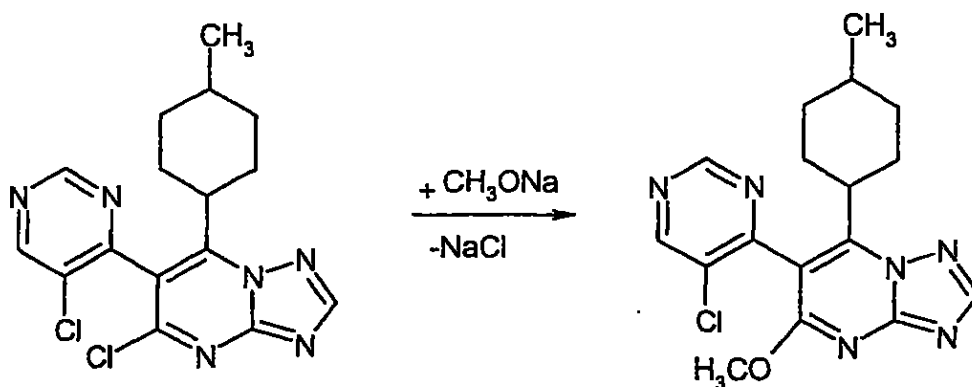
5 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.

Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können einzelne Definitionen entfallen.

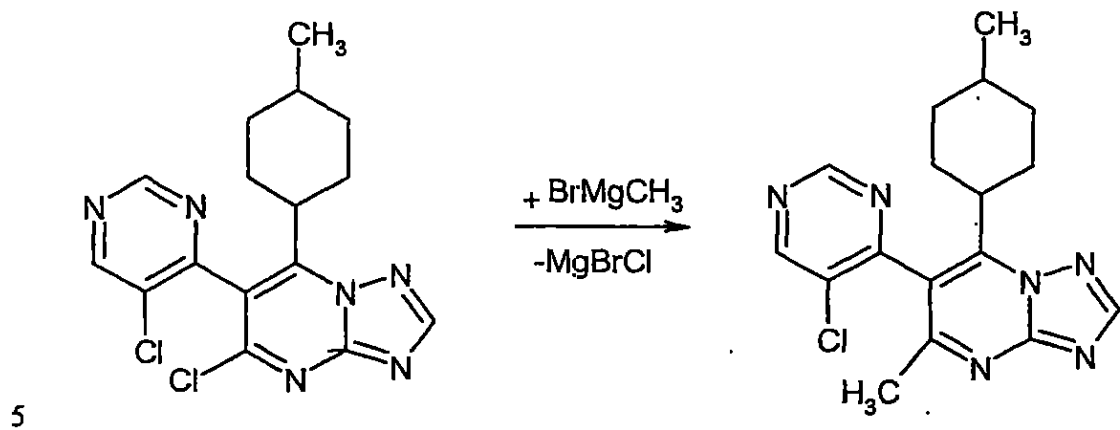
Verwendet man 5,7-Dichlor-6-(5-chlorpyrimidin-4-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 4-Methylcyclohexyl-magnesiumbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf der ersten Stufe des
10 erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Natriummethylat als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante α durch
15 das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Methylmagnesium-bromid als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach der Variante β durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Dihalogentriazolopyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^2 und R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt werden. X^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

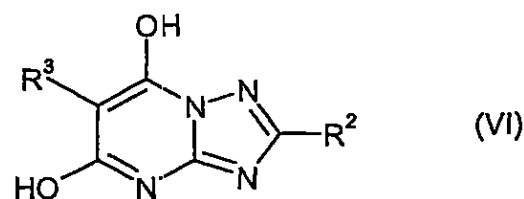
10

Y^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Die Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel (II) sind neu. Auch diese Stoffe eignen sich zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Die Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

15 (b) Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel

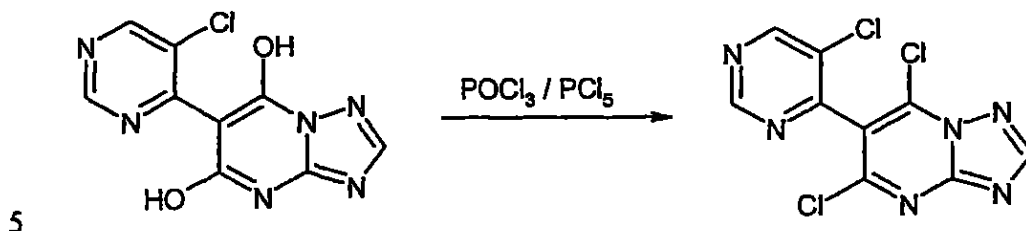


in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

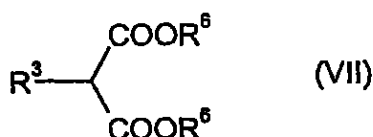
Verwendet man 6-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin-5,7-diol als Ausgangsstoff und Phosphoroxychlorid im Gemisch mit Phosphorpentachlorid als Halogenierungsmittel, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-triazolopyrimidine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^2 und R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bevorzugt genannt wurden.

- 10 Auch die Dihydroxy-triazolopyrimidine der Formel (VI) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man

(c) Heterocyclimalonester der Formel

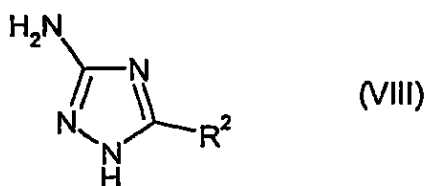


in welcher

- 15 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

mit Aminotriazolen der Formel

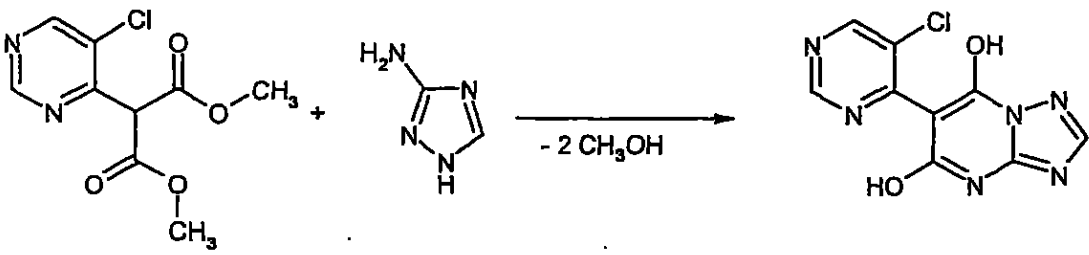


in welcher

- 20 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

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

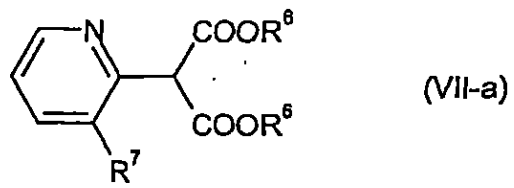
Verwendet man 2-(5-Chlorpyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3-Aminotriazol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Heterocyclymalonester sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R^3 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden. R^6 steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Die Heterocyclymalonester der Formel (VII) sind teilweise bekannt (vgl. DE 38 20 538-A, WO 01-11 965 und WO 99-32 464).

Neu sind Pyridylmalonester der Formel

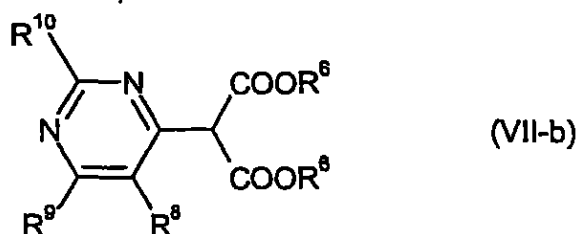


in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^7 für Halogen oder Halogenalkyl steht.

Neu sind auch Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

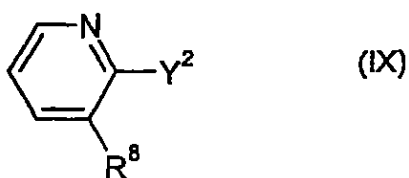
R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

R^8 für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

- 5 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

Die Pyridylmalonester der Formel (VII-a) lassen sich herstellen, indem man

(d) Halogenpyridine der Formel

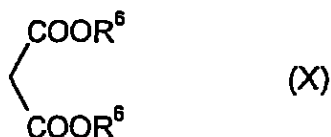


10 in welcher

R^7 die oben angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

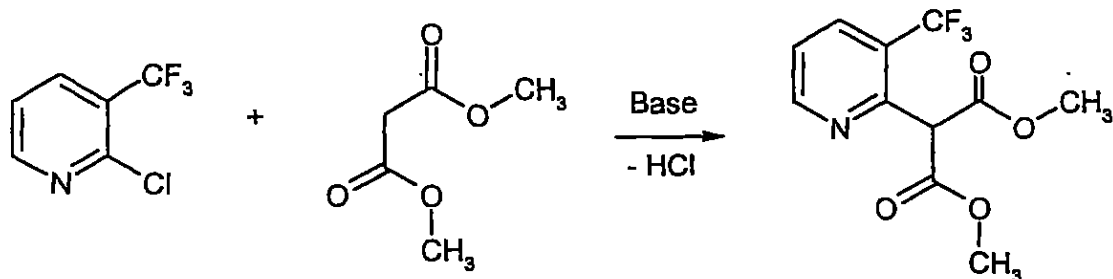


15 in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

Verwendet man 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



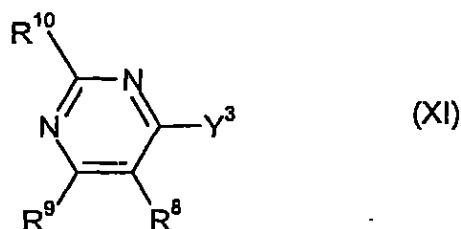
- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyridine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^7 vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. Y^2 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die Halogenpyridine der Formel (IX) sind bekannte Syntheschemikalien.

- 10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester der Formel (X) sind ebenfalls bekannte Syntheschemikalien.

Die Pyrimidylmalonester der Formel (VII-b) lassen sich herstellen, indem man

- (e) Halogenpyrimidine der Formel

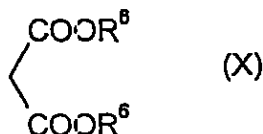


in welcher

- 15 R^8 , R^9 und R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y^3 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

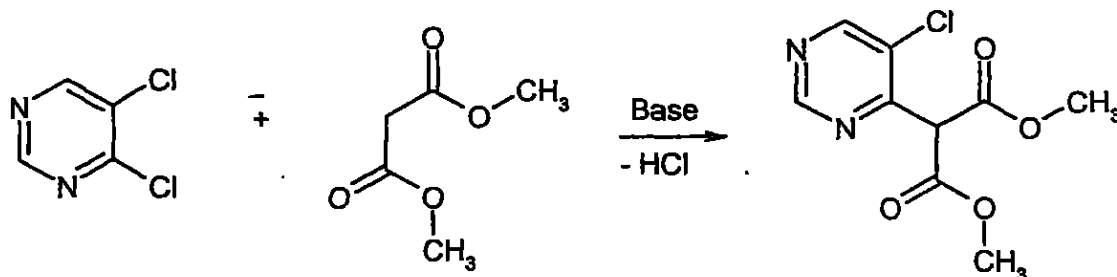


in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

- 5 Verwendet man 4,5-Dichlorpyrimidin und Malonsäuredimethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁸ vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. R⁹ und R¹⁰ stehen auch bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy. Y³ steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

- Die Halogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1955, 3478-3481).

- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Reaktionskomponenten benötigten Aminotriazole sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R² vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

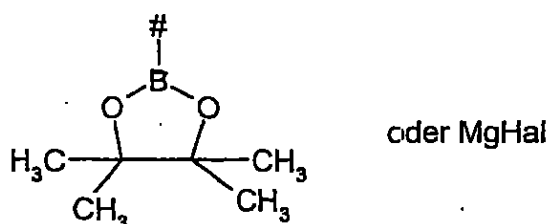
- Die Aminotriazole der Formel (VIII) sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vgl. DE-A 10 121 162).

- Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (b) alle für den Ersatz von Hydroxygruppen durch Halogen üblichen Komponenten in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der

Formel (II) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

Die genannten Halogenierungsmittel sind bekannt.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R¹ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diesen Rest als genannt wurden. Me steht auch vorzugsweise für Lithium, Dihydroxyboranyl, einen Rest der Formel



10 worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

Die Metallverbindungen der Formel (III) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Triazolopyrimidine sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel haben R¹, R² und R³ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. X¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) als Reaktionskomponenten benötigten Verbindungen sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht R⁴ vorzugsweise für Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Me¹ steht auch vorzugsweise für Natrium oder Kalium.

In der Formel (IV) steht R⁴ besonders bevorzugt für Cyano, Methoxy oder Methylthio. Me¹ steht auch besonders bevorzugt für Natrium oder Kalium.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt.

Die bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) als Reaktionskomponenten benötigten Grignard-Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^5 vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl. Hal^1 steht sowohl bevorzugt als auch besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

Die Grignard-Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, zweckmäßigerweise unmittelbar vor ihrer Verwendung für die weitere Synthese.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen inerten, organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate, -hydrogencarbonate oder Phosphate, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Cäsiumcarbonat oder Silberphosphat.

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Palladium-, Nickel-, Kupfer- oder Eisen-Salze bzw. -komplexe. Beispielfhaft genannt seien Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Eisen(III)acetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid.

Vorzugsweise verwendbar sind auch Palladium- oder Nickel-Komplexe, die in der Reaktionsmischung erzeugt werden, indem man ein Palladium- oder ein Nickelsalz und eine Substanz, die als Komplex-Ligand fungiert, getrennt in das Reaktionsgemisch gibt. Als Beispiele für Ligandbildner seien genannt:

24
Triethylphosphan, Tri-tert.-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(di-tert.-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris(o-tolyl)-phosphan, Natrium 3-(diphenylphosphino)benzol-sulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-
5 (diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen und Tris-(2,4-tert.-butylphenyl)-phosphit.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei
10 Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Dihalogen-triazolo-pyrimidin der Formel (II) im Allgemeinen 1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol an einer Metallverbindung der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

15 Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) kommen als Verdünnungsmittel alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydro-
20 furan, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

25 Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) können die Reaktionstemperaturen in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder mit einem Überschuss
30 an einer Verbindung der Formel (IV) um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) kommen als Verdünnungsmittel alle für Grignard-Reaktionen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 80°C , vorzugsweise zwischen 0°C und 60°C .

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante β) setzt man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder auch mit einem Überschuss an Grignard-Verbindung der Formel (V) um. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) alle für derartige Halogenierungen üblichen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol. Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst, z.B. Phosphoroxychlorid oder ein Gemisch von Halogenierungsmitteln fungieren.

Die Temperaturen können auch bei der Durchführung des Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C , vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C .

Bei der Durchführung des Verfahrens (b) setzt man Dihydroxy-triazolopyrimidin der Formel (VI) im Allgemeinen mit einem Überschuss an Halogenierungsmittel um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und tert.-Butanol.

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des Verfahrens (c) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Basen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Tributylamin oder Pyridin. Im Überschuss eingesetztes Amin kann auch als Verdünnungsmittel fungieren.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C , vorzugsweise zwischen 50°C und 180°C .

Bei der Durchführung des Verfahrens (c) setzt man Heterocyclymalonester der Formel (VII) und Aminotriazol der Formel (VIII) im Allgemeinen in äquivalenten Mengen um. Es ist aber auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 5 Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen, inerten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind 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-
10 Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen-
15 glykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder auch reines Wasser.

Als Kupfersalze kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils übliche Kupfersalze in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(I)bromid.

- 20 Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid,
25 Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat und außerdem AmmoniumVerbindungen wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan
30 (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können auch bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyridin der Formel (IX) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Halogenpyrimidin der Formel (XI) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 8 Mol an Malonester der Formel (X) ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten.

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

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie 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;

5 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);

10 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;

15 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;

20 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.

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

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

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

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten
15 notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Erysiphe-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und
20 Podosphaera-Arten, einsetzen.

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

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

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kultur-
30 pflanzen). 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 schützba-
ren oder nicht schützba-
ren Pflanzen-
sorten. 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
5 Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und
generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und
Samen.

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

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

15 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
20 von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Mate-
rialien 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 Wärmeübertragungs-
25 flüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien
bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen
genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere
Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen
30 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,
- 5 Penicillium, wie Penicillium glaucum,
- Polyporus, wie Polyporus versicolor,
- Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
- Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
- Trichoderma, wie Trichoderma viride,
- 10 Escherichia, wie Escherichia coli,
- Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
- Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

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

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln;
- 20 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlen-
- 25 wasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, 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 Flüssig-

keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumnerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiemittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

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

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

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

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat;

Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium;
Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;

- 5 Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl;
Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate;
Buthiobate; Butylamin;

- Calcium-polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid;
Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil;
10 Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil;
Cyprofuram;

- Dagger G; Debacarb; Dichlofluand; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran;
Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin;
Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon;
15 Dodine; Drazoxolon;

Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;

- Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid;
Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam;
Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole;
20 Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium;
Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecycloz;

Guazatine;

Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;

- Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole;
25 Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione;

Kasugamycin; Kresoxim-methyl;

Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Met-
conazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin;
Myclobutanil; Myclozolin;

- Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol;
- Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin;
- Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin;
- Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb;
- 5 Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin;
- Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;
- Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;
- Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;
- Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen;
- 10 Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid;
- Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph;
- Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;
- Uniconazole;
- Validamycin A; Vinclozolin;
- 15 Zineb; Ziram; Zoxamide;
- (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid;
- 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion;
- 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin;
- 20 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid;
- 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide;
- 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril;
- Actinovate;
- cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol;
- 25 Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat;

Monokaliumcarbonat;

N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid;

Natriumtetraathiocarbonat;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfer-
5 naphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

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

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

15 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin,
20 Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr,
25 Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer),
30 Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofof, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

- 5 Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos,

- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate,
10 Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-HCH, Gossypure, Grandlure, Granuloseviren,

- 15 Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

- 20 Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

- Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,
25

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

- Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, 5 Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, 10 Sulfuramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinhos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, 15 Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, 20 XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbammat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 25 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

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

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

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zur Unterdrückung des Wachstums von Tumorzellen in Menschen und Säugetieren. Dies basiert auf einer Wechselwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Tubulin und Mikrotubuli und durch Förderung der Mikrotubuli-Polymerisation.

Zu diesem Zweck kann man eine wirksame Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder pharmazeutisch verträglicher Salze davon verabreichen.

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

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

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten
5 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.

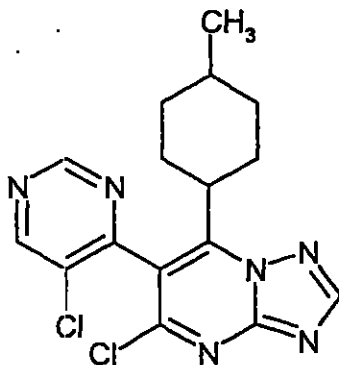
Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in
10 Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante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

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch
15 überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandsmengen 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
20 gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen)
25 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,
30 Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen

- bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als
- 5 Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen").
- 10 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
- 15 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),
- 20 StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen
- 25 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“).
- 30 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

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

HerstellungsbeispieleBeispiel 1Zubereitung von Grignard-Lösung:

- 5 Zur Herstellung einer Grignard-Lösung wird eine Lösung von 5,0 g (28,235 mmol) 4-Methyl-cyclohexylbromid in 25 ml Diethylether unter Argonatmosphäre zu einem Gemisch aus 0,686 g (28,235 mmol) Magnesiumspäne und 15 ml Diethylether bei Raumtemperatur hinzuge tropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen setzt die exotherme Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis sich die Magnesiumspäne vollständig gelöst haben. Man erhält auf diese Weise eine
- 10 0,7 molare Grignard-Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether, die in frisch hergestelltem Zustand für die weitere Synthese verwendet wird.

Verfahren (a)

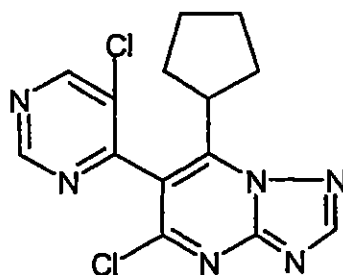
- Zu einer Lösung von 0,51 g (1,69 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 15 ml Tetrahydrofuran, 1,5 ml N-Methylpyrrolidon und 28 mg Eisen(III)aceton-
- 15 acetonat gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 2,9 ml der zuvor hergestellten 0,7-molaren Lösung von 4-Methyl-cyclohexyl-magnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, fügt erneut 1 ml der Grignard-Lösung hinzu und rührt eine weitere Stunde. Danach versetzt man das Reaktionsgemisch mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure und rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur.

- 20 Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird mit weiteren 10 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (3:1) über eine kurze Säule an Kieselgel filtriert.

Man erhält 77 mg (12 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-(4-methylcyclohexyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 3,27

Beispiel 2



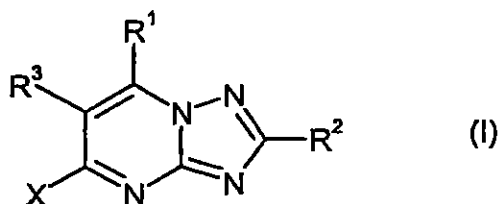
5

Verfahren (a)

Zu einer Lösung von 0,50 g (1,66 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin und 28 mg Eisen(III)acetonacetonat in 1,5 ml Tetrahydrofuran und 1,5 ml N-Methylpyrrolidon gibt man bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre tropfenweise 1 ml einer
 10 zuvor hergestellten 2-molaren Lösung von Cyclopentylmagnesium-bromid in Diethylether (Grignard-Lösung). Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und versetzt das Reaktionsgemisch dann mit 10 ml Essigsäureethylester und 1 ml 1 N wässriger Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 über eine kurze Säule an
 15 Kieselgel filtriert. Man erhält 73 mg (11,6 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-cyclopentyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

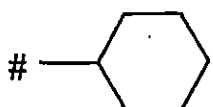
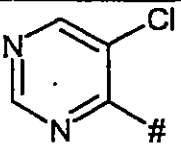
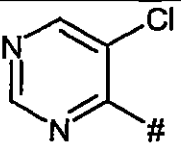
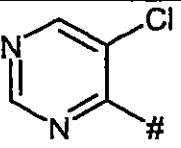
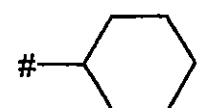
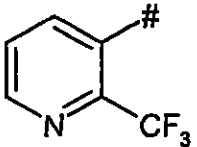
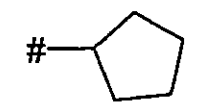
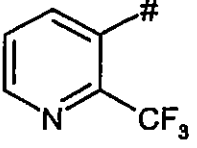
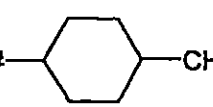
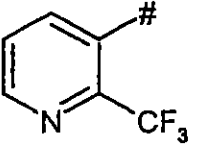
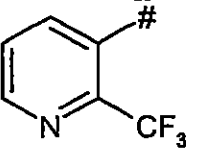
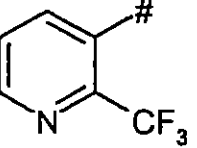
HPLC: LogP = 2,50

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



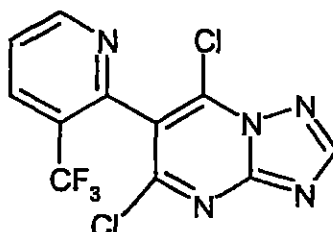
20

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	logP*	Fp.(°C):
3	#- 	H		Cl	2,79	
4	#-CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	H		Cl	2,21	
5	#-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	H		Cl	2,26	
6	#- 	H		Cl		
7	#- 	H		Cl		
8	#-  -CH ₃	H		Cl		
9	#-CH ₂ -CH ₂ -CF ₃	H		Cl		
10	#-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃	H		Cl		

steht für die Anknüpfungsstelle

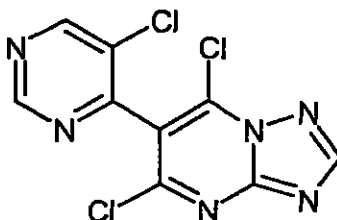
*) die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 78/831 Annex V. A8 durch
5 HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure).

Herstellung von Vorprodukten der Formel (II)Beispiel 11

Verfahren (b)

- 5 8 g (16 mMol) 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 12 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 2,7 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt, mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit
- 10 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Methyl-t-butylether (95:5) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(3-trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 1,97

15 Beispiel 12

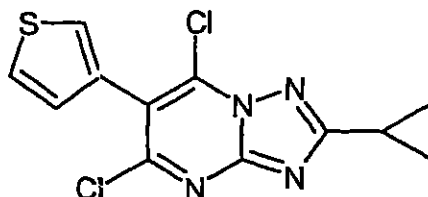
Verfahren (b)

- 8 g (16 mMol) 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol werden mit 25 ml Phosphoroxychlorid verrührt. Es werden 3,1 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben.
- 20 Die Mischung wird 3 Stunden bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit 300 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1 - 5:1) an

Kieselgel chromatografiert. Man erhält 1,4 g (25,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 1,43

Beispiel 13



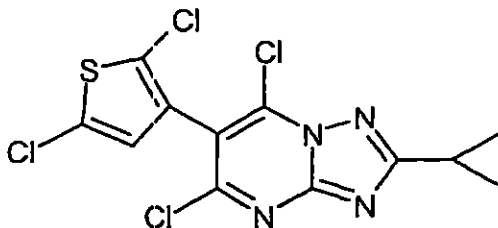
5

Ein Gemisch aus 2,9 g (10,74 mmol) 2-Thienyl-malonsäure und 1,33 g (10,74 mmol) 3-Amino-5-cyclo-propyl-1,2,4-triazol wird bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Minuten mit 41,13 g (286 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Danach wird 18 Stunden auf 90°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Eiswasser gegeben, und die dabei entstehende Suspension wird 1 Stunde gerührt. Man saugt ab und wäscht mit 50 ml Wasser. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 suspendiert und kurz aufgekocht, dann abgekühlt, über eine kurze Kieselgelsäule abgesaugt und 8 mal mit je 50 ml Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und dann erneut filtriert. Der Filter-Rückstand wird mit wenig Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 1,73 g (50,7 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in Form eines beigefarbenen Feststoffes.

10

15

Beispiel 14

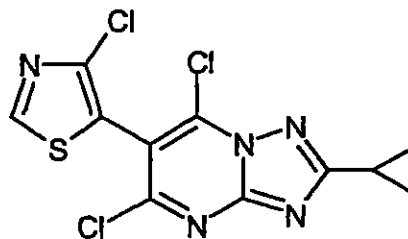


20

In eine Lösung von 6,0 g (19,28 mmol) 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 80 ml Essigsäure wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur ein Chlorgas-Strom eingeleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 2:1 an Kieselgel chromato-

graphiert. Der nach dem Einengen des Eluates erhaltene Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 verrührt, dann abgesaugt und getrocknet. Die zuvor angefallene Mutterlauge wird nach den Einengen unter vermindertem Druck erneut mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 2,7 g
5 (50,5 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(2,5-dichlor-thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

Beispiel 15

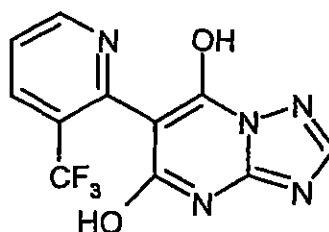


Eine Lösung von 17,0 g (54,89 mmol) 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol in 51,2 ml Phosphoroxychlorid wird unter Rühren bei Raumtemperatur
10 portionsweise mit 5,72 g (27,44 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 110°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Eiswasser gegeben. Man extrahiert mehrfach mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Der verbleibende Rückstand
15 wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 3:1 an Kieselgel chromatographiert. Auf diese Weise erhält man 0,35 g (1,66 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 2,46

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VI)

20 Beispiel 16

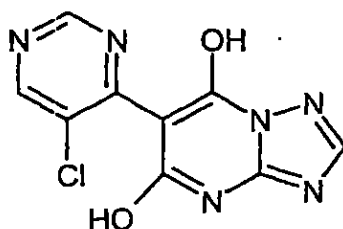


Verfahren (c)

5,5 g (19,84 mMol) 2-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-malonsäuredimethylester und 1,67 g (19,84 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 5,2 ml Tributylamin 2 Stunden bei 180°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 8 g, 60% Reinheit) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

HPLC: logP = -0,23

Beispiel 17

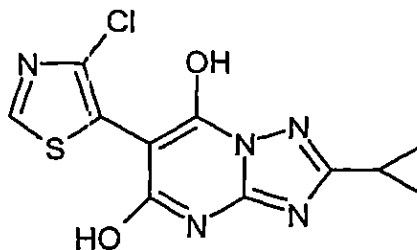


Verfahren (c)

10 g (40,9 mMol) 2-(5-Chlor-pyrimidin-4-yl)-malonsäuredimethylester und 3,44 g (40,9 mMol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 10,7 ml Tributylamin 2 Stunden bei 185°C gerührt. Das während der Reaktion entstehende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abdekantiert und das erhaltene 6-(5-Chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol (Ausbeute: etwa 15 g, 11 % Reinheit, etwa 15 % der Theorie) wird ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

HPLC: logP = -0,23

Beispiel 18

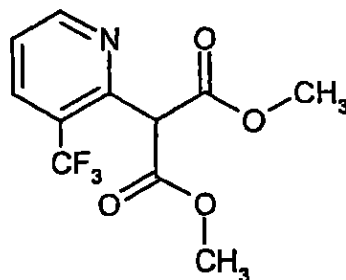


Ein Gemisch aus 8,5 g (34,05 mmol) 2-(4-Chlor-thiazol-5-yl)-malonsäuredimethylester, 4,23 g (34,05 mmol) 3-Amino-5-cyclopropyl-1,2,4-triazol und 8,92 ml Tri-n-butyl-amin wird 2 Stunden bei 185°C gerührt. Dabei wird das während der Umsetzung entstehende Methanol kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das sich abscheidende Tri-n-butyl-amin abdekantiert. Man erhält auf diese Weise 18 g eines Produktes, da gemäß HPLC zu 64 % aus 2-Cyclopropyl-6-(4-chlor-thiazol-5-yl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol besteht.

HPLC: logP = 0,10

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-a)

Beispiel 19



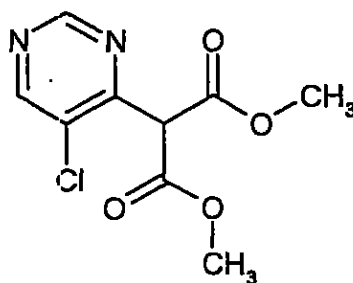
10

Verfahren (d)

9 g (207 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 300 ml Dioxan suspendiert. Hierzu tropft man bei 55-60°C 27,29 g (206,6 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt weitere 30 Minuten bei gleicher Temperatur. Nach Zugabe von 8,18 g (82,63 mMol) Kupfer(I)chlorid erwärmt man auf 80°C und tropft dann 15 g (82,63 mMol) 2-Chlor-3-trifluormethylpyridin hinzu. Die Reaktionsmischung wird nun noch 14 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf 15-20°C tropft man langsam konzentrierte Salzsäure zu bis die Mischung sauer reagiert. Nun gibt man 600 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan hinzu und filtriert unlösliche Bestandteile ab. Von dem Filtrat wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 10,1 g (40 % der Theorie) an 2-[3-Trifluormethyl]-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

20

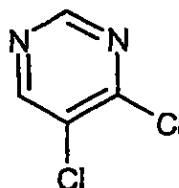
HPLC: logP = 2,05

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-b)Beispiel 20

Verfahren (e)

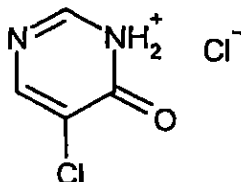
- 5 2,6 g (65,4 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu gibt man bei 0°C 6,9 g (52,4 mMol) Malonsäuredimethylester und rührt 0,5 Stunden bei gleicher Temperatur. Anschließend tropft man eine Lösung von 6,5 g (43,63 mMol) 4,5-Dichlorpyrimidin in 50 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührt weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend tropft man langsam 150 ml 1N Salzsäure zu und extrahiert danach mit
- 10 100 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1:9) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 7 g (65,6 % der Theorie) an 2-(5-Chlor-4-pyrimidin-2-yl)-malonsäuredimethylester.

HPLC: logP = 1,33

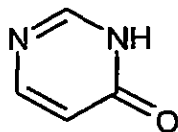
Herstellung von 4,5-DichlorpyrimidinBeispiel 21

5 Zu einer Lösung von 112,5 g (673,7 mMol) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid in 630 ml Phosphoroxychlorid gibt man 1,6 ml Dimethylamin und erhitzt 3 Stunden unter Rückfluss. Danach wird das überschüssige Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Abkühlen gießt man den Rückstand auf 1,5 l Eiswasser, extrahiert mit 500 ml Dichlormethan, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält 72,3 g (66,3 % der Theorie) 4,5-Dichlorpyrimidin.

10 HPLC: logP = 1,35

Herstellung von 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chloridBeispiel 22

15 Zu einer Lösung von 77 g (0,8 Mol) 4(3H)-Pyrimidinon in 770 ml Eisessig gibt man 6,5 g (40 mMol) Eisen-III-chlorid und leitet innerhalb von 2 Stunden bei 40-45°C 113,6 g (1,6 Mol) Chlor ein. Die Reaktionsmischung wird auf 15°C abgekühlt, das entstandene Festprodukt abgesaugt und mit Ether gewaschen. Man erhält 112,5 g (84 % der Theorie) 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid.

Herstellung von 4(3H)-PyrimidinonBeispiel 23

- 5 Eine Mischung von 103 g (0,804 Mol) 6-Mercapto-4(1H)-pyrimidinon (JP 50053381, Chem. Abstr. CAN 84:17404) und 141,5 g (1,2 Mol) Raney Nickel in 1,2 l Ethanol wird 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Man erhält 67,2 g (87 % der Theorie) 4(3H)-Pyrimidinon.

VerwendungsbeispieleBeispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

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

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.

- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podosphaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.
- 15 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.

In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 85 %.

Beispiel B

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

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

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

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

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

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

- 20 In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % und mehr.

Beispiel C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel : 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 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.

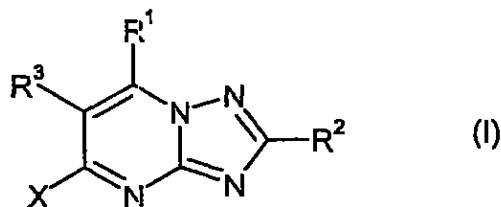
- 10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24 h bei 100 % rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

- 15 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 in den Beispielen 1, 2 und 3 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 100 %.

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

- 5 R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyl oder für gegebenenfalls substituiertes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl steht,
- 10 R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht und
- X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht.

15 2. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in denen

- R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein
- 20 kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- R^1 für Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl
- 25 mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlen-

stoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder

- 5 R¹ für Alkinyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, tri(C₁-C₄-Alkyl)silyl und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 10 R¹ für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 15 R¹ für Cycloalkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen und/oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder
- 20 R¹ für gesättigtes oder ungesättigtes, über Kohlenstoff verknüpftes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 3 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach oder zweifach substituiert sein kann, durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Nitro, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen und/oder Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,
- 25 R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen oder für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 30 R³ für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro
- Alkyl, Alkoxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,

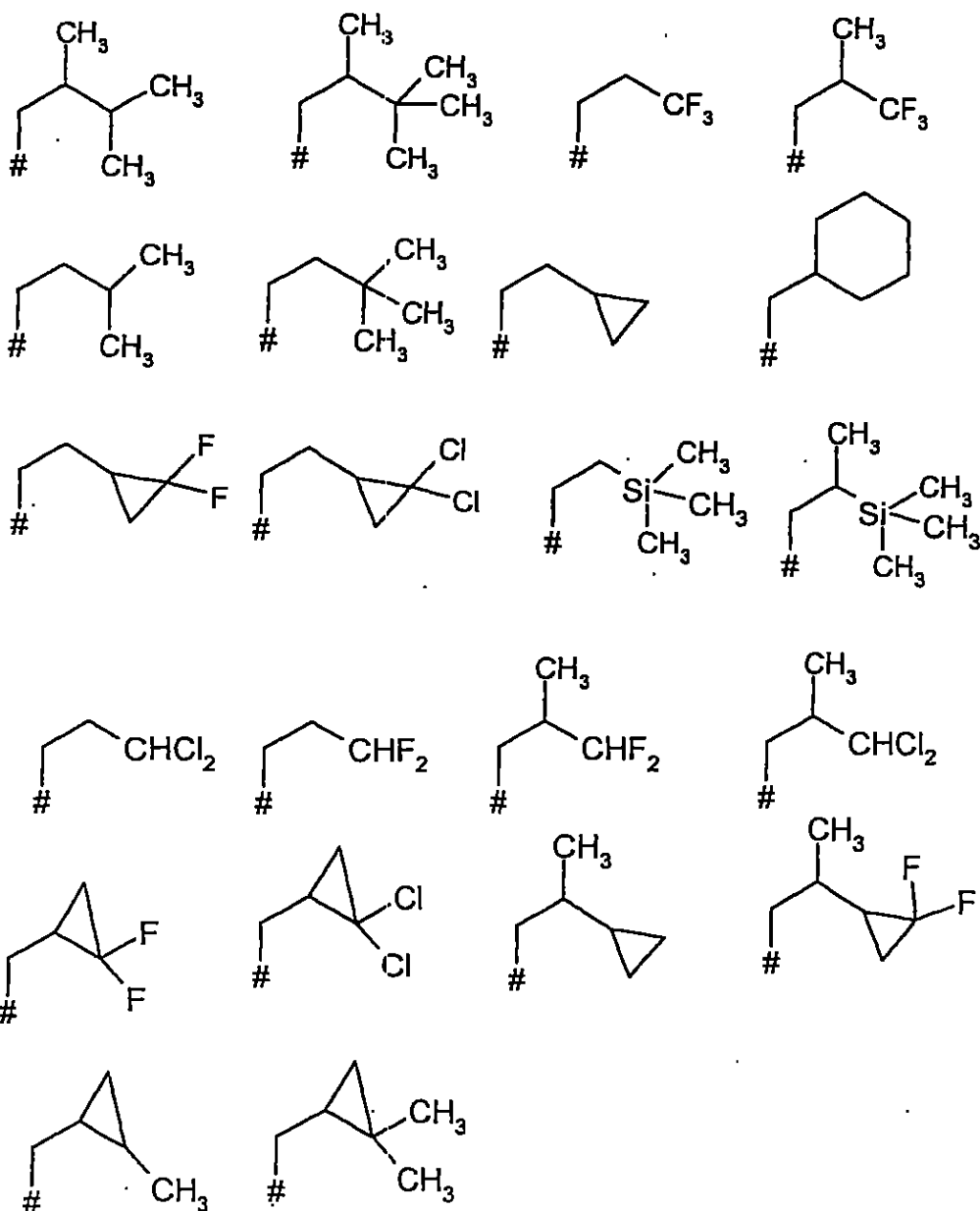
Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,

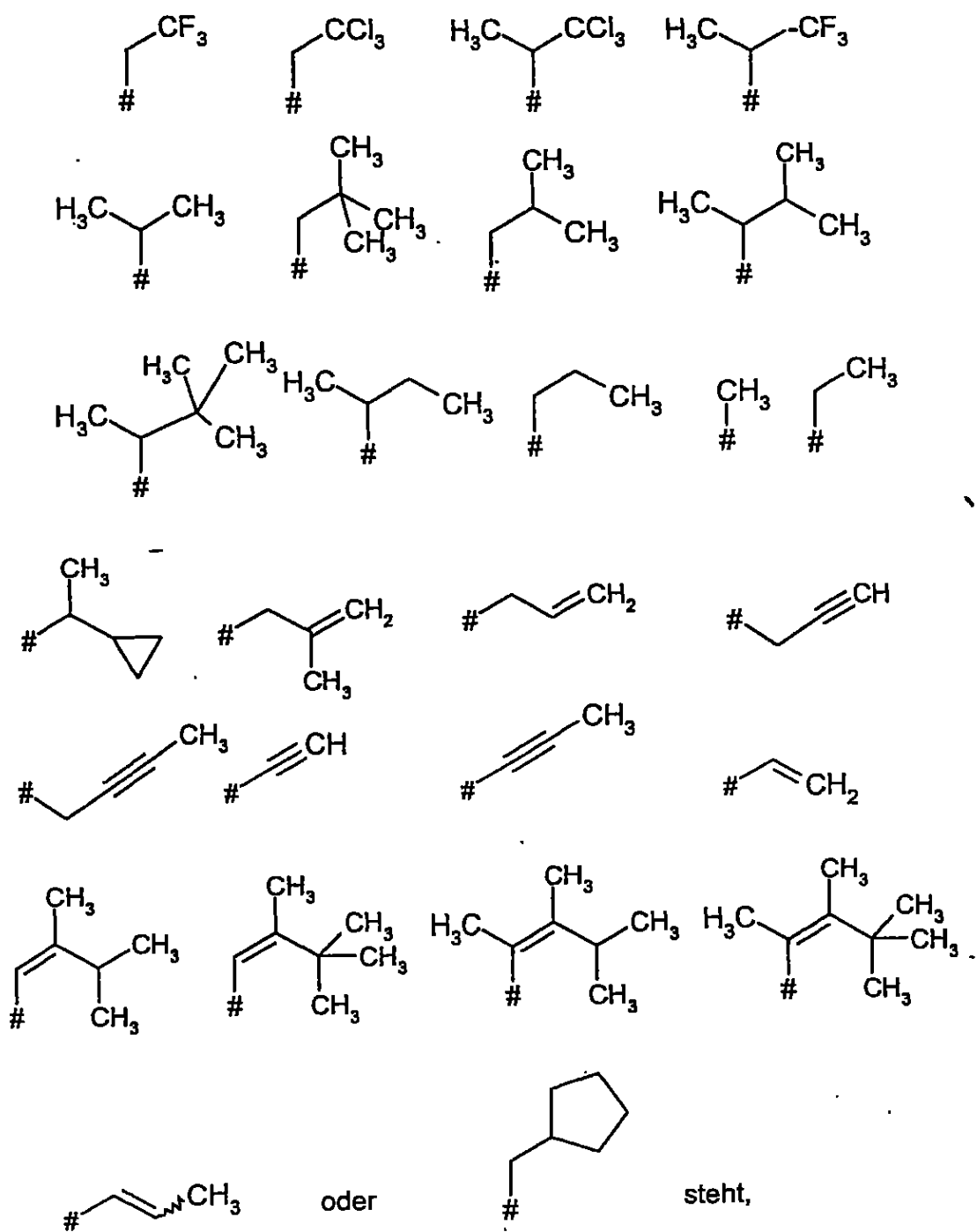
und

5 X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

3. Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen

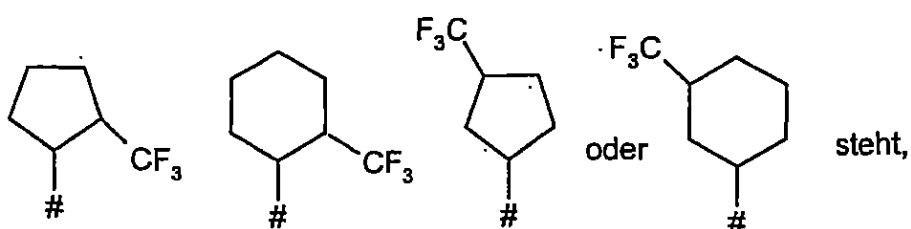
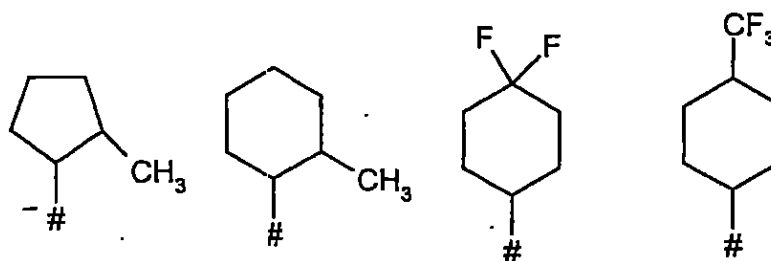
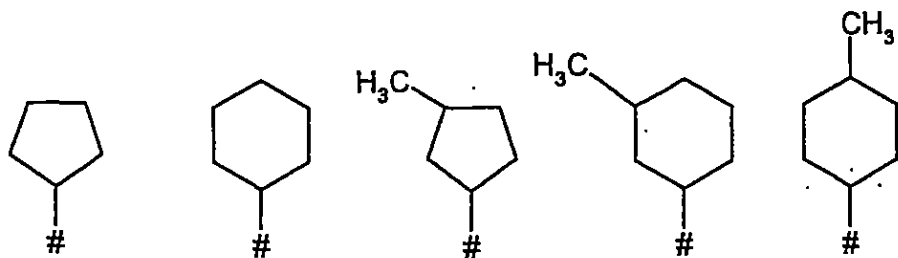
R¹ für einen Rest der Formel





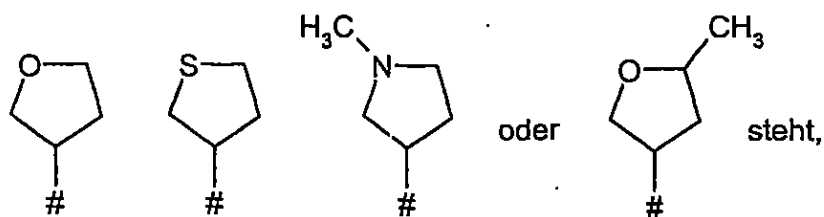
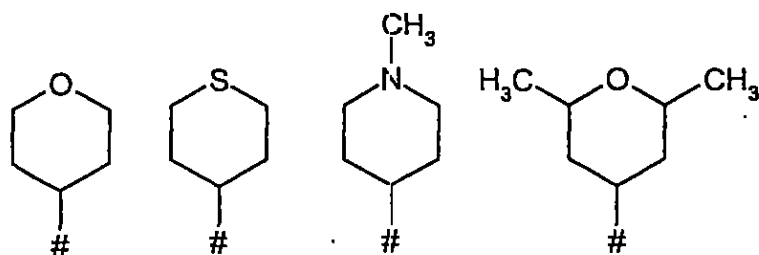
oder

R¹ für einen Rest der Formel



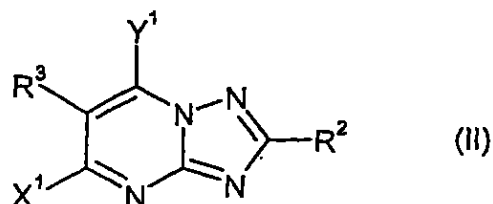
5 oder

R¹ für einen Rest der Formel



wobei # jeweils die Anknüpfungsstelle markiert,

- R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluorisopropyl steht,
- R^3 für Pyridyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- R^3 für Pyrimidyl steht, das in 2- oder 4-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- R^3 für Thienyl steht, das in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist und einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- R^3 für Thiazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl und/oder Trifluormethyl und
- X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.
4. Verfahren zur Herstellung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



in welcher

R^2 , R^3 und R^4 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

X^1 für Halogen steht und

Y^1 für Halogen steht,

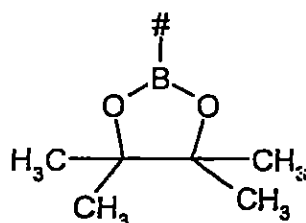
5 mit Metallverbindungen der Formel (III),



in welcher

R^1 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebene Bedeutung hat und

Me für Lithium, Dihydroxyboranyl oder einen Rest der Formel



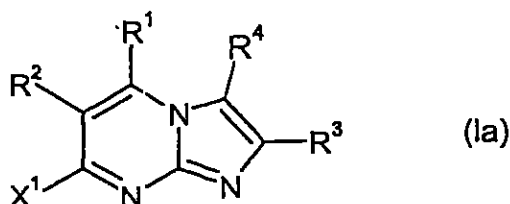
oder MgHal

10

steht, worin

Hal für Chlor oder Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und
15 gegebenenfalls die so erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und X^1 die in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

α) mit Verbindungen der Formel



in welcher

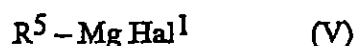
5 R^4 für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

Me^1 für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

10 B) mit Grignard-Verbindungen der Formel



in welcher

R^5 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

Hal^1 für Chlor oder Brom steht,

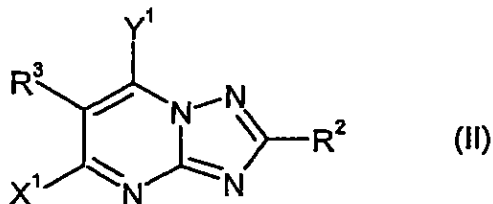
15 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Triazolopyrimidin der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
6. Verwendung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der
20 Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.
7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß

94

einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

9. Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



5 in welcher

R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,

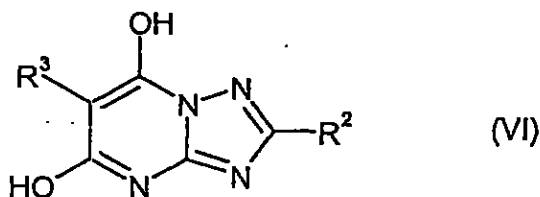
R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

X^1 für Halogen steht und

10 Y^1 für Halogen steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Dihalogen-triazolopyrimidinen der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

(b) Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel

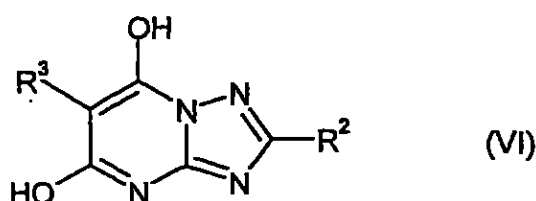


15 in welcher

R^2 und R^3 die im Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

11. Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



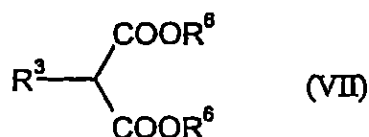
in welcher

R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

5 R^3 für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht.

12. Verfahren zur Herstellung von Dihydroxy-triazolo-pyrimidinen der Formel (VI) gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man

(c) Heterocyclymalonester der Formel

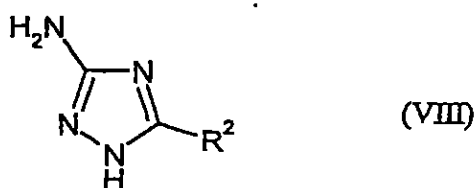


10 in welcher

R^3 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat und

R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

mit Aminotriazolen der Formel

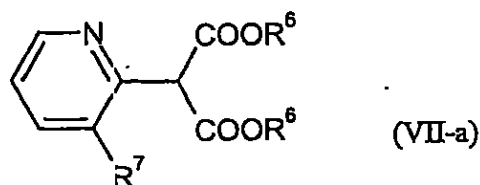


15 in welcher

R^2 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat,

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

13. Pyridylmalonester der Formel



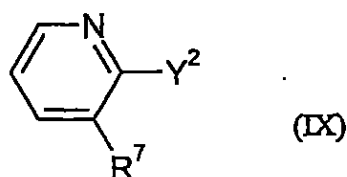
in welcher

R^6 die Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

5 R^7 für Halogen oder Halogenalkyl steht.

14. Verfahren zur Herstellung von Pyridylmalonestern der Formel (VII-a) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

(d) Halogenpyridine der Formel

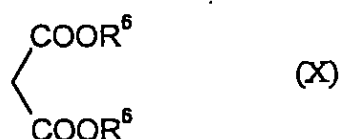


10 in welcher

R^7 die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

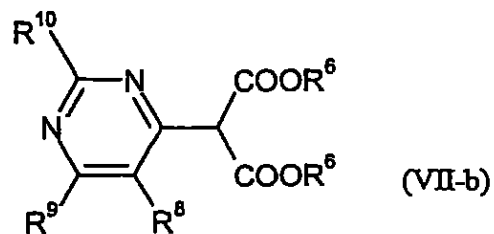


15 in welcher

R^6 die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

15. Pyrimidylmalonester der Formel



in welcher

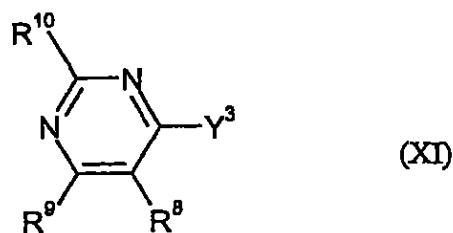
R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

5 R^8 für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy stehen.

16. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidylmalonestern der Formel (VII-b) gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man

10 (e) Halogenpyrimidine der Formel

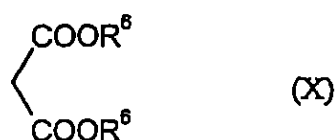


in welcher

R^8 , R^9 und R^{10} die im Anspruch 15 angegebenen Bedeutungen haben und

Y^3 für Halogen steht,

15 mit Malonestern der Formel



in welcher

R⁶ die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

TRIAZOLOPIRIMIDINAS.

Inventores.-

Solicitante.- Bayer CropScience AG, entidad alemana.

Residencia.- Alfred-Nobel-Straße 50, D 40789, Monheim, Alemania.

BCS 03-3028-CO.

TRIAZOLOPIRIMIDINAS.

- 2 -

Campo de la invención

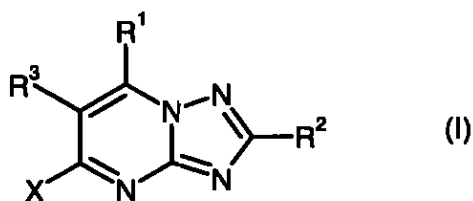
La presente invención se refiere a nuevas triazolopirimidinas, a un procedimiento para su obtención y a su empleo para la lucha contra los microorganismos indeseados. La invención se refiere, además, a nuevos productos intermedios así como a
5 procedimientos para su obtención.

Antecedentes de la invención

Se ha dado ya a conocer, que determinadas triazolopirimidinas tienen propiedades fungicidas (véanse las publicaciones WO 94-41 255, WO 02-02 563, JP-A 2002-208 878, WO 03-04 465 y WO 03-08 417)... La actividad de estos productos es
10 buena, sin embargo deja que desear en algunos casos, con ocasión de cantidades de aplicación bajas.

Descripción detallada de la invención

Se han encontrado ahora nuevas triazolopirimidinas de la fórmula



15 en la que

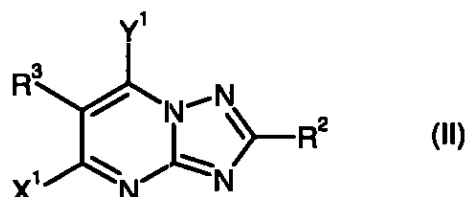
- R¹ significa alquilo, en caso dado sustituido, alquenilo, en caso dado sustituido, alquinilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo en caso dado sustituido, cicloalquenilo, en caso dado sustituido o significa heterociclilo en caso dado sustituido, enlazado a través de carbono,
- 20 R² significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado sustituido o cicloalquilo, en caso dado sustituido,
- R³ significa heterociclilo, en caso dado sustituido, y
- X significa halógeno, ciano, alquilo, en caso dado sustituido, alcoxi, en caso dado

- 3 -

substituido, alquiltio, en caso dado substituido, alquilsulfinilo, en caso dado substituido o alquilsulfonilo, en caso dado substituido.

Además, se ha encontrado que se obtienen las triazolopirimidinas de la fórmula (I), si

- 5 (a) se hacen reaccionar dihalógenotriazolopirimidinas de la fórmula



en la que

R² y R³ tienen los significados anteriormente indicados y

X¹ significa halógeno e

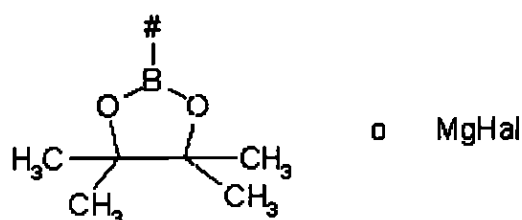
- 10 Y¹ significa halógeno,
con compuestos metálicos de la fórmula



en la que

R¹ tiene el significado anteriormente indicado,

- 15 Me significa litio, dihidroxiboranilo o un resto de la fórmula

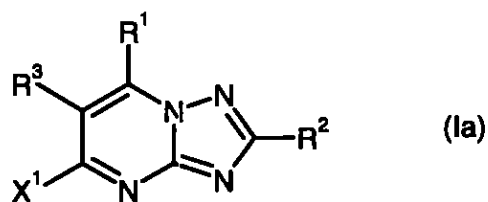


donde

Hal significa cloro o bromo,

en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de un aceptor de

ácido y en caso dado en presencia de un catalizador y, en caso dado, se hacen reaccionar las triazolopirimidinas, obtenidas de este modo, de la fórmula



en la que

5 R^1, R^2, R^3 y X^1 tienen los significados anteriormente indicados bien

$\alpha)$ con compuestos de la fórmula



en la que

10 R^4 significa alcoxi, en caso dado substituido, alquiltio, en caso dado substituido, alquilsulfinilo, en caso dado substituido, alquilsulfonilo, en caso dado substituido o significa ciano y

Me^1 significa sodio o potasio, en caso dado en presencia de un diluyente,

15

o

$\beta)$ con compuestos de Grignard de la fórmula



en la que

R^5 significa alquilo, en caso dado substituido y

20

Hal^1 significa cloro o bromo, en presencia de un diluyente.

Finalmente, se ha encontrado, que las triazolopirimidinas de la fórmula (I) son

adecuadas, de una manera muy buena, para la lucha contra microorganismos indeseados. Estas presentan, ante todo una potente actividad fungicida y pueden emplearse tanto en la protección de las plantas como, también, en la protección de los materiales.

Sorprendentemente, las triazolopirimidinas según la invención, de la fórmula (I),
5 tienen una actividad microbicida sensiblemente mejor que la de los productos, conocidos con anterioridad, semejantes desde el punto de vista de su constitución, con la misma dirección de actividad.

Los compuestos, según la invención, de la fórmula (I) pueden presentarse, en caso dado, como mezclas de las diversas formas isómeras posibles, especialmente de los
10 estereoisómeros, tales como E y Z, de los isómeros treo y eritro, así como de los isómeros ópticos, tales como los isómeros R y S o atropoisómeros, en caso dado también de los tautómeros.

Tanto los estereoisómeros puros como también las mezclas arbitrarias de estos isómeros constituyen el objeto de esta invención, aún cuando únicamente se hable aquí,
15 en general, de los compuestos de la fórmula (I).

De acuerdo con el tipo de los sustituyentes anteriormente definidos, los compuestos de la fórmula (I) presentan propiedades ácidas o básicas y pueden formar sales. Cuando los compuestos de la fórmula (I) porten grupos hidroxilo, carboxi o de otro tipo, que induzcan propiedades ácidas, podrán hacerse reaccionar estos ácidos con bases
20 para dar sales. Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, especialmente de sodio, de potasio, de magnesio y de calcio, además de amoníaco, de aminas primarias, secundarias y terciarias con restos alquilo (con 1 a 4 átomos de carbono) así como mono-, di- y trialcanolaminas de alcanos (con 1 a 4 átomos de carbono). Cuando los
25 compuestos de la fórmula (I) porten grupos amino, alquilamino u otros grupos, inductores de propiedades básicas, podrán hacerse reaccionar estos compuestos con

- 6 -

ácidos para dar sales. Los ácidos adecuados son, por ejemplo los ácidos minerales, tales como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico, los ácidos orgánicos, tales como el ácido acético o el ácido oxálico, y sales ácidas, tales como NaHSO_4 y KHSO_4 . Las sales, obtenidas de este modo, presentan, igualmente, propiedades
5 fungicidas y microbicidas.

El objeto de la invención está constituido, igualmente, por los derivados de tipo salino, formados a partir de los compuestos de la fórmula (I) mediante reacción con compuestos básicos o bien ácidos así como los N-óxidos que pueden ser preparados según procedimientos usuales de oxigenación.

10 En el caso presente, heterociclilo significa compuestos en forma de anillo, con 3 hasta 8 miembros en el anillo, saturados o insaturados, aromáticos o no aromáticos, en los que, al menos, un miembro del anillo es un heteroátomo, es decir un átomo diferentes de carbono. Cuando el anillo contenga varios heteroátomos, éstos podrán ser iguales o diferentes. Los heteroátomos son, preferentemente, oxígeno, nitrógeno o
15 azufre. Cuando el anillo contenga varios átomos de oxígeno, éstos no serán directamente contiguos. En caso dado, los compuestos en forma de anillo forman un sistema anular policíclico junto con otros anillos carbocíclicos o heterocíclicos sobrecondensados o puenteados. Son preferentes los sistemas monocíclicos o bicíclicos, especialmente los sistemas monocíclicos o bicíclicos, aromáticos o no aromáticos.

20 Las triazolopirimidinas, según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (I). Son preferentes aquellos productos de la fórmula (I), en los que
R¹ significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a cinco veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4
25 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas

- 7 -

- diferentes por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 5 R^1 significa alquenilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por hidroxí, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 10 R^1 significa alquinilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 15 R^1 significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido desde una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 20 R^1 significa cicloalquenilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido desde una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 25 R^1 significa heterociclilo saturado o insaturado, enlazado a través de carbono, con 5 o 6 miembros e el anillo y 1 hasta 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno

- 8 -

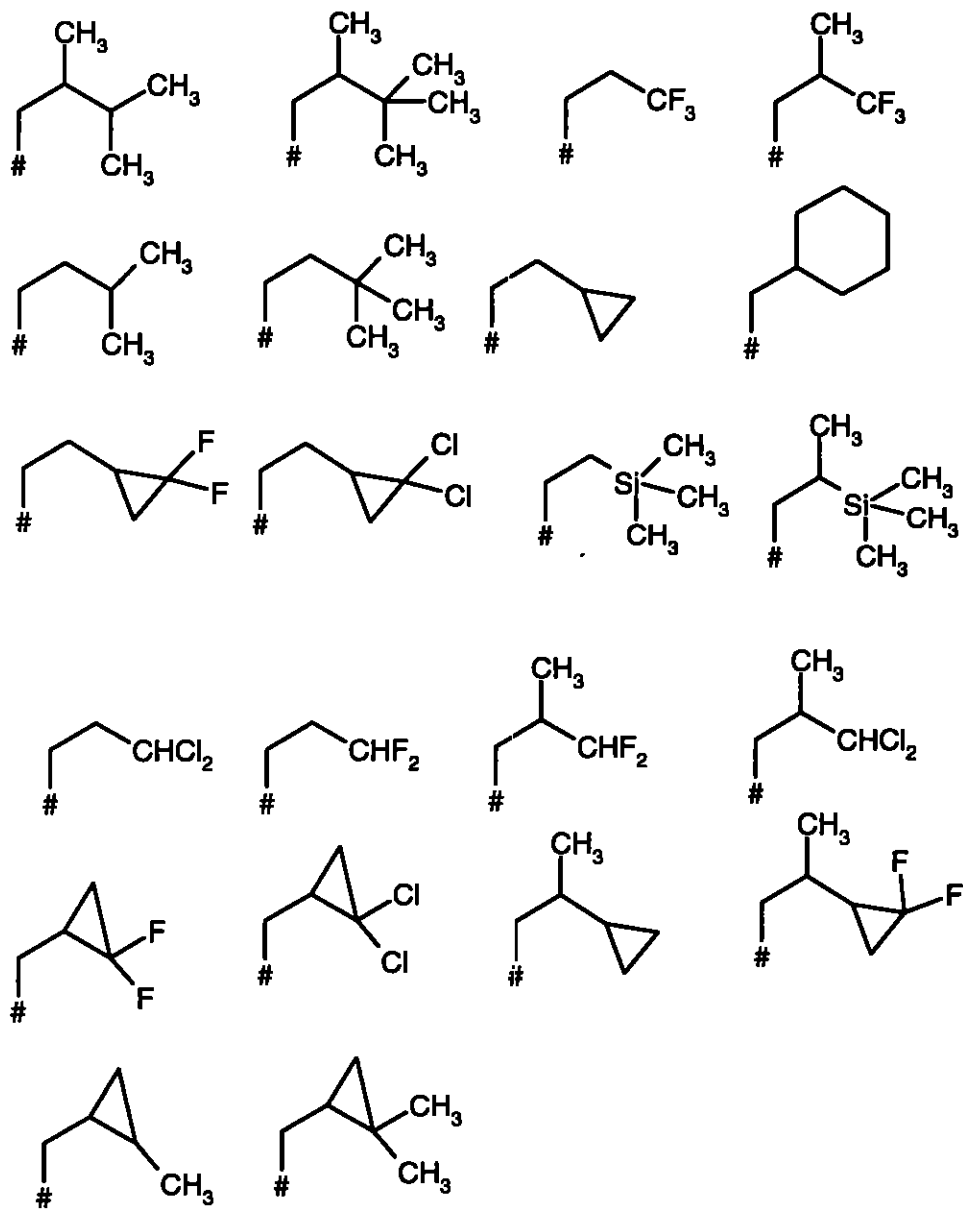
- y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclilo una o dos veces, por halógeno, por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ciano, por nitro, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno y/o por halógenoalcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno,
- 5 R^2 significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno o significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,
- 10 R^3 significa heterociclilo saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y 1 hasta 4 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclilo desde una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes,
- por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro,
- 15 por alquilo, por alcoxi, por hidroxiiiminoalquilo o por alcoxiiminoalquilo con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono por cada parte alquilo, por halógenoalquilo o por halógenoalcoxi con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono y 1 hasta 7 átomos de halógeno,
- y
- 20 X significa flúor, cloro, bromo, ciano, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

Son especialmente preferentes aquellas triazolopirimidinas de la fórmula (I), en

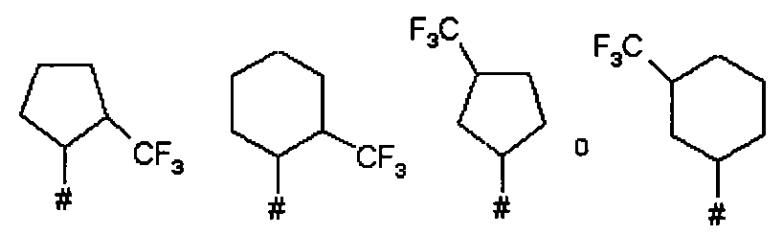
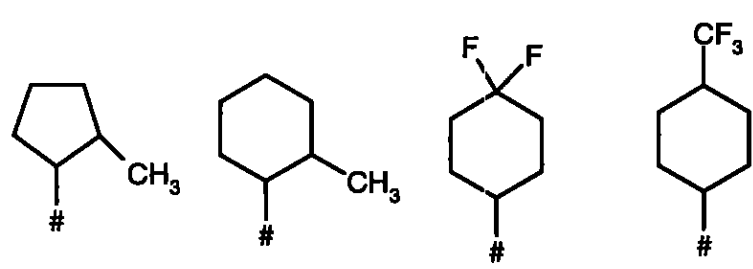
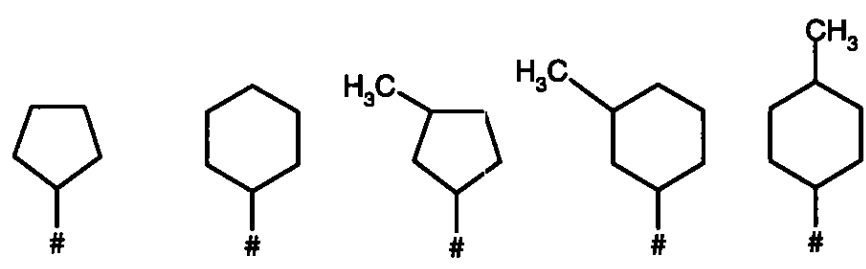
25 las que

R^1 significa un resto de la fórmula

- 9 -

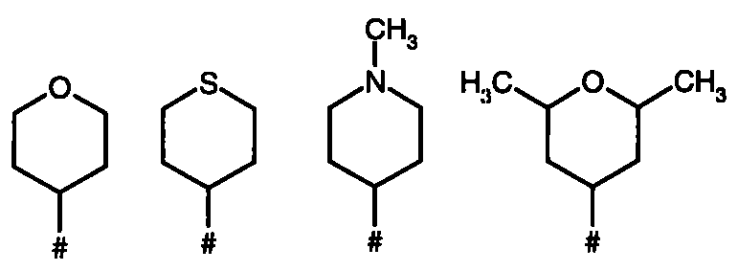


- 11 -

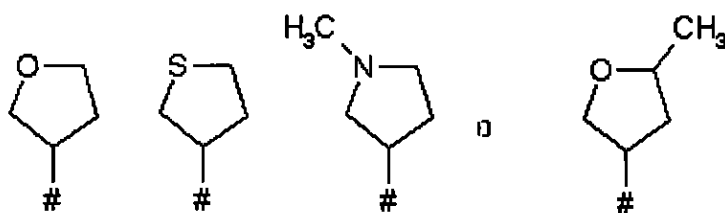


o

5 R¹ significa un resto de la fórmula



- 12 -



marcando # respectivamente el punto de enlace,

- R²** significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórmétilo, 1-trifluórmétil-
 5 2,2,2-trifluóretilo o heptafluorisopropilo,
- R³** significa piridilo, que está enlazado en la posición 2 o 4 y que puede estar substituido de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo,
 10 por metoxiiiminoetilo y/o por trifluórmétilo, o
- R³** significa pirimidilo, que está enlazado en la posición 2 o 4 y que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo,
 15 por metoxiiiminoetilo y/o por trifluórmétilo, o
- R³** significa tienilo, que está enlazado en la posición 2 o 3 y que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo,
 20 por metoxiiiminoetilo y/o por trifluórmétilo, o
- R³** significa tiazolilo, que está enlazado en la posición 2, 4 o 5 y que puede estar substituido una o dos veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por

- 13 -

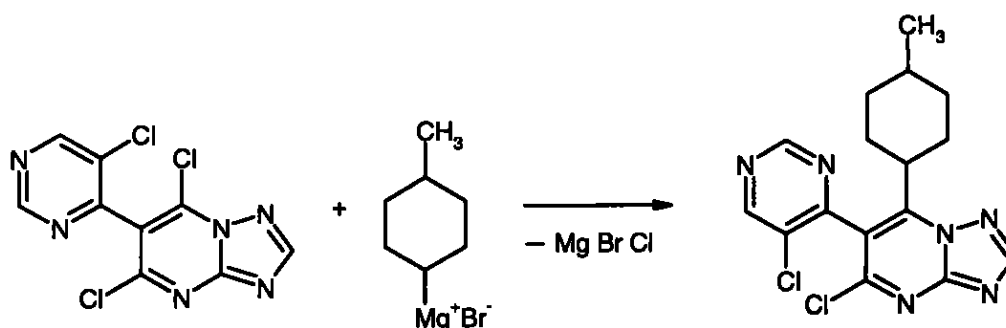
cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo, por metoxiiiminoetilo y/o por trifluórmethyl y

X significa flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, metoxi o metiltio.

5 Las definiciones de los restos, anteriormente indicadas, pueden combinarse arbitrariamente entre sí. Además pueden faltar algunas definiciones individuales.

Si se emplean la 5,7-dicloro-6-(5-cloropirimidin-4-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a] pirimidina y el bromuro de 4-metilciclohexil-magnesio como productos de partida,

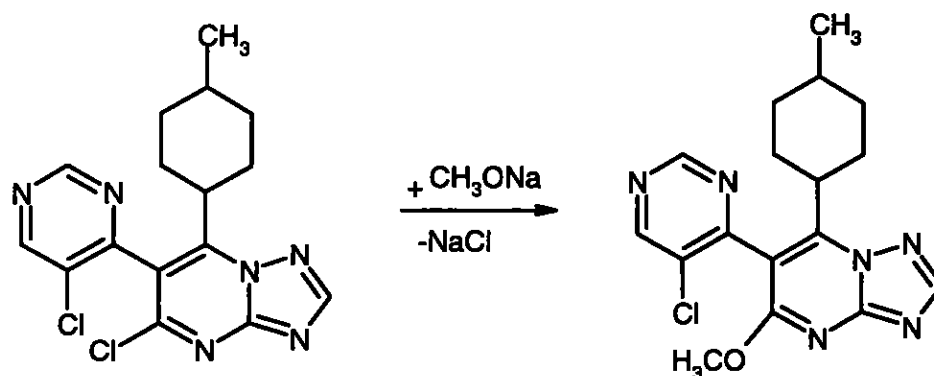
10 esquema de fórmulas siguiente:



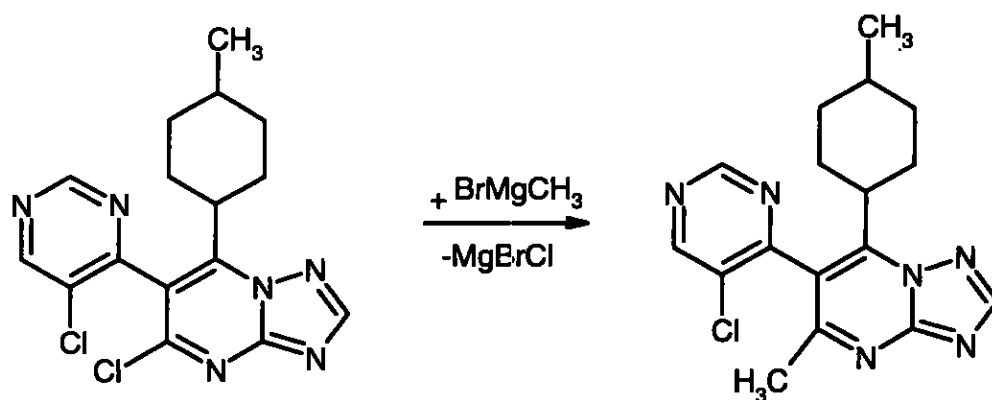
Si se emplea como sustancia de partida el compuesto anteriormente citado, preparado según la primera etapa del procedimiento (a), según la invención, y metilato de sodio como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo de la

15 segunda etapa del procedimiento (a), según la invención, según la variante α por medio del esquema de fórmulas siguiente.

- 14 -



Si se emplean como productos de partida los compuestos anteriormente citados, preparados según la primera etapa del procedimiento (a) y bromuro de metilmagnesio como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo de la segunda etapa del procedimiento (a), según la invención, según la variante β por medio de esquema de fórmulas siguiente.



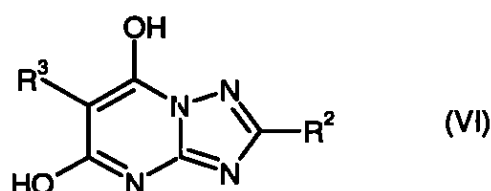
Las dihalógenotriazolopirimidinas, necesarias como productos de partida en la realización del procedimiento (a) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (II). En esta fórmula R² y R³ tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para estos restos en relación con la descripción de los productos según la invención de la fórmula (I). Preferentemente X¹ significa flúor, cloro o bromo.

De forma especialmente preferente Y^1 significa flúor, cloro o bromo, de forma especialmente preferente significa flúor o cloro.

Las dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula (II) son nuevas. También estos productos son adecuados para la lucha contra los microorganismos indeseados.

5 Las dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula (II) pueden obtenerse, si

(b) se hacen reaccionar dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula

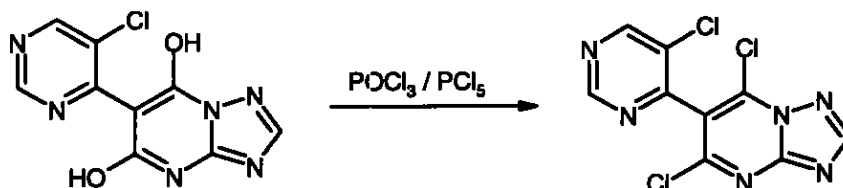


en la que

R^2 y R^3 tienen los significados anteriormente indicados,

10 con agentes para la halogenación, en caso dado en presencia de un diluyente.

Si se emplea el 6-(5-cloropirimidin-4-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol como producto de partida y el oxiclورو de fósforo en mezcla con pentaclورو de fósforo como agente para la halogenación, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (b) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:



15

Las dihidroxi-triazolopirimidinas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (b) están definidas, en general, por medio de la fórmula (VI). En esta fórmula R^2 y R^3 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para este resto en relación con la descripción de los

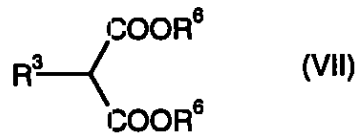
20 productos de la fórmula (I) según la invención.

Tampoco las dihidroxi-triazolopirimidinas de la fórmula (VI) son conocidas

- 16 -

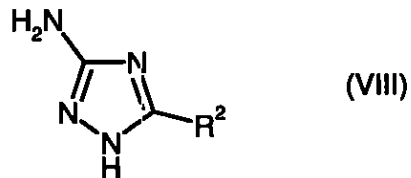
hasta ahora. Éstas pueden obtenerse, si

(c) se hacen reaccionar heterociclilmalonatos de la fórmula



en la que

- 5 R^3 tiene el significado anteriormente indicado y
 R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 con aminotriazoles de la fórmula

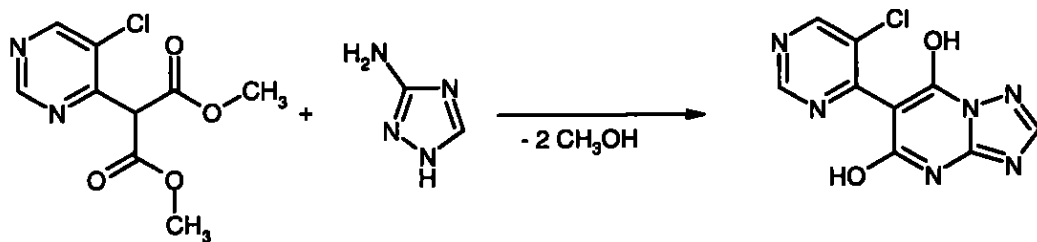


en la que

- 10 R^2 tiene el significado anteriormente indicado,
 en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente
 aceptor de ácido.

Si se emplean el 2-(5-cloropirimidin-4-il)-malonato de dimetilo y el 3-

- 15 aminotriazol como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del
 procedimiento (c) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



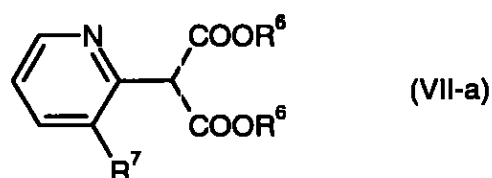
Los heterociclilmalonatos, necesarios como productos de partida para la
 realización del procedimiento (c) según la invención, están definidos, en general, por

- 17 -

medio de la fórmula (VII). En esta fórmula, R^3 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes para este resto en relación con la descripción de los productos de la fórmula (I) según la invención. Preferentemente R^6 significa metilo o etilo.

- 5 Los heterociclilmalonatos de la fórmula (VII) son parcialmente conocidos (véanse las publicaciones DE 38 20 538-A y WO 01-11 965 y WO 99-32 464).

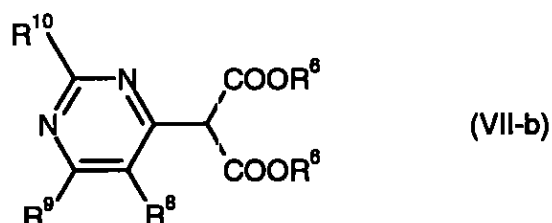
Son nuevos los piridilmalonatos de la fórmula



en la que

- 10 R^6 tiene el significado anteriormente indicado y
 R^7 significa halógeno o halógenoalquilo.

También son nuevos los pirimidilmalonatos de la fórmula



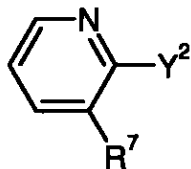
en la que

- 15 R^6 tiene el significado anteriormente indicado,
 R^8 significa halógeno o halógenoalquilo, y
 R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi.

Los piridilmalonatos de la fórmula (VII-a) pueden obtenerse, si

- 20 (d) se hacen reaccionar halógenopiridinas de la fórmula

- 18 -



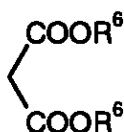
(IX)

en la que

R⁷ tiene el significado anteriormente indicado e

Y² significa halógeno,

5 con malonatos de de la fórmula



(X)

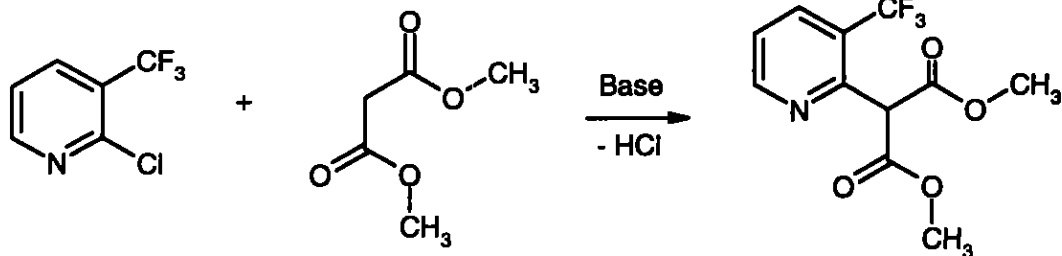
en la que

R⁶ tiene el significado anteriormente indicado,

en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de una sal de cobre

10 y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

Si se emplean la 2-cloro-3-trifluormetilpiridina y el malonato de dimetilo como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (d) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente:

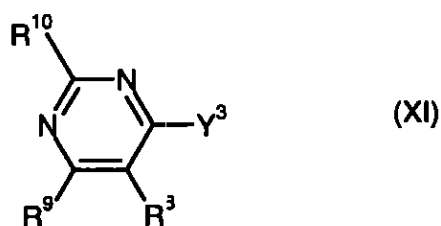


15 Las halógenopiridinas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (d) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (IX). En esta fórmula, R⁷ significa preferentemente flúor, cloro o trifluórmétilo. Preferentemente Y² significa cloro o bromo.

Las halógenopiridinas de la fórmula (IX) son productos químicos para síntesis conocidos.

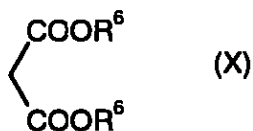
Los malonatos de la fórmula (X) necesarios, además, como productos de partida para la realización del procedimiento (d) según la invención, son igualmente productos químicos para síntesis conocidos.

Los pirimidilmalonatos de la fórmula (VII-b) pueden obtenerse, si
(e) se hacen reaccionar halógenopirimidinas de la fórmula



en la que

10 R^8 , R^9 y R^{10} tienen los significados anteriormente indicados e
 Y^3 significa halógeno,
con malonatos de la fórmula

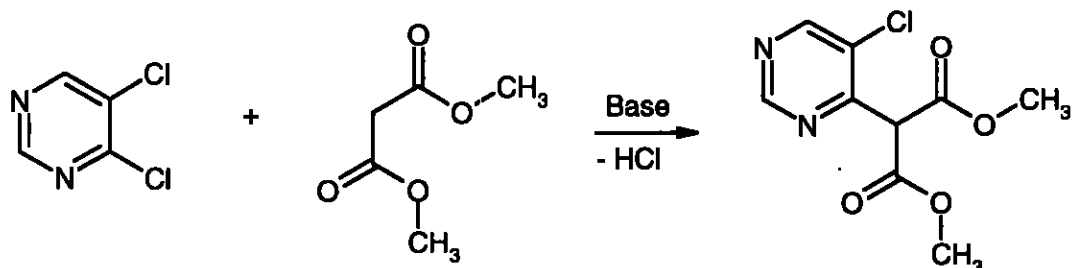


en la que

15 R^6 tiene el significado anteriormente indicado,
en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de una sal de cobre
y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

Si se emplean la 4,5-dicloropirimidina y el malonato de dimetilo como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (e) según la invención
20 por medio del esquema de fórmulas siguiente:

- 20 -



Las halógenopirimidinas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (e) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (XI). En esta fórmula, R^8 significa preferentemente flúor, cloro o trifluórmétilo. Preferentemente, también, R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi. Preferentemente Y^3 significa cloro o bromo.

Las halógenopirimidinas de la fórmula (XI) son conocidas y pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase la publicación J. Chem. Soc. 1955, 3478, 3481).

Los aminotriazoles, necesarios además como productos de partida para la realización del procedimiento (c), según la invención, están definidos, en general, por medio de la fórmula (VIII). En esta fórmula R^2 tiene aquellos significados que ya han sido indicados como preferentes para este resto en relación con la descripción de los productos de la fórmula (I), según la invención.

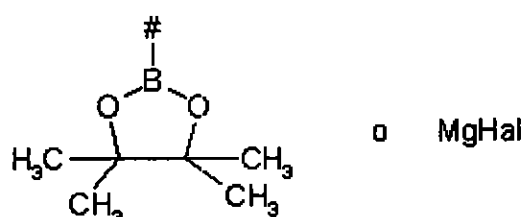
Los aminotriazoles de la fórmula (VIII) son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos (véase la publicación DE-A 10 121 162).

Como agentes para la halogenación entran en consideración, para la realización del procedimiento (b), todos los componentes usuales para la substitución de grupos hidroxilo por halógeno. Preferentemente pueden emplearse el tricloruro de fósforo, el tribromuro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclورو de fósforo, el cloruro de tionilo, el bromuro de tionilo o sus mezclas. Los compuestos de flúor, correspondientes, de la fórmula (II) pueden prepararse también a partir de los compuestos de cloro o de

bromo mediante reacción con fluoruro de potasio.

Los agentes para la halogenación, citados, son conocidos.

Los compuestos, necesarios como componentes de la reacción para la realización del procedimiento (a) según la invención están definidos, en general, por medio de la fórmula (III). En esta fórmula, R^1 tiene preferentemente aquellos significados que ya han sido citados preferentemente para este resto en relación con la descripción de los productos de la fórmula (I) según la invención. Preferentemente Me significa también litio, dihidroxiboranilo, un resto de la fórmula



10 donde

Hal significa cloro o bromo,

Los compuestos metálicos de la fórmula (III) son conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

Las triazolopirimidinas, necesarias como productos de partida para la realización de la segunda etapa del procedimiento (a), según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (Ia). En esta fórmula, R^1 , R^2 y R^3 tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido indicados preferentemente para estos restos en relación con la descripción de los productos de la fórmula (I), según la invención. Preferentemente, X^1 significa flúor, cloro o bromo.

20 Los compuestos, necesarios como componentes de la reacción para la realización de la segunda etapa del procedimiento según la invención (a, variante α), están definidos, en general, por medio de la fórmula (IV). En esta fórmula R^4 significa, preferentemente, ciano, alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 4

- 22 -

átomos de carbono, alquilsulfinilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Preferentemente Me^1 significa, también, sodio o potasio.

En la fórmula (IV), R^4 significa de forma especialmente preferente ciano, metoxi o metiltio. También, de forma especialmente preferente, Me^1 significa sodio o potasio.

5 Los compuestos de la fórmula (IV) son conocidos.

Los compuestos de Grignard, necesarios como componentes de la reacción para la realización de la segunda etapa del procedimiento según la invención (a, variante β) están definidos, en general, por medio de la fórmula (V). En esta fórmula, R^5 significa, preferentemente, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, de forma especialmente
10 preferente significa metilo. De manera preferente así como también de manera especialmente preferente Hal^1 significa cloro o bromo.

Los compuestos de Grignard de la fórmula (V) son conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos, convenientemente inmediatamente antes de su empleo para la síntesis ulterior.

15 Como diluyentes entran en consideración en la realización de la primera etapa del procedimiento (a), según la invención, todos los disolventes orgánicos inertes, usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las amidas,
20 tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida.

Como aceptores de ácido entran en consideración, en la realización de la primera etapa del procedimiento (a), según la invención, todas las bases inorgánicas y orgánicas usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse hidróxidos,
25 acetatos, carbonatos, bicarbonatos o fosfatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como por ejemplo el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el

- 23 -

acetato de sodio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio, el bicarbonato de sodio, el carbonato de cesio o el fosfato de plata.

Como catalizadores entran en consideración, en la realización de la primera etapa del procedimiento (a), según la invención, todos los aceleradores de la reacción usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse sales o bien complejos de paladio, de níquel, de cobre o de hierro. De manera ejemplificativa pueden citarse el cloruro cuproso(I), el bromuro cuproso(I), el yoduro cuproso(I), el cianuro cuproso(I), el acetato férrico(III), el tetraquis-(trifenilfosfina)-paladio, el dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio y el cloruro de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferrocenopaladio(II).

10 Preferentemente pueden emplearse también complejos de paladio o de níquel, que se generen en la mezcla de la reacción añadiéndose por separado a la mezcla de la reacción una sal de paladio o una sal de níquel y una sustancia que actúe como ligando de complejo. Como ejemplos de formadores de ligandos pueden citarse: el trietilfosfano, el tri-terc.-butilfosfano, el triciclohexilfosfano, el 2-(díciclohexilfosfan)-bifenilo, el 2-(di-terc.-butilfosfan)-bifenilo, 2-(díciclohexilfosfan)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, el trifenilfosfano, el tris-(o-tolil)-fosfano, el 3-(difenilfosfino)bencenosulfonato de sodio, el tris-2-(metoxifenil)-fosfano, el 2,2'-bis-(difenilfosfan)-1,1'-binaftilo, el 1,4-bis-(difenilfosfan)-butano, el 1,2-bis-(difenilfosfan)-etano, el 1,4-bis-(díciclohexilfosfan)-butano, el 1,2-bis-(díciclohexilfosfan)-etano, el 2-(díciclohexilfosfan)-2'-(N,N-dimetilamino)-bifenilo, el bis(difenilfosfino)ferroceno y el fosfito de tris-(2,4-terc.-butilfenilo).

Las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites en la realización del procedimiento (a) según la invención. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 0°C y 80°C.

En la realización de la primera etapa del procedimiento (a), según la invención,

se emplean, sobre un mol de la dihalógeno-triazolo-pirimidina de la fórmula (II), en general, desde 1 hasta 10 moles, preferentemente desde 1 hasta 3 moles de un compuesto metálico de la fórmula (III). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

5 En la realización de la segunda etapa del procedimiento según la invención (a, variante α) entran en consideración como diluyentes, todos los disolventes orgánicos, inertes, usuales. Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos halogenados, tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter,
10 el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los ésteres tales como el acetato de
15 metilo o el acetato de etilo, los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano.

Las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites también en la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante α) según la invención. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C,
20 preferentemente a temperaturas comprendidas entre 20°C y 100°C.

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante α), según la invención, se hace reaccionar la triazolopirimidina de la fórmula (Ia) con una cantidad equivalente o con un exceso de un compuesto metálico de la fórmula (IV). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

25 En la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante β) según la invención entran en consideración como diluyentes todos los disolventes usuales para las

reacciones de Grignard. Preferentemente pueden emplearse éteres, tal como el dietiléter.

Las temperaturas de la reacción pueden variar en la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante β), según la invención, dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre -20°C y 80°C , preferentemente
5 a temperaturas comprendidas entre 0°C y 60°C .

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante β), según la invención, se hace reaccionar la triazolopirimidina de la fórmula (Ia) con una cantidad equivalente o con un exceso de un compuesto de Grignard de la fórmula (V). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

10 Como diluyentes entran en consideración, para la realización del procedimiento (b) según la invención, todos los disolventes usuales para este tipo de halogenaciones. Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos alifáticos o aromáticos, halogenados, tal como el clorobenceno. Como diluyente puede actuar incluso el propio agente de halogenación, por ejemplo el oxicloruro de fósforo o una mezcla de los agentes para la
15 halogenación.

Las temperaturas pueden variar también dentro de amplios límites en el caso de la realización del procedimiento (b). En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C , preferentemente entre 10°C y 120°C .

En el caso de la realización del procedimiento (b) se hace reaccionar la dihidroxi-
20 triazolopirimidina de la fórmula (IV), en general, con un exceso de agente para la halogenación. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

Como diluyentes entran en consideración en el caso de la realización del procedimiento (c) todos los disolventes orgánicos inertes, usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse los alcoholes, tales como el metanol, el
25 etanol, el n-propanol, el i-propanol, el n-butanol y el terc.-butanol.

Como agentes aceptores de ácido entran en consideración, en el caso de la

realización del procedimiento (c), todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales para este tipo de reacciones. Preferentemente pueden emplearse las aminas terciarias, tales como la tributilamina o la piridina. También un exceso de la amina empleada puede actuar como diluyente.

- 5 Las temperaturas pueden variar dentro de amplios límites en el caso de la realización del procedimiento (c). En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 20°C y 200°C, preferentemente entre 50°C y 180°C.

Para la realización del procedimiento (c) se emplean el heteroarilmalonato de la fórmula (VII) y el aminotriazol de la fórmula (VIII), en general, en cantidades
10 equivalentes. No obstante es posible también emplear uno u otro de los componentes en un exceso. La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

En el caso de la realización de los procedimientos (d) y (e) según la invención, entran en consideración como diluyentes todos los disolventes inertes orgánicos, usuales. Preferentemente pueden emplearse los hidrocarburos halogenados, tales como
15 por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas, tales como la N,N-
20 dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida; los sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido; las sulfonas, tal como el sulfolano; los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el n- o el i-propanol, el n-, el i-, el sec.- o el terc.-butanol, el etanodiol, el propano-1,2-diol, el etoxietanol, el metoxietanol, el
25 dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o agua pura.

Como sales de cobre entran en consideración, en el caso de la realización de los procedimientos (d) y (e), según la invención, respectivamente las sales de cobre usuales. Preferentemente pueden emplearse el cloruro cuproso(I) o el bromuro cuproso(I).

Como aceptores de ácido entran en consideración, en el caso de la realización de los procedimientos (d) y (e), según la invención, respectivamente todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales. Preferentemente pueden emplearse los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc.-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el acetato de calcio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el bicarbonato de potasio y el bicarbonato de sodio y, además, compuestos de amonio tales como el hidróxido de amonio, el acetato de amonio y el carbonato de amonio, así como aminas terciarias, tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).

Las temperaturas de la reacción, en el caso de la realización de los procedimientos (d) y (e), según la invención, pueden variar también dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas comprendidas entre 0°C y 150°C, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 0°C y 80°C.

En el caso de la realización del procedimiento (d), según la invención, se emplean, por 1 mol de halógeno-piridina de la fórmula (IX), en general, desde 1 hasta 15 moles, preferentemente desde 1,3 hasta 8 moles de malonato de la fórmula (X). La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales.

En el caso de la realización del procedimiento (e), según la invención, se emplean, por 1 mol de halógeno-pirimidina de la fórmula (XI), en general, desde 1 hasta 15 moles, preferentemente desde 1,3 hasta 8 moles de malonato de la fórmula (X). La elaboración se lleva a cabo también según métodos usuales.

- 5 Los procedimientos según la invención se llevan a cabo, en general, bajo presión atmosférica. No obstante es posible también trabajar bajo presión elevada.

Los productos según la invención presentan una potente actividad microbici da y pueden emplearse para combatir microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de las plantas y en la protección de los materiales.

- 10 Los fungicidas se emplean en la protección de las plantas para la lucha contra Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes y Deuteromycetes.

- Los bactericidas pueden emplearse en la protección de las plantas para la lucha contra Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae y
15 Streptomycetaceae.

De manera ejemplificativa, pero sin carácter limitativo, pueden citarse algunos patógenos de las enfermedades fúngicas y bacterianas, que quedan abarcadas por las definiciones generales, anteriormente indicadas:

- tipos de Xanthomonas, tales como, por ejemplo, Xanthomonas campestris pv. oryzae;
20 tipos de Pseudomonas, tales como, por ejemplo, Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
tipos de Erwinia, tales como, por ejemplo, Erwinia amylovora;
tipos de Pythium, tales como, por ejemplo, Pythium ultimum;
tipos de Phytophthora, tales como, por ejemplo, Phytophthora infestans;
tipos de Pseudoperonospora, tales como, por ejemplo, Pseudoperonospora humuli o
25 Pseudoperonospora cubensis;
tipos de Plasmopara, tales como, por ejemplo, Plasmopara viticola;

- 29 -

- tipos de *Bremia*, tales como, por ejemplo, *Bremia lactucae*;
- tipos de *Peronospora*, tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
- tipos de *Erysiphe*, tales como, por ejemplo, *Erysiphe graminis*;
- tipos de *Sphaerotheca*, tales como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;
- 5 tipos de *Podosphaera*, tales como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- tipos de *Venturia*, tales como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- tipos de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres* o *P. graminea*
(forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Cochliobolus*, tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus*
- 10 (forma de conidios: *Drechslera*, sinónimo: *Helminthosporium*);
- tipos de *Uromyces*, tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;
- tipos de *Puccinia*, tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita*;
- tipos de *Sclerotinia*, tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- tipos de *Tilletia*, tales como, por ejemplo, *Tilletia caries*;
- 15 tipos de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*;
- tipos de *Pellicularia*, tales como, por ejemplo, *Pellicularia sasakii*;
- tipos de *Piricularia*, tales como, por ejemplo, *Piricularia oryzae*;
- tipos de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- tipos de *Botrytis*, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- 20 tipos de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;
- tipos de *Leptosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria nodorum*;
- tipos de *Cercospora*, tales como, por ejemplo, *Cercospora canescens*;
- tipos de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria brassicae*;
- tipos de *Pseudocercospora*, tales como, por ejemplo, *Pseudocercospora*
- 25 *herpotrichoides*.

Los productos activos según la invención presentan también un potente efecto

reforzador en las plantas. Estos son adecuados, por lo tanto, para movilizar las fuerzas de resistencia propias de las plantas contra el ataque de los microorganismos indeseables.

Se entenderán en este contexto por productos reforzadores de las plantas (inductores de resistencia) aquellas sustancias que sean capaces de estimular el sistema inmunológico de las plantas de tal manera que, las plantas tratadas desarrollen una amplia resistencia
5 contra los microorganismos cuando se produzca una inoculación ulterior con estos microorganismos indeseados.

Debe entenderse por microorganismos indeseados, en el caso presente, hongos fitopatógenos, bacterias y virus. Los productos según la invención pueden emplearse, por lo
10 tanto, para generar resistencia en las plantas, dentro de un lapso de tiempo determinado a partir del tratamiento, contra el ataque debido a los patógenos citados. El lapso de tiempo, dentro del cual se provoca su resistencia, se extiende, en general, desde 1 hasta 10 días, preferentemente desde 1 hasta 7 días desde el tratamiento de las plantas con los productos activos.

15 La buena compatibilidad con las plantas y los productos activos a las concentraciones necesarias para la lucha contra las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes aéreas de las plantas, de plántones y semillas y del suelo.

En este caso pueden emplearse los productos activos, según la invención, con un éxito especialmente bueno para la lucha contra las enfermedades de los cereales, tales
20 como, por ejemplo, contra tipos de Erysiphe, contra las enfermedades de las plantaciones de viñedos, de frutales y de hortalizas, tales como por ejemplo, contra tipos de Botrytis, de Venturia, de Sphaerotheca y de Podosphaera.

Los productos activos según la invención son adecuados también para aumentar el rendimiento de las cosechas. Además tiene una baja toxicidad y presentan una buena
25 compatibilidad para con las plantas.

Los productos activos, según la invención, pueden emplearse, en caso dado, en

determinadas concentraciones y cantidades de aplicación, también como herbicidas, para influenciar el crecimiento de las plantas, así como para la lucha contra las plagas animales. Estos pueden emplearse en caso dado, también, a modo de productos intermedios y de producto de partida para la síntesis de otros productos activos.

- 5 Según la invención pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por plantas se entenderán en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los métodos convencionales y cultivo y de optimación o por medio de métodos
- 10 biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas deben entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplificativa hojas, agujas, tallos, troncos,
- 15 flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento según la invención de plantas y partes de las plantas con los productos activos se lleva a cabo de forma directa o por acción sobre el medio ambiente, el

20 biotopo o el recinto de almacenamiento según los métodos de tratamientos usuales, por ejemplo mediante inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha y, en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además por recubrimiento con una o varias capas.

Los productos según la invención pueden emplearse en la protección de los

25 materiales industriales contra el ataque y la destrucción debidos a los microorganismos indeseables.

Se entenderán por materiales industriales en el presente contexto los materiales no vivos, que hayan sido elaborados para el empleo en la técnica. A modo de ejemplo los materiales técnicos, que quedarían protegidos contra las modificaciones o destrucciones microbianas por medio de los productos activos según la invención, son pegamentos, colas, 5 papel y cartón, textiles, cuero, madera, pinturas y artículos de material sintético, lubricantes en frío y otros materiales. En el ámbito de los materiales a ser protegidos pueden citarse también partes de instalaciones de producción, por ejemplo circuitos cerrados de agua de refrigeración, que puedan quedar perjudicados por la multiplicación de los microorganismos. En el ámbito de la presente invención pueden citarse a modo de 10 materiales técnicos preferentemente pegamentos, colas, papel y cartones, cuero, madera, pinturas, lubricantes en frío y líquidos caloportadores, de forma especialmente preferente la madera.

Como microorganismos, que pueden provocar la descomposición o la modificación de los materiales técnicos, pueden citarse a modo de ejemplos bacterias, hongos, levaduras, 15 algas y organismos mucilaginosos. Preferentemente los productos activos según la invención actúan contra hongos, especialmente contra mohos, hongos coloreadores y destructores de la madera (Basidiomycetes) así como contra organismos mucilaginosos y algas.

A modo de ejemplo pueden citarse los microorganismos de los tipos siguientes:

- 20 Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,
- Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,
- Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,
- Coniophora, tal como *Coniophora puetana*,
- Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*,
- 25 Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,
- Polyporus, tal como *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, tal como Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, tal como Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, tal como Trichoderma viride,

Escherichia, tal como Escherichia coli,

5 Pseudomonas, tal como Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, tal como Staphylococcus aureus.

Los productos activos pueden transformarse, en función de sus respectivas propiedades físicas y/o químicas, en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles,
10 microencapsulados en materiales polímeros y en masas de recubrimiento para semillas, así como formulaciones de nebulizado en frío y en caliente en volumen ultra-bajo (ULV).

Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo por mezcla de los productos activos con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos, gases licuados, que se encuentran a presión y/o materiales de soporte sólidos, en caso dado con empleo de
15 agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma. En el caso del empleo de agua como agente extendedor pueden emplearse también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración fundamentalmente: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, o alquilnaftalinas, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados.
20 Tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol, así como éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua. Por agentes extendedores o
25 materiales de soporte gaseosos licuados se quieren indicar aquellos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores para aerosol,

tales como los hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono. Como materiales de soporte sólidos entran en consideración, por ejemplo, harinas minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, cretas, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, o tierra de diatomeas y harinas minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos. Como materiales de soporte sólido para granulados entran en consideración: por ejemplo minerales quebrados y fracciones tal como calcita, mármol, pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos constituidos a partir de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados constituidos a partir de material orgánico tales como serrín, cáscaras de nueces de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco. Como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos polioxietilenados, éteres de alcoholes grasos polioxietilenados, por ejemplo alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina. Como dispersantes entran en consideración, por ejemplo lejías sulfiticas de lignina y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulares o en forma de látex, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitina y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden emplearse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálicos y materiales nutrientes en trazas, tales como sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdeno, de cinc.

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95 % en peso de producto

activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

Los productos activos según la invención pueden presentarse como tales o en sus formulaciones también en mezcla con fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas o insecticidas conocidos, para ampliar, de este modo, por ejemplo el espectro de actividad o el desarrollo de la resistencia. En muchos casos se obtienen efectos sinérgicos, es decir que la actividad de la mezcla es mayor que la actividad de los componentes individuales.

Como componentes de mezcla entran en consideración, por ejemplo, los compuestos siguientes:

Fungicidas:

- 10 2-fenilfenol; sulfato de 8-hidroxiquinolina;
Acibenzolar-S-metilo; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potasio;
Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;
Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropilo; Benzamacril; Benzamacril-
isobutilo; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole;
- 15 Bupirimate; Buthiobate; butilamina;
polisulfuro de calcio; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin;
Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb;
Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil;
Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;
- 20 Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet;
Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol;
Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap;
Diphenylamine; Dipyrrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon;
Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;
- 25 Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram;
Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam;

- Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide;
 Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil;
 Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodio; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr;
 Furcarbanil; Furmecyclox;
- 5 Guazatine;
 hexaclorobenceno; Hexaconazole; Hymexazol;
 Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetato; Iminoctadine tris(albesilato);
 Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane;
 Isovaledione;
- 10 Kasugamycin; Kresoxim-metilo;
 Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipirim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M;
 Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax;
 Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin;
 Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropilo; Noviflumuron; Nuarimol;
- 15 Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; ácido oxolínico; Oxpoconazole; Oxycarboxin;
 Oxyfenthiin;
 Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide;
 Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz;
 Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodio; Propiconazole; Propineb; Proquinazid;
- 20 Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon;
 Pyroxyfur; Pyrrolnitrine;
 Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;
 Simeconazole; Spiroxamine; azufre;
 Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole;
- 25 Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-metilo; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-metilo;
 Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide;

- 37 -

Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;

Uniconazole;

Validamycin A; Vinclozolin;

Zineb; Ziram; Zoxamide;

5 (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metilo-2-
[(metilsulfonil)amino]-butanoamida;

1-(1-naftalenil)-1H-pirrol-2,5-diona;

2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina;

2-amino-4-metilo-N-fenil-5-tiazolcarboxamida;

10 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida;

3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo;

Actinovate;

cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol;

1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo;

15 carbonato monopotásico;

N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida;

tetratiocarbonato de sodio;

así como sales y preparaciones de cobre, tales como mezcla de Bordeaux; hidróxido de
cobre; naftenato de cobre; oxiclورو de cobre; sulfato de cobre; Cufraneb; óxido de

20 cobre; Mancopper; oxina de cobre.

Bactericidas:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin,

Octhilinon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,

Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

25 **Insecticidas / acaricidas / nematocidas:**

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin,

- AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin isómero 1R, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-metilo, Azinphos-etilo, Azocyclotin,
- 5 Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis cepa EG-2348, Bacillus thuringiensis cepa GC-91, Bacillus thuringiensis cepa NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-ciclopentil-isómero,
- 10 Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-etilo, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-metilo), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpiridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb,
- 15 Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-metilo, Chlorpyrifos (-etilo), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia
- 20 pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (isómero 1R-trans), Cyromazine,
- DDT, Deltamethrin, Demeton-S-metilo, Demeton-S-metilosulfona, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran,
- 25 Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoato, Empenthrin (isómero 1R), Endosulfan,

- Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin óxido, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad,
- 5 Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,
- 10 Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, granulovirus, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin,
- 15 Japonilure, Kadethrin, poliedrovirus nucleares, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodio, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion,
- 20 Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron,
- 25 Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl,

Oxydemeton-metilo,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-metilo, Parathion (-etilo), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (isómero 1R-trans), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butóxido, Pirimicarb,
 5 Pirimiphos-metilo, Pirimiphos-etilo, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos,

- 10 Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinhos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon,
 15 Tetramethrin, Tetramethrin (isómero 1R), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrithos, Thiocyclam hidrógeno oxalato, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodio, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocyttrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
 20 Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,
 25 el compuesto propilcarbamato de 3-metil-fenilo (Tsumacide Z),
 el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoretil)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-

carbonitrilo (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) y el correspondiente isómero endo (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (véase la publicación WO-96/37494, WO-98/25923), así como preparados, que contengan extractos vegetales con actividad insecticida, nematodos, hongos o virus.

- 5 También es posible una mezcla con otros productos activos conocidos, tales como herbicidas o con abonos y reguladores del crecimiento.

Además, los compuestos según la invención de la fórmula (I) presentan también efectos antimicóticos muy buenos. Tienen un espectro de actividad antimicótica muy amplio, especialmente contra dermatofitos y blastomicetos, mohos y contra hongos difásicos (por ejemplo contra especies de *Candida*, tal como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) así como *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus*, tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton*, tal como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de microesporas, tal como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no representa en modo alguno una limitación del espectro micótico a ser considerado sino que tiene únicamente un carácter orientativo.

10
15

Además, los compuestos de la fórmula (I), según la invención, son adecuados para reprimir el crecimiento de células tumorales en los seres humanos y en los mamíferos. Esto se basa en una interacción de los compuestos según la invención con tubulina y microtúbulos y mediante el favorecimiento de la polimerización de microtúbulos.

20

Con esta finalidad puede administrarse una cantidad eficaz de uno o de varios compuestos de la fórmula (I) o de sales farmacéuticamente aceptables de los mismos.

Los productos activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas tales como soluciones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de empolvado y granulados listos para su utilización. La aplicación se efectúa de manera

25

usual, por ejemplo mediante regado, pulverización, empolvado, esparcimiento, espolvoreado, espumado, aplicación a brocha etc. Además es posible aplicar los productos activos según el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar en el suelo la preparación del producto activo o el propio producto activo. Igualmente pueden tratarse las semillas de
5 las plantas.

Cuando se emplean los productos activos según la invención como fungicidas las cantidades de aplicación pueden variar dentro de amplios límites según el tipo de la aplicación. Cuando se tratan las partes de las plantas, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre
10 10 y 1.000 g/ha. En el caso del tratamiento de las semillas las cantidades de aplicación del producto activo se encuentran, en general, entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semillas, preferentemente entre 0,01 y 10 g por kilogramo de semillas. En el caso del tratamiento del terreno, las cantidades de aplicación de producto activo se encuentran, en general, entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 1 y 5.000g /ha.

15 Tal como ya se ha indicado anteriormente, pueden tratarse según la invención, todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas así como sus partes de origen silvestre o que se obtienen por métodos convencionales de cultivo biológico, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos. En otra forma preferente de realización se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas,
20 que hayan sido obtenidas según métodos de ingeniería genética en caso dado en combinación con métodos convencionales (Genetically Modified Organisms -organismos genéticamente modificados-) y sus partes. La expresión "partes" o bien "partes de plantas" o "componentes de plantas" ha sido anteriormente explicada

De forma especialmente preferente se tratan plantas, según la invención, de las
25 variedades de plantas usuales en el mercado o que se encuentran en utilización. Por variedades de plantas se entienden plantas con nuevas propiedades ("características"), que

se han cultivado tanto por medio de cultivo convencional, como por mutagénesis o por técnicas recombinantes de DNA. Estas pueden ser variedades, biotipos o genotipos.

Según los tipos de plantas o bien las variedades de las plantas, de su localización y de las condiciones de crecimiento (terreno, clima, periodo de vegetación, alimentación) pueden presentarse también por medio del tratamiento según la invención efectos sobreaditivos (“sinérgicos”). De este modo son posibles, por ejemplo, menores cantidades de aplicación y/o ampliaciones del espectro de actividad y/o un reforzamiento del efecto de los productos empleables según la invención, mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas elevadas o bajas, mayor tolerancia contra la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados, que van mas allá del efecto esperable propiamente dicho.

A las plantas o bien variedades de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) a ser tratadas preferentemente según la invención, pertenecen todas las plantas, que han adquirido material genético mediante modificación por ingeniería genética, que proporcionan a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas (“características”). Ejemplos de tales propiedades son, un mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia frente a la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados. Otros ejemplos, especialmente señalables para tales propiedades son la mayor resistencia de las plantas frente a las plagas animales y microbianas, tal

como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se citaran las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, papa, algodón, colza así como plantaciones

5 de frutales (con los frutos manzana, pera, cítricos y uva), debiéndose señalar especialmente maíz, soja, papa, algodón y colza. Como propiedades (“características”) se señalará especialmente la mayor resistencia de las plantas frente a los insectos por medio de las toxinas generadas en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus Thuringiensis* (por ejemplo

10 por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como por sus combinaciones), (denominadas a continuación “plantas Bt”). Como propiedades (“características”) deben señalarse además, especialmente, la mayor resistencia de las plantas frente a los hongos, las bacterias y los virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina,

15 fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientes. Como propiedades (“características”) deben señalarse además, especialmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados productos activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, Glyphosate o Phosphinotricin (por ejemplo gen “PAT”). Los genes que proporcionan las respectivas

20 propiedades (“características”) deseadas pueden estar presentes también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de “plantas Bt” pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de papa, que se comercializan bajo las marcas registradas YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por

25 ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (papa). Como ejemplos de plantas tolerantes de los herbicidas pueden citarse variedades de maíz,

variedades de algodón y variedades de soja, que se comercializan bajo las marcas registradas Roundup Ready® (tolerancia contra Glyphosate, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra Phosphinotricin, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia contra imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente estas manifestaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o bien que se comercialicen o se desarrollen en el futuro con estas propiedades genéticas (“características”).

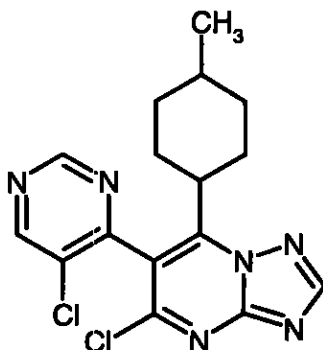
Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa según la invención con los compuestos de la fórmula general (I) o bien de las mezclas de los productos activos según la invención. Los sectores preferentes, anteriormente citados, en el caso de los productos activos o bien de las mezclas, son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Debe señalarse de manera especial el tratamiento de las plantas con los compuestos o bien con las mezclas indicadas especialmente en el presente texto.

La obtención y el empleo de los productos activos según la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

20 Ejemplos de obtención

Ejemplo 1

- 46 -



Preparación de la solución de Grignard:

Para la obtención de una solución de Grignard se añade, gota a gota, una solución de 5,0 g (28,235 mmoles) de bromuro de 4-metilciclohexilo en 25 ml de dietiléter bajo atmósfera de argón, a una mezcla formada de 0,686 g (28,235 mmoles) de limaduras de magnesio y 15 ml de dietiléter a temperatura ambiente. Tras breve calentamiento se establece la reacción exotérmica. La mezcla de la reacción se agita hasta que se hayan disuelto por completo las limaduras de magnesio. De este modo se obtiene una solución 0,7 molar de Grignard de bromuro de 4-metil-ciclohexil-magnesio en dietiléter, que se utiliza en estado recién preparado para la síntesis ulterior.

Procedimiento (a)

Se añaden, gota a gota, a una solución de 0,51 g (1,69 mmoles) de la 5,7-dicloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina en 15 ml de tetrahidrofurano, 1,5 ml de N-metilpirrolidona y 28 mg de acetnilacetato férrico(III), a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, 2,9 ml de la solución 0,7 molar, previamente preparada, de bromuro de 4-metil-ciclohexil-magnesio en dietiléter (solución de Grignard). Se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, se añade de nuevo 1 ml de solución de Grignard y se agita durante otra hora. A continuación se combina la mezcla de la reacción con 10 ml de acetato de etilo y 1 ml de ácido clorhídrico acuoso 1N y se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente.

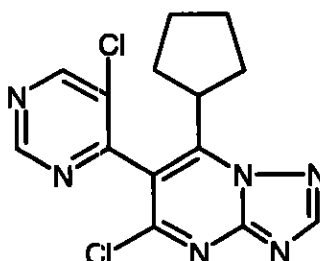
La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con otros 10 ml de acetato

- 47 -

de etilo. Las fases orgánicas, reunidas, se secan sobre sulfato de sodio y se concentran por evaporación bajo presión reducida. El residuo se filtra sobre gel de sílice a través de una columna corta con ciclohexano/acetato de etilo (3:1).

Se obtienen 77 mg (12 % de la teoría) de la 5-cloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)-7-(4-metilciclohexil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.
HPLC: $\log P = 3,27$.

Ejemplo 2



Procedimiento (a)

Se añade, gota a gota, a una solución de 0,50 g (1,66 mmoles) de la 5,7-dicloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina y 28 mg de acetnilacetato férrico(III) en 1,5 ml de tetrahidrofurano y 1,5 ml de N-metilpirrolidona, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón, 1 ml de una solución 2 molar, previamente preparada, de bromuro de ciclopentilmagnesio en dietiléter (solución de Grignard). Se agita durante 2 horas a temperatura ambiente y se combina la mezcla de la reacción a continuación con 10 ml de acetato de etilo y 1 ml de ácido clorhídrico acuoso 1N. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo remanente se filtra sobre gel de sílice a través de una columna corta con ciclohexano/acetato de etilo = 3:1. Se obtienen 73 mg (11,6 % de la teoría) de la 5-cloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)-7-ciclopentil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

HPLC: $\log P = 2,50$.

De acuerdo con posprocedimientos, anteriormente indicados, se obtienen, también, los compuestos de la fórmula (I), indicados en la tabla siguiente.

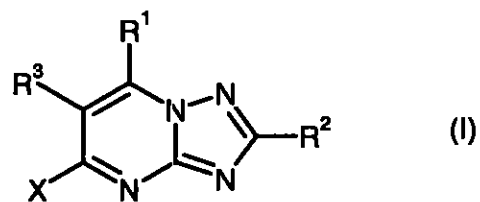
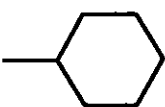
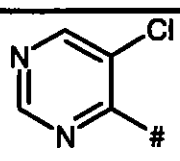
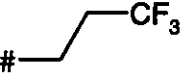
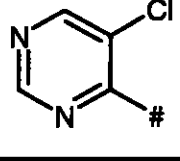
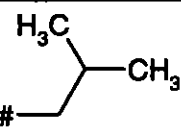
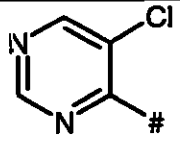
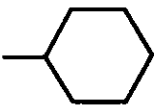
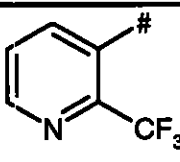
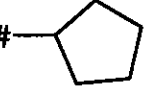
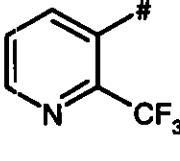
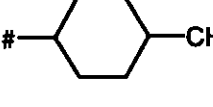
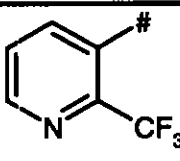
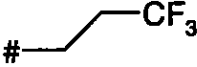
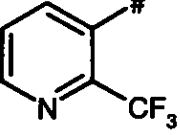
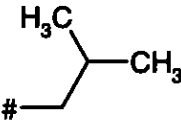
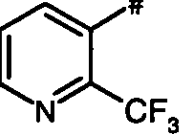


Tabla 1

Ejem. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	logP*	Pf.(°C):
3	#- 	H		Cl	2,79	
4	#- 	H		Cl	2,21	
5	#- 	H		Cl	2,26	
6	#- 	H		Cl		
7	#- 	H		Cl		
8	#- 	H		Cl		

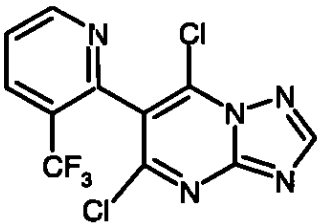
Ejem. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	logP*	Pf.(°C):
9		H		Cl		
10		H		Cl		

significa el punto de enlace

*) La determinación de los valores de logP se llevó a cabo de acuerdo con la Directiva EEC 79/831 Anexo V. A8 mediante HPLC (método de los gradientes, acetronitrilo / ácido fosfórico acuoso al 0,1 %)

Obtención de los productos de partida de la fórmula (II)

Ejemplo 11



Procedimiento (b)

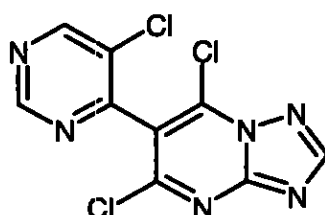
10 Se agitan 8 g (16 mmoles) de 6-(3-trifluorometil-piridin-2-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol con 12 ml de oxiclورو de fósforo. Se añaden, en porciones, 2,7 g de pentacloruro de fósforo. La mezcla se calienta bajo reflujo durante 2 horas. Tras refrigeración se concentra por evaporación la mezcla de la reacción bajo presión reducida, se combina con 100 ml de agua y se extrae 3 veces con 100 ml, cada vez, de
15 diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavan 2 veces con 50 ml de agua, se

- 50 -

secan sobre sulfato de sodio y se concentran por evaporación bajo presión reducida. El residuo se cromatografía con diclorometano / metilbutiléter (95:5) sobre gel de sílice. Se obtienen 1,4 g (25,7 % de la teoría) de 5,7-dicloro-6-(3-trifluórmethyl-piridin-2-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

5 HPLC: logP = 1,97

Ejemplo 12

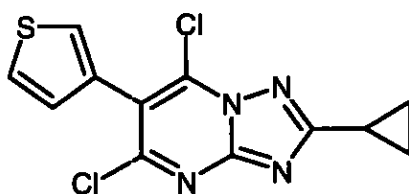


Procedimiento (b)

Se agitan 8 g (16 mmoles) de 6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol con 25 ml oxiclورو de fósforo. Se añaden, en porciones, 3,1 g de pentacloruro de fósforo. La mezcla se agita durante 3 horas a 110°C. Tras refrigeración hasta la temperatura ambiente se combina la mezcla de la reacción con 300 ml de agua y se extrae tres veces con 100 ml, cada vez, de diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se secan sobre sulfato de sodio y se concentran por evaporación a presión reducida. El residuo se cromatografía con hexano / acetato de etilo (9:1 - 5:1) sobre gel de sílice. Se obtienen 1,4 g (25,7 % de la teoría) de la 5,7-dicloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

HPLC: logP = 1,43.

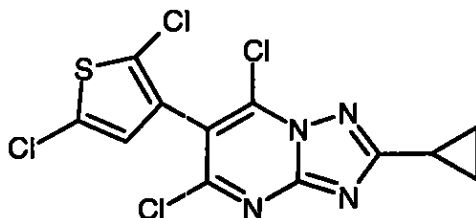
Ejemplo 13



- 51 -

Se combina una mezcla formada por 2,0 g (10,74 mmoles) de ácido 2-tienil-malónico y 1,33 g (10,74 mmoles) de 3-amino-5-ciclo-propil-1,2,4-triazol, a temperatura ambiente bajo agitación, en el transcurso de 2 minutos, con 41,13 g (286 mmoles) de oxiclورو de fósforo. A continuación se calienta durante 18 horas a 90°C y a
5 continuación se refrigera hasta la temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se vierte en 250 ml de agua helada y la suspensión formada en este caso se agita durante 1 hora. Se efectúa una filtración por succión y se lava con 50 ml de agua. Para la purificación adicional se suspende el producto en 50 ml de ciclohexano/acetato de etilo = 1:1 y se hierve brevemente, a continuación se refrigera, se filtra por succión a través
10 de una columna corta de gel de sílice y se lava 8 veces con 50 ml, cada vez, de ciclohexano/acetato de etilo = 1:1. El filtrado se seca sobre sulfato de sodio y a continuación se filtra de nuevo. El residuo del filtro se lava finalmente con un poco de ciclohexano/acetato de etilo = 1:1. El conjunto del filtrado se concentra por evaporación bajo presión reducida. Se obtienen 1,73 g (50,7 % de la teoría) de la 5,7-dicloro-2-ciclopropil-6-(tien-3-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina en forma de un producto sólido
15 de color beige.

Ejemplo 14

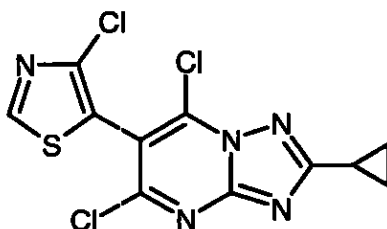


Se hace pasar, durante 2 horas, a temperatura ambiente, una corriente de cloro gaseoso, a través de una solución de 6,0 g (19,28 mmoles) de la 5,7-dicloro-2-ciclopropil-6-(tien-3-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina en 80 ml de ácido acético. A
20 continuación se concentra la mezcla de la reacción por evaporación bajo presión

- 52 -

reducida. El residuo remanente se cromatografía con ciclohexano/acetato de etilo = 2:1 sobre gel de sílice. El residuo, obtenido tras la concentración por evaporación del eluato, se agita con ciclohexano/acetato de etilo = 1:1, a continuación se separa mediante filtración por succión y se hierve. Las lejías madre, que se forman en primer lugar, se cromatografían de nuevo, tras concentración por evaporación bajo presión reducida, con ciclohexano/acetato de etilo = 1:1 sobre gel de sílice. De este modo se obtienen 2,7 g (50,5 % de la teoría) de la 5,7-dicloro-2-ciclopropil-6-(2,5-dicloro-tien-3-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

Ejemplo 15



10

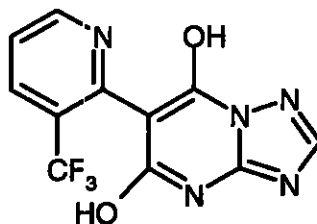
Se combina una solución de 17,0 g (54,89 mmoles) de la 2-ciclopropil-6-(4-cloro-tiazol-5-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol en 51,2 ml de oxiclورو de fósforo, bajo agitación a temperatura ambiente, en porciones, con 5,72 g (27,44 mmoles) de pentacloruro de fósforo. Una vez concluida la adición se agita la mezcla de la reacción durante 3 horas, a 110°C, a continuación se refrigera hasta la temperatura ambiente y se vierte sobre agua helada. Se extrae varias veces con diclorometano, se seca la fase orgánica sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo remanente se cromatografía con ciclohexano/acetato de etilo = 3:1 sobre gel de sílice. De este modo se obtienen 0,35 g (1,66 % de la teoría) de la 5,7-dicloro-2-ciclopropil-6-(4-cloro-tiazol-5-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina.

15

20

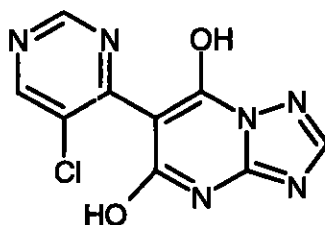
HPLC: logP = 2,46.

Obtención de los productos de partida de la fórmula (VI)

Ejemplo 16**Procedimiento (c)**

Se agitan 5,5 g (19,84 mmoles) del 2-(3-trifluórmethyl-piridin-2-il)-malonato de dimetilo y 1,67 g (19,84 mmoles) de 3-amino-1,2,4-triazol en 5,2 ml de tributilamina durante 2 horas a 180°C. El metanol, formado durante la reacción, se elimina de manera continua, por destilación. Tras la refrigeración se separa el producto deseado de la tributilamina. La tributilamina se separa por decantación y el 6-(3-trifluórmethyl-piridin-2-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol obtenido (rendimiento: aproximadamente 8 g, pureza 60 %) se emplea en la siguiente etapa de la reacción sin otra purificación.

HPLC: logP = -0,23.

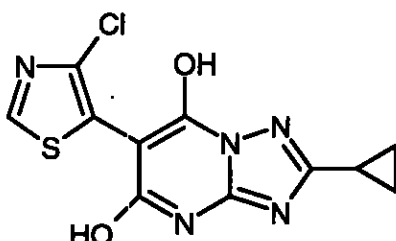
Ejemplo 17**Procedimiento (c)**

Se agitan 10 g (40,9 mmoles) del 2-(5-cloro-4-pirimidin-2-il)-malonato de dimetilo y 3,44 g (40,9 mmoles) de 3-amino-1,2,4-triazol en 10,7 ml de tributilamina durante 2 horas a 185°C. El metanol, que se forma durante la reacción se elimina de manera continua, por destilación. Tras la refrigeración se separa el producto deseado de la tributilamina. La tributilamina se separa por decantación y el 6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol obtenido (rendimiento:

aproximadamente 15 g, pureza 11 %, aproximadamente 15 % de la teoría) se emplea en la siguiente etapa de la reacción sin otra purificación.

HPLC: logP = -0,23.

Ejemplo 18



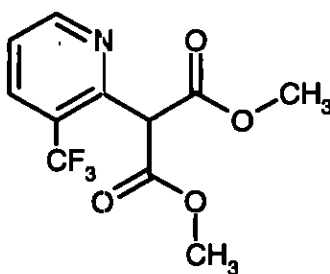
5

Se agita una mezcla formada por 8,5 g (34,05 mmoles) del 2-(4-cloro-tiazol-5-il)-malonato de dimetilo, 4,23 g (34,05 mmoles) del 3-amino-5-ciclopropil-1,2,4-triazol y 8,92 ml de tri-n-butil-amina durante 2 horas a 185°C. En este caso se elimina por destilación en continuo el metanol formado durante la reacción. Tras la refrigeración se decanta la tri-n-butil-amina desprendida. De este modo se obtienen 18 g de un producto que, según la HPLC, está constituido en un 64 % por el 2-ciclopropil-6-(4-cloro-tiazol-5-il)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol.

HPLC: logP = 0,10.

Obtención de los productos de partida de la fórmula (VII-a)

Ejemplo 19



Procedimiento (d)

Se suspenden 9 g (207 mmoles) de dispersión de hidruro de sodio al 60 % en 300

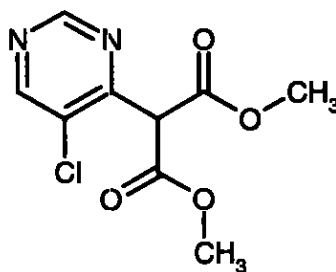
- 55 -

ml de dioxano. Se añaden, gota a gota, a 55-60°C, 27,29 g (206,6 mmoles) de malonato de dimetilo y se agita durante otros 30 minutos a la misma temperatura. Tras adición de 8,18 g (82,63 mmoles) de cloruro cuproso (I) se calienta a 80°C y se agregan entonces, gota a gota, 15 g (82,63 mmoles) de 2-cloro-3-trifluórmethylpiridina. La mezcla de la
5 reacción se agita durante otras 14 horas a 100°C. Tras la subsiguiente refrigeración hasta 15-20°C, se añade, gota a gota, lentamente ácido clorhídrico concentrado hasta que la mezcla reaccione de manera ácida. Ahora se añaden 600 ml de agua y 300 ml de diclorometano y se separan por filtración los componentes insolubles. La fase orgánica se separa del filtrado, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo
10 presión reducida. El residuo se cromatografía con hexano / acetato de etilo (4:1) sobre gel de sílice. Se obtienen 10,1 g (40 % de la teoría) de 2-[3-Trifluórmethyl]-pirimidin-2-il)-malonato de dimetilo.

HPLC: logP = 2,05.

Obtención de los productos de partida de la fórmula (VII-b)

15 Ejemplo 20



Procedimiento (e)

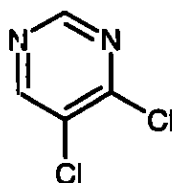
Se suspenden 2,6 g (65,4 mmoles) de suspensión de hidruro de sodio al 60 % en 100 ml de tetrahydrofurano. Se añaden, a 0°C, 6,9 g (52,4 mmoles) de malonato de dimetilo y se agita durante 0,5 a la misma temperatura. A continuación se añade, gota a
20 gota, una solución de 6,5 g (43,63 mmoles) de 4,5-dicloropirimidina en 50 ml tetrahydrofurano y se agita durante otras 3 horas a temperatura ambiente. A continuación

- 56 -

se añaden, gota a gota, lentamente 150 ml de ácido clorhídrico 1N y se extrae a continuación con 100 ml de diclorometano. La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo se cromatografía con metil-t-butiléter / éter de petróleo (1:9) sobre gel de sílice. Se obtienen 7 g (65,6 % de la teoría) del 2-(5-cloro-4-pirimidin-2-il)-malonato de dimetilo. HPLC: logP = 1,33.

Obtención de la 4,5-dicloropirimidina

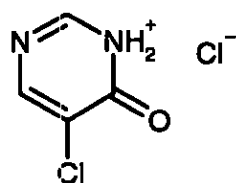
Ejemplo 21



Se añaden a una solución de 112,5 g (673,7 mmoles) de cloruro de 5-cloro-6-oxo-1,6-dihidropirimidin-1-io en 630 ml oxiclورو de fósforo 1,6 ml de dimetilamina y se calienta durante 3 horas a reflujo. A continuación se elimina por destilación el oxiclورو de fósforo en exceso bajo presión reducida. Tras la refrigeración se vierte el residuo sobre 1,5 litros de agua helada, se extrae con 500 ml de diclorometano, se seca la fase orgánica sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación bajo presión reducida. Se obtienen 72,3 g (66,3 % de la teoría) de la 4,5-dicloropirimidina. HPLC: logP = 1,35.

Obtención del cloruro de 5-cloro-6-oxo-1,6-dihidropirimidin-1-io

Ejemplo 22

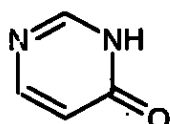


Se añaden a una solución de 77 g (0,8 moles) de 4(3H)-pirimidinona en 770 ml

- de ácido acético glacial 6,5 g (40 mmoles) de cloruro férrico-III y se borbotean, en el transcurso de 2 horas, a 40-45°C, 113,6 g (1,6 moles) de cloro. La mezcla de la reacción se refrigera a 15°C, el producto sólido formado se separa mediante filtración por succión y se lava con éter. Se obtienen 112,5 g (84 % de la teoría) del cloruro de 5-cloro-6-oxo-1,6-dihidropirimidin-1-ilo.

Obtención de la 4(3H)-pirimidinona

Ejemplo 23



- Se calienta una mezcla de 103 g (0,804 moles) de la 6-mercapto-4(1H)-pirimidinona (JP 50053381, Chem. Abstr. CAN 84:17404) y 141,5 g (1,2 moles) de níquel Raney en 1,2 litros de etanol durante 8 horas bajo reflujo. La solución se filtra en caliente, el residuo se lava con etanol y el filtrado se concentra por evaporación bajo presión reducida. Se obtienen 67,2 g (87 % de la teoría) de la 4(3H)-pirimidinona.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A

Ensayo con Podosphaera (manzano)/protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso de acetona.

24,5 Partes en peso de dimetilacetamida.

Emulsionante: 1 Parte en peso de alquil-aril-poliglicoléter.

- Para la obtención de una preparación de producto activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación de producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras el secado del

104

- 58 -

recubrimiento, formado por pulverización, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa del patógeno del mildiu del manzano *Podosphaera leucotricha*. Las plantas se disponen a continuación en el invernadero a 23°C aproximadamente y con una humedad relativa del aire del 70 % aproximadamente.

- 5 La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. En este caso 0 % significa un grado de actividad que corresponde al de los controles no tratados, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los productos según la invención, indicados en los ejemplos 1, 2, 3 y 4, un grado de actividad mayor que el 85 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha.

Ejemplo B

Ensayo con *Venturia* (manzano) / protector

Disolvente: 24,5 Partes en peso acetona.

24,5 Partes en peso dimetilacetamida.

- 15 **Emulsionante:** 1 Parte en peso alquil-aril-poliglicoléter

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada

- 20 Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Tras secado del recubrimiento, aplicado por pulverización, se inoculan las plantas con una suspensión acuosa de conidios del patógeno de la antracnosis del manzano *Venturia inaequalis* y permanecen a continuación durante 1 día aproximadamente a 20°C y con una humedad relativa del aire del 100 % en una cabina de incubación.

- 25 Las plantas se disponen a continuación en el invernadero a 21°C aproximadamente y con una humedad relativa del aire del 90 % aproximadamente.

- 59 -

La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. En este caso 0 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los productos según la invención, indicados en los ejemplos 1, 2, 3 y 4, un grado de actividad del 90 % y por encima de este valor con una cantidad de aplicación de 100 g/ha.

Ejemplo C

Ensayo con *Alternaria* (tomates) / protector

Disolvente: 49 Partes en peso de N,N-dimetilformamida.

10 **Emulsionante:** 1 Parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de una preparación conveniente de producto activo se mezcla 1 parte en peso de producto activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada

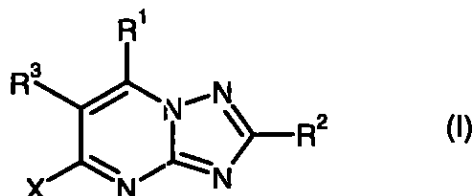
Para ensayar la actividad protectora se pulverizan plantas jóvenes de tomate con la preparación del producto activo en la cantidad de aplicación indicada. Las plantas se inoculan, al cabo de 1 día desde el tratamiento, con una suspensión de esporas de *Alternaria solani* y se dejan reposar a continuación durante 24 horas con una humedad relativa del aire del 100 % y a 20°C. Las plantas se dejan reposar a continuación con una humedad relativa del aire del 90 % y a una temperatura de 20°C.

20 Al cabo de 7 días, desde la inoculación, se lleva a cabo la evaluación. En este caso 0 % significa una actividad que corresponde al de los controles, mientras que un grado de actividad del 100 % significa que no se observa ataque.

En este ensayo muestran los productos según la invención, indicados en los ejemplos 1, 2 y 3, un grado de actividad del 100 % con una cantidad de aplicación de 25 750 g/ha.

REIVINDICACIONES

1.- Triazolopirimidinas de la fórmula



5 en la que

R¹ significa alquilo, en caso dado substituido, alquenilo, en caso dado substituido, alquinilo, en caso dado substituido, cicloalquilo en caso dado substituido, cicloalquenilo, en caso dado substituido o significa heterociclilo en caso dado substituido, enlazado a través de carbono,

10 R² significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado substituido o cicloalquilo, en caso dado substituido,

R³ significa heterociclilo, en caso dado substituido, y

X significa halógeno, ciano, alquilo, en caso dado substituido, alcoxi, en caso dado substituido, alquiltio, en caso dado substituido, alquilsulfinilo, en caso dado substituido o alquilsulfonilo, en caso dado substituido.

2.- Triazolopirimidinas de la fórmula (I), según la reivindicación 1, en las que

R¹ significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una a cinco veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o

- R¹ significa alquenilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por hidroxí, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 5
- R¹ significa alquínilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por ciano, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por tri(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)sililo y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido de una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 10
- R¹ significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido desde una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno, por halógenoalquilo con 1 o 2 átomos de carbono y 1 hasta 5 átomos de halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 15
- R¹ significa cicloalquénilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar substituido desde una hasta tres veces, de forma igual o de formas diferentes, por halógeno y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 20
- R¹ significa heterociclilo saturado o insaturado, enlazado a través de carbono, con 5 o 6 miembros e el anillo y 1 hasta 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclilo una o dos veces, por halógeno, por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, por ciano, por nitro, por
- 25

alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, por halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno y/o por halógenoalcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno,

5 R² significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, halógenoalquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y 1 hasta 9 átomos de halógeno o significa cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,

R³ significa heterociclilo saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y 1 hasta 4 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar
10 substituido el heterociclilo desde una hasta cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes,

por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitró,

por alquilo, por alcoxi, por hidroxiiiminoalquilo o por alcoxiiminoalquilo con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono por cada parte alquilo,

15 por halógenoalquilo o por halógenoalcoxi con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono y 1 hasta 7 átomos de halógeno,

y

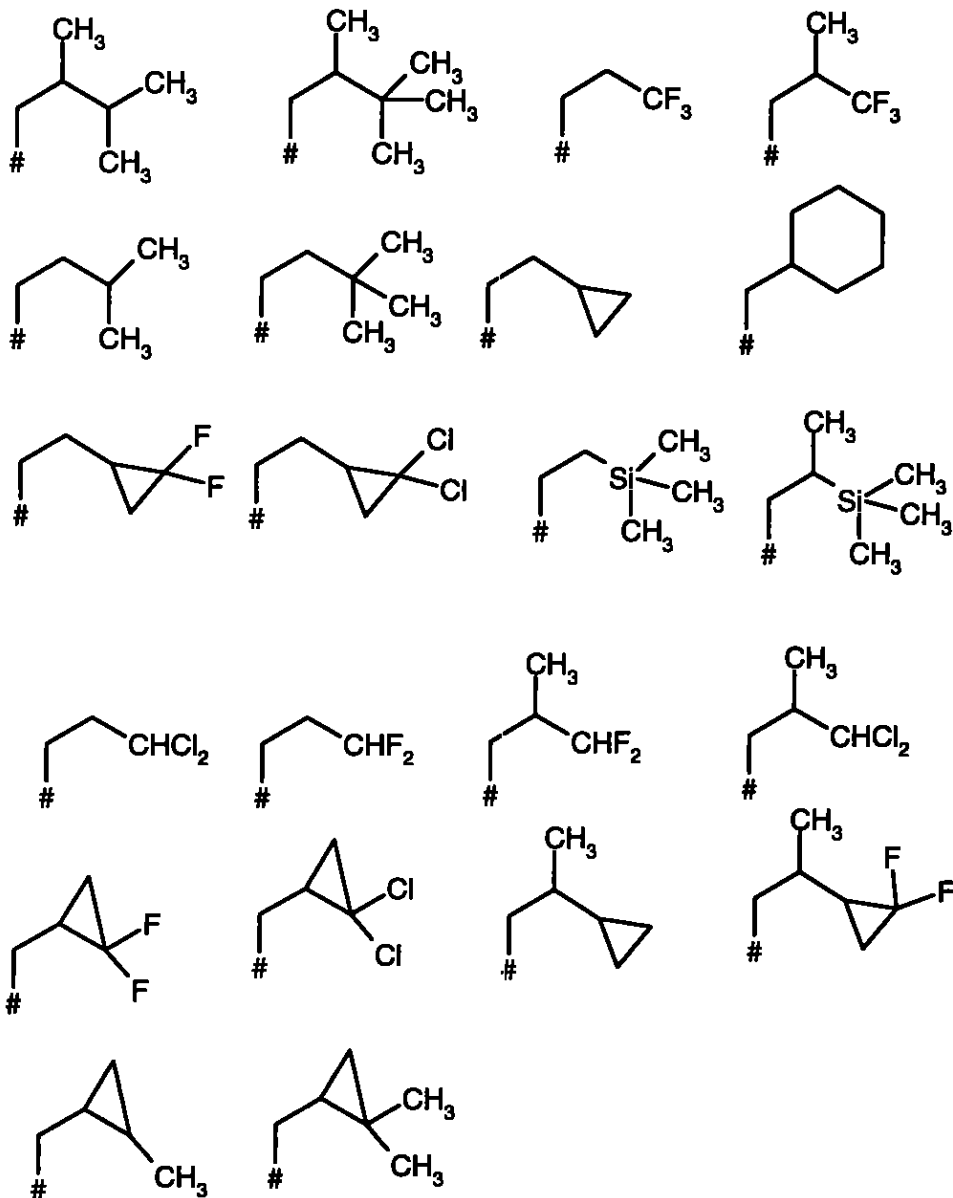
、 X significa flúor, cloro, bromo, ciano, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, alquiltio con 1 hasta 4 átomos de
20 carbono, alquilsulfinilo con 1 hasta 4 átomos de carbono o alquilsulfonilo con 1 hasta 4 átomos de carbono.

3.- Triazolopirimidinas de la fórmula (I), según las reivindicaciones 1 o 2, en las

que

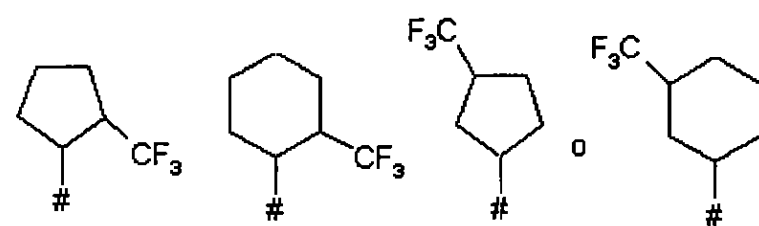
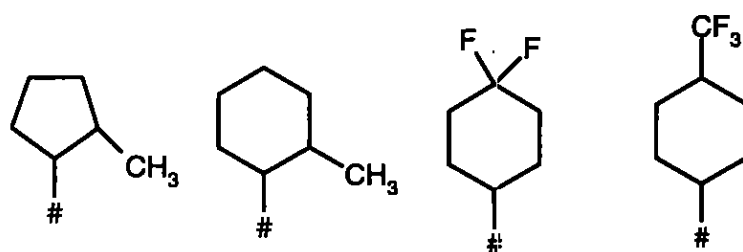
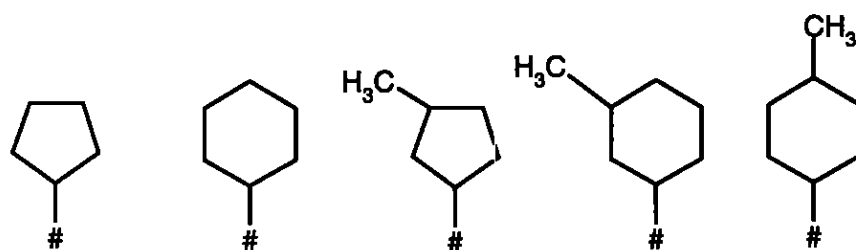
R¹ significa un resto de la fórmula

- 63 -



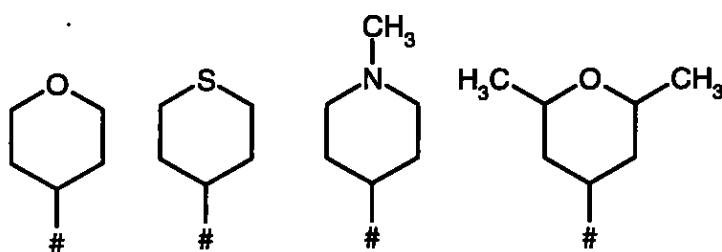
R¹ significa un resto de la fórmula

- 65 -

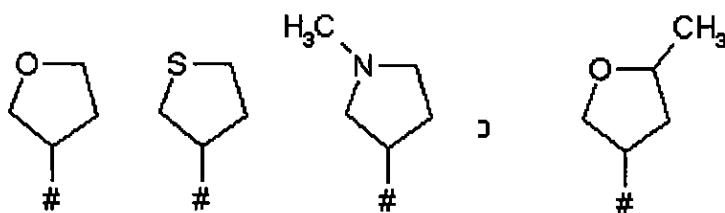


o

5 R¹ significa un resto de la fórmula



- 66 -



marcando # respectivamente el punto de enlace,

5 R^2 significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórmétilo, 1-trifluórmétil-2,2,2-trifluóretilo o heptafluorisopropilo,

10 R^3 significa piridilo, que está enlazado en la posición 2 o 4 y que puede estar substituido de una a cuatro veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluórmétilo, o

15 R^3 significa pirimidilo, que está enlazado en la posición 2 o 4 y que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluórmétilo, o

20 R^3 significa tienilo, que está enlazado en la posición 2 o 3 y que puede estar substituido de una a tres veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluórmétilo, o

R^3 significa tiazolilo, que está enlazado en la posición 2, 4 o 5 y que puede estar substituido una o dos veces, de forma igual o de formas diferentes por flúor, por

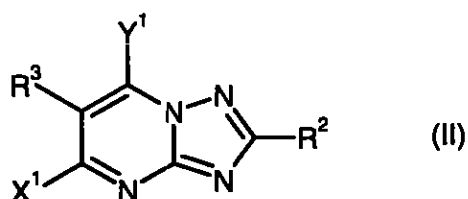
- 67 -

cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroxiiiminometilo, por hidroxiiiminoetilo, por metoxiiiminometilo, por metoxiiiminoetilo y/o por trifluormetilo y

X significa flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, metoxi o metiltio.

5 4.- Procedimiento para la obtención de triazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque

(a) se hacen reaccionar dihalógenotriazolopirimidinas de la fórmula



en la que

10 R² y R³ tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1 a 3 y

X¹ significa halógeno e

Y¹ significa halógeno,

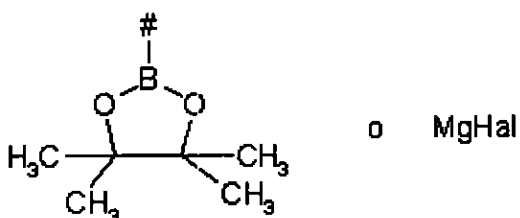
con compuestos metálicos de la fórmula



15 en la que

R¹ tiene el significado indicado en las reivindicaciones 1 a 3 y

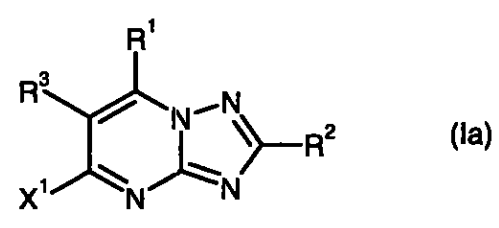
Me significa litio, dihidroxiboranilo o un resto de la fórmula



donde

20 Hal significa cloro o bromo,

en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y en caso dado en presencia de un catalizador y, en caso dado, se hacen reaccionar las triazolopirimidinas, obtenidas de este modo, de la fórmula (Ia)



5 en la que

R^1, R^2, R^3 y X^1 tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1 a 3, bien

$\alpha)$ con compuestos de la fórmula



10 en la que

R^4 significa alcoxi, en caso dado sustituido, alquiltio, en caso dado sustituido, alquilsulfinilo, en caso dado sustituido, alquilsulfonilo, en caso dado sustituido o significa ciano y

Me^1 significa sodio o potasio,

15 en caso dado en presencia de un diluyente,
o

$\beta)$ con compuestos de Grignard de la fórmula



en la que

20 R^5 significa alquilo, en caso dado sustituido y

Hal^1 significa cloro o bromo,
en presencia de un diluyente.

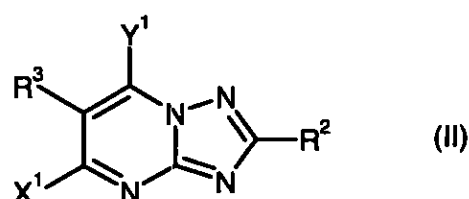
5.-Agentes para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizados porque tienen un contenido de una triazolopirimidina de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, además de agentes extendedores y productos tensioactivos.

5 6.- Empleo de triazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, para la lucha contra los microorganismos indeseados.

7.- Procedimiento para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizado porque se aplican triazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3 sobre los microorganismos indeseados y/o sobre su
10 medio ambiente.

8.- Procedimiento para la obtención de agentes para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizado porque se mezclan triazolopirimidinas de la fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, con agentes extendedores y/o con productos tensioactivos.

15 9.- Dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula



en la que

R² significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado substituido o cicloalquilo, en caso dado substituido,

20 R³ significa heterociclilo, en caso dado substituido, y

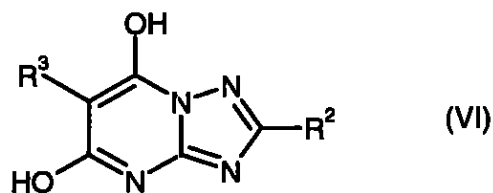
X¹ significa halógeno e

Y¹ significa halógeno

10.- Procedimiento para la obtención de dihalógeno-triazolopirimidinas de la

fórmula (II), según la reivindicación 9, caracterizado porque

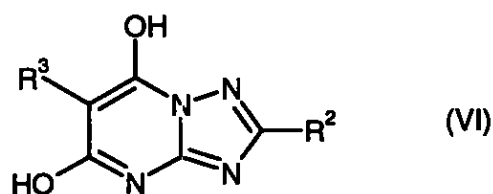
(b) se hacen reaccionar dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula



en la que

- 5 R² y R³ tienen los significados indicados en la reivindicación 9, con agentes para la halogenación, en caso dado en presencia de un diluyente.

11.- Dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula

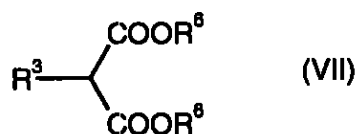


en la que

- 10 R² significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado sustituido o cicloalquilo, en caso dado sustituido y
- R³ significa heterociclilo, en caso dado sustituido.

12.- Procedimiento para la obtención de dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula (VI), según la reivindicación 11, caracterizado porque

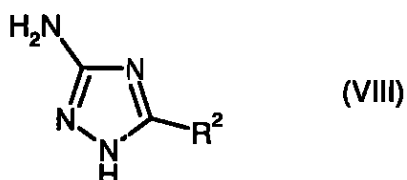
- 15 (c) se hacen reaccionar heterociclilmalonatos de la fórmula



en la que

- R³ tiene el significado indicado en la reivindicación 11 y
- R⁶ significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

con aminotriazoles de la fórmula

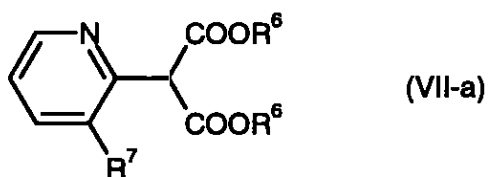


en la que

R² tiene el significado indicado en la reivindicación 11,

- 5 en caso dado en presencia de un diluyente y, en caso dado, en presencia de un agente aceptor de ácido.

13.- Piridilmalonatos de la fórmula



en la que

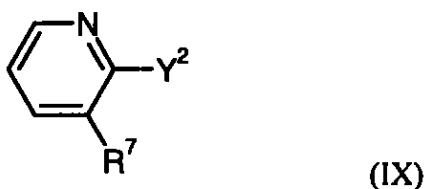
- 10 R⁶ significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R⁷ significa halógeno o halógenoalquilo.

14.- Procedimiento para la obtención de piridilmalonatos de la fórmula (VII-a)

según la reivindicación 13, caracterizado porque

- (d) se hacen reaccionar halógenopiridinas de la fórmula



15

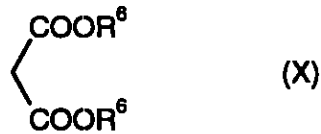
en la que

R⁷ tiene el significado indicado en la reivindicación 13 e

Y² significa halógeno,

- 72 -

con malonatos de de la fórmula

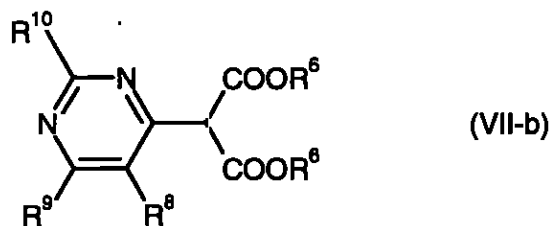


en la que

R^6 tiene el significado indicado en la reivindicación 13,

- 5 en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de una sal de cobre y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

15.- Pirimidilmalonatos de la fórmula

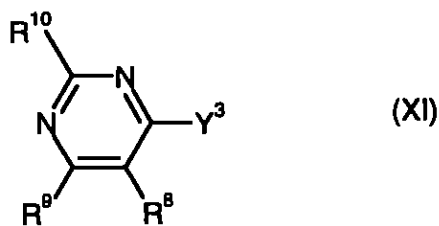


en la que

- 10 R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 R^8 significa halógeno o halógenoalquilo, y
 R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi.

16.- Procedimiento para la obtención de piridilmalonatos de la fórmula (VII-b)

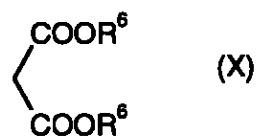
- 15 según la reivindicación 15, caracterizado porque
 (e) se hacen reaccionar halógenopirimidinas de la fórmula



en la que

R⁸, R⁹ y R¹⁰ tienen los significados indicados en la reivindicación 15 e

Y³ significa halógeno,
con malonatos de la fórmula

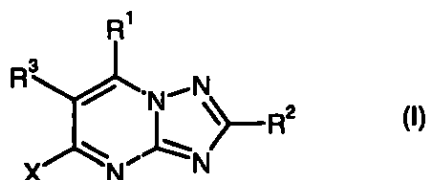


5 en la que

R⁶ tiene el significado indicado en la reivindicación 15,
en caso dado en presencia de un diluyente, en caso dado en presencia de una sal de cobre
y, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

RESUMEN

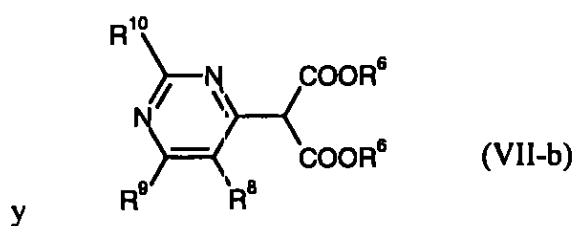
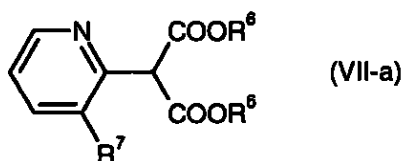
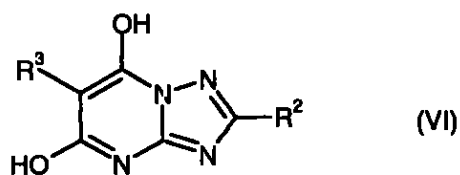
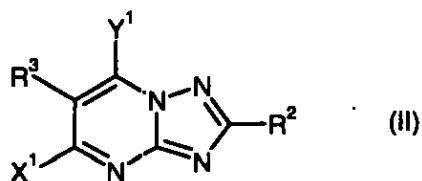
Nuevas triazolopirimidinas de la fórmula (I)



en la que

R¹, R², R³ y X tienen los significados indicados en la descripción,
un procedimiento para la obtención de estos productos y su empleo para la lucha contra
microorganismos indeseables.

Nuevos productos intermedios de las fórmulas



así como procedimientos para la obtención de estos productos.

(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
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/112480 A3

not Sk

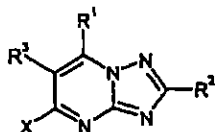
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/90, C07D 487/04, 213/61, 213/55, 487/04, 249/00, 239/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006368
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2004 (14.06.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 28 171.1 24. Juni 2003 (24.06.2003). DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEBAUER, Olaf [DE/DE]; Jesuitengasse 111, 50737 Köln (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, 42799 Leichlingen (DE). GREUL, Jörg, Nico [DE/DE]; Am Sandberg 30a, 42799 Leichlingen (DE). HERRMANN, Stefan [DE/DE]; Vimeburgstr. 4a, 40764 Langenfeld (DE). GUTH, Oliver [DE/DE]; Lohrstr. 72c, 51371 Leverkusen (DE). GAYER, Herbert [AT/DE]; Sandstr. 66, 40789 Monheim (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). HILLEBRAND, Stefan [DE/DE]; Lothringer Str. 22, 41462 Neuss (DE). EBBERT, Ronald [DE/DE]; Nikolaus-Kopernikus-Str. 13, 40789 Monheim (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30a, 40764 Langenfeld (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

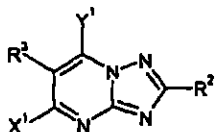
(54) Title: TRIAZOLOPYRIMIDINES

(54) Bezeichnung: TRIAZOLOPYRIMIDINE



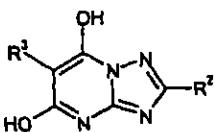
(I)

(57) Abstract: The invention relates to novel triazolopyrimidines of formula (I), in which R¹, R², R³ and X are defined as cited in the description, to a method for producing said substances and to their use for controlling undesirable micro-organisms. The invention also relates to novel intermediate products of the formulae (II), (VI), (VII-a) and (VII-b), in addition to methods for producing said substances.

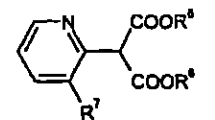


(II)

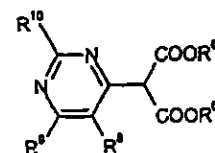
(57) Zusammenfassung: Neue Triazolopyrimidine der Formel (I), in welcher R¹, R², R³ und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Neue Zwischenprodukte der Formeln (II), (VI), (VII-a) und (VII-b) sowie Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe.



(VI)



(VII-a)



(VII-b)

WO 2004/112480 A3



(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents and Licensing, Kaiser-Wilhelm-Allee, 51368 Leverkusen (DE).

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 22. September 2005

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006368

322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N43/90 C07D487/04 C07D213/61 C07D213/55
 //(C07D487/04,249:00,239:00)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C07D

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2004/011467 A (HOKKO CHEM IND CO ; MURAKAMI HIDEYUKI (JP); WAKABAYASHI HITOSHI (JP);) 5 February 2004 (2004-02-05) Schema 1 und 2 page 37 - page 40; claim 7; tables 23-25 -----	1-8
X	WO 02/02563 A (AMERICAN HOME PROD) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application page 73, line 9 - line 11; claim 2 -----	1-8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 02, 5 February 2003 (2003-02-05) & JP 2002 308878 A (NIPPON SODA CO LTD), 23 October 2002 (2002-10-23) abstract ----- -/-	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 2005

Date of mailing of the international search report

10 08. 2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006368

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/50077 A (HENRICH MARIELOUISE ; MAULER-MACHNIK ASTRID (DE); HILGERS PETRA (DE);) 27 June 2002 (2002-06-27) example 1; table 1	1
A	----- YASUO MAKISUMI: "SYNTHESIS OF POTENTIAL ANTICANCER AGENTS VI. REACTIVITY OF 6-BROMO-S-TRIAZOLO 2,3-APYRIMIDINES" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN, TOKYO, JP, vol. 9, 1961, pages 814-817, XP001040489 ISSN: 0009-2363 examples VII,VIII -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/006368

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Although claims 6 and 7 relate to methods which, according to page 33 of the description, can also be used to treat of the human body, the search was carried out and was based on the stated effects of the compound.
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

SEE SUPPLEMENTAL SHEET

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4, 5-8

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/006368

Continuation of Box II.1

Although claims 6 and 7 relate to methods which, according to page 33 of the description, can also be used to treat of the human body, the search was carried out and was based on the stated effects of the compound.

Continuation of Box III

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-4 and 5-8

Triazolopyrimidines, the preparation thereof from intermediate products of formula (II), and their use for controlling microorganisms.

2. Claims 9 and 10

Intermediate products of formula (II) and the preparation thereof.

3. Claims 11 and 12

Intermediate products of formula (VI) and the preparation thereof.

4. Claims 13 and 14

Intermediate products of formula (VII-a) and the preparation thereof.

5. Claims 15 and 16

Intermediate products of formula (VII-b) and the preparation thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004011467 A	05-02-2004	WO 2004011467 A1	05-02-2004
WO 0202563 A	10-01-2002	AU 7306201 A	14-01-2002
		BG 107277 A	30-01-2004
		BR 0112038 A	01-04-2003
		CA 2413802 A1	10-01-2002
		CN 1592624 A	09-03-2005
		CZ 20024150 A3	17-09-2003
		EP 1307200 A2	07-05-2003
		HU 0300798 A2	28-07-2003
		JP 2004502691 T	29-01-2004
		MX PA02011913 A	22-04-2003
		NO 20026195 A	27-02-2003
		NZ 523807 A	24-09-2004
		PL 360027 A1	06-09-2004
		SK 18412002 A3	03-06-2003
		WO 0202563 A2	10-01-2002
		US 2002068744 A1	06-06-2002
		ZA 200300793 A	20-07-2004
JP 2002308878 A	23-10-2002	NONE	
WO 0250077 A	27-06-2002	DE 10063115 A1	27-06-2002
		AU 3167602 A	01-07-2002
		WO 0250077 A2	27-06-2002
		EP 1349859 A2	08-10-2003
		JP 2004516296 T	03-06-2004
		US 2004097522 A1	20-05-2004

Expediente No		No de Folio
05-12 86 86		
No de unidades		✓
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA ✗	2 ✓
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS:	

Observaciones:

CONTIENE ANEXO FINAL

587
126

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 05126686 00000000 Folios: 127
Fecha (AMD) : 2005-12-21 17:37:07
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 94,221
FECHA : DICIEMBRE 12 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	27496715	12/12/2005	36,330,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 13549-841-041-6

120
127

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO	
Radicación : 05120606 00000000	Folios: 127
Fecha (AND): 2005-12-21 17:37:07	
Trámite : 011 PCT-PATENT 370 FASE HACI 411 PRESENTAC	
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION		
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		
COMPLETA	()	
INCOMPLETA	()	()

DISEÑO INDUSTRIAL	()	
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA	()	
INCOMPLETA	()	()

ESQUEMA DE TRAZADO	()	
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA	()	
INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Fecha:

128
128

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPS SCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT

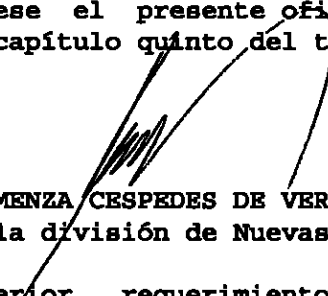
REFERENCIA	Radicación No.	5 128686
	Solicitud internacional	EP2004/006368
	Fecha inicio fase nacional	24/01/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	3814

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpal 31 MAR. 2006