



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.

05-128694

54 TÍTULO

TRIAZOLOPIRIMIDINAS

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C03D483/04, 213/55, 239/30, A01N43/90,

A61K 31/4198, 31/433, 31/44, 31/505

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 : 05120694 00000000

Folios: 130

Fecha (AMB) 2005-12-21 17:42:58

Trámite 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
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

S LICITANTE
(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

CC ☐ NIT ☐
CE ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

**REPRESENTANTE
APODERADO**

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

IDENTIFICACIÓN

CC ☒ NIT ☐
CE ☐ 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 Herbert GAYER
Sandstr 86,
Monheim 40789
República Federal de Alemania

9 Ulrike WACHENDORFF-NEUMANN
Oberer Markenweg 85,
Neuwied 56586
República Federal de Alemania

11 Peter DAHMEN
Alterbuckerstr 61
Neuss 41470
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 Hans-Ludwig ELBE
Dasnöckel 59
Wuppertal 42329
República Federal de Alemania

8 Stefan HILLEBRAND
Lothninger Str 22,
Neuss 41462
República Federal de Alemania

10 Karl-Heinz KUCK
Pastor-Löh-Str 30a
Langenfeld 40764
República Federal de Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/EP2004/006369

Fecha 14 de Junio 2004

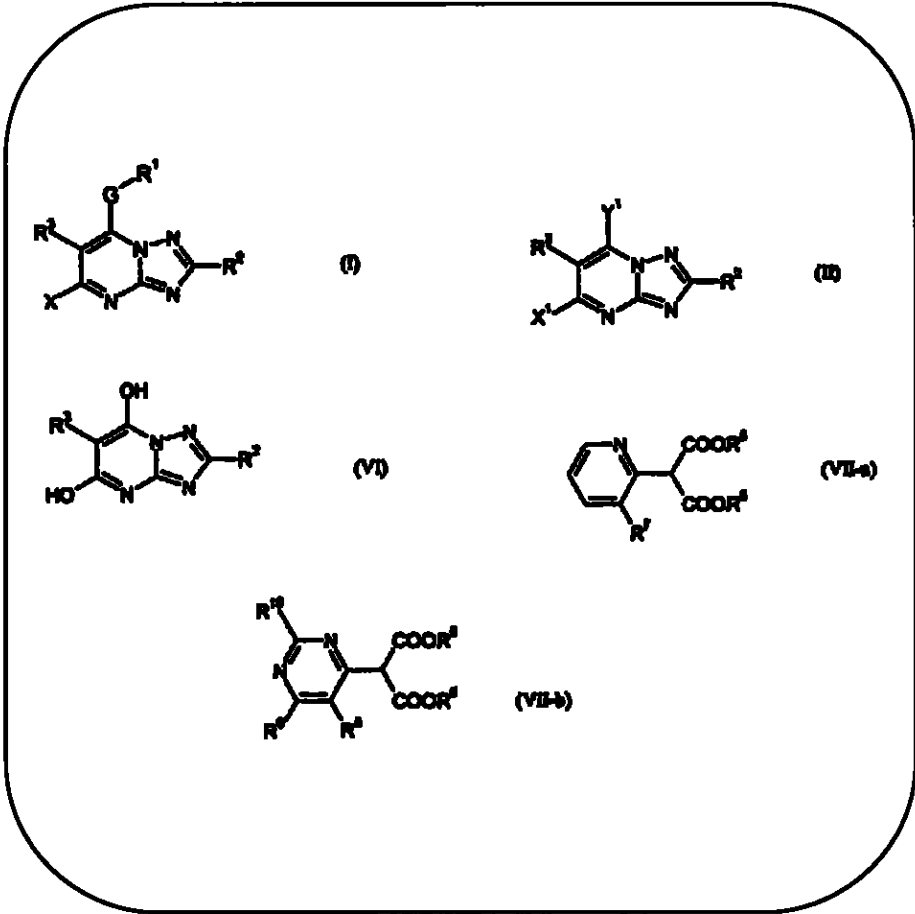
Publicación Internacional No WO 2004/113341 A2

Fecha 29 de Diciembre 2004

6 Título (54) <u>TRIAZOL PIRIMIDINAS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C07D 487/04, 213/55, 239/30, A01N 43/90</u> <u>A61K 31/4196, 31/437, 31/44, 31/505</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 28 173 8</u>
9 Comprobante de pago No <u>05-95,544</u> Fecha <u>DICIEMBRE 15, 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 FERRERO

FIRMA 

C C 438 019 de Usaquén T P 31 929

FCC

DOCUMENTOS ANEXOS

- 1 ☒ **Publicación Internacional WO 2004/113341 A2**

Descripción

Páginas 43 en el idioma original

Páginas 54 en español

Reivindicaciones Numero (s) 16

Figuras Número (s)

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

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñanzas, 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

13549
10466

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

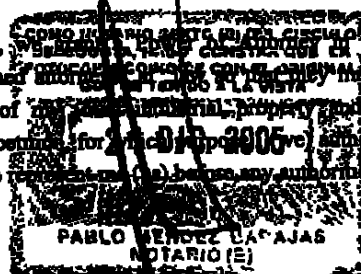
No. 03.005.574 filed by Emilio FERRERO on January 28, 2003 and

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.

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 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.

In addition, I (we) authorize (authorize) in favor of the above named attorneys to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition (for No. 03.005.574) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons,



strativo contencioso administrativo y judicial, así como los
iales: arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes
atos. a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y
señales industriales, el registro de marcas de fábrica, colectivas,
reservadas, 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/m Leverkusen

por/by Dr Axel Bader, Dr Ralf-Rudiger Jesse

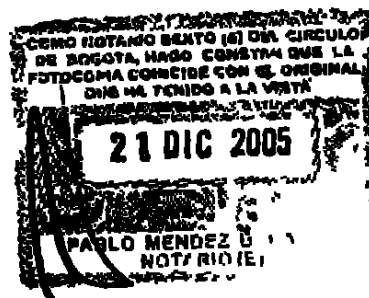
Firma

Signature

Bayer CropScience AG

Handwritten signature: H.C. BL

Handwritten signature: R. Jesse



TENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

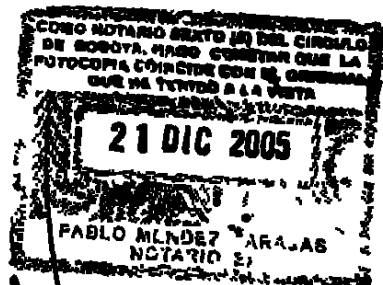
ascribo Notario Certifica Que la firma que antecede de
Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse
 auténtica, que el signatario desempeña actualmente el cargo
 de Secretarias
 de la compañía Bayer CropScience AG
 sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
 las leyes de Alemania
 que 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)



4

URNr 242/2003

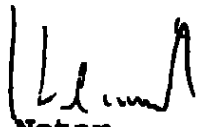
Ich beglaubige die vor mir vollzogenen Unterschriften

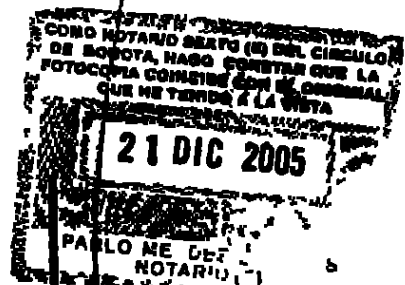
- 1 des Herrn Dr Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
- 2 des Herrn Dr Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- 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



(Convention de La Haye du 5 octobre 1981)

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 Levet-kusen

Bestätigt am 17 FEB 2003

5 in Köln

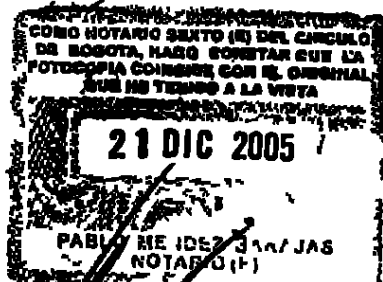
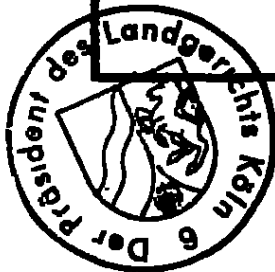
7 durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr 482/03

9. Stempel/Glaset

10. Unterschrift

Lanin Caliebe



செப்டி 1900

ENC. 13 -

528

ಹೊರಗಿನ

9

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

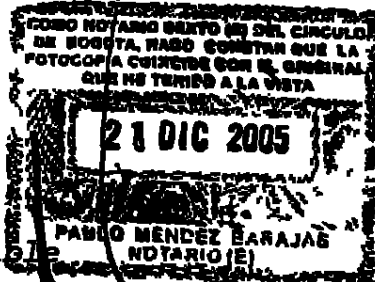
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No 03 005 574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 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 19991

MINISTERIO DE JUSTICIA

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

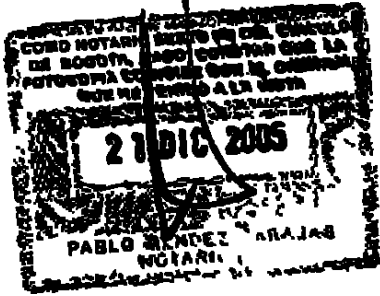
Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores
Respaldo

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 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



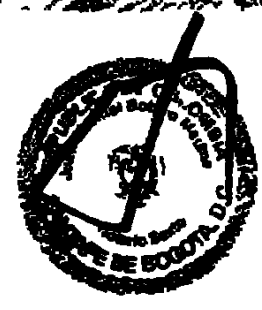
BOLE ASPIRE
 REGISTRO DEL TEXTO
 2003 POR 18 P 2 24
 JEFE DE LEGALIZACIONES
 BOGOTA D.C.

COMO NO HAYO SEXTO DEL CIRCULO DE, S. AFE DE
 BOGOTA, HAYO CON, S. ARGUE LAS, ANTERI, RES, FIR
 MA(S) PUESTA POR *[Signature]*
 IDENTIFICADOR CUN, C.E. No (s)
 ES(SON) AUTENTICA, S.
 SANTA FE, E. B. H. J. M. 18 MAR 2009

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES

208992
[Signature]
 CERTA FIRMA APARECE EN EL
 DOCUMENTO DESEMPESA
 LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO RETIRO EL
 DE BOGOTA, HAYO CON, S. ARGUE LAS, ANTERI, RES, FIR
 MA(S) PUESTA POR *[Signature]*
 IDENTIFICADOR CUN, C.E. No (s)
 ES(SON) AUTENTICA, S.
 SANTA FE, E. B. H. J. M. 21 DIC 2005
 PABLO M.



11

Ralf-Rüdiger Jesse

SONS NOTARIO SEÑALAN UNO CUBIERTO
 DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA CONFORME CON EL ORIGINAL
 QUE ME TENGO A LA VISTA
 21 DIC 2005
 PABLO M. FERRAZ J.A. AS
 NOTARIO

10

PABLO MFRBZ SA AS
NOBANDI

LUZ ARRIAGA UL TERRELL
TRANSGRAPHIC MILLER OFFICIAL
Hespe 11 11 1 1 111111

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

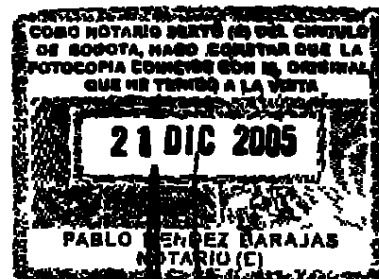
Costas

Art 141, 154 KostO

Valor EUROS 3 000,-

Derechos Art 32,45

EUROS 10,-



LIZ ARRIBA DE HERBER
TRADUCTORA Y LINGÜISTA OFICIAL
Reconstrucción de la firma

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 Pais 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

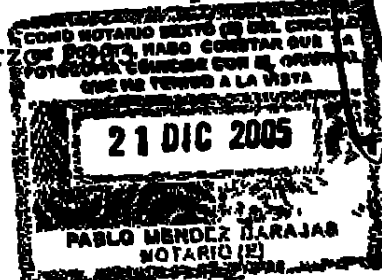
Fdo firma

Tribunal Regional de Colonia

Caliebe

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

Bogotá, 14 de marzo



LIZ ABRIAGA DE HILBER
 TRADUCCION FIEL DE TL OFICIAL
 Resolución No 1 de 2003

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993

NOTA PARA APLICAR EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 18 P 2 24

JEFES DE SECCIONES
BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE
BOGOTÁ HA CONSTATADO QUE LAS ANTERIORES FIR
A PUESTA SI POR

*Guillermo de
Tejada*

IDENTIFICADOS CON C.C. No 12

ES(SON) AUTENTICA

SANTAFE DE BOGOTÁ

18 MAR 2003



COMO NOTARIO SEXTO (N DEL CIRCULO
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE ME FUE ENVIADO A LA VISTA
21 DIC 2005
PABLO LENUE

(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 2004/113341 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷ C07D 487/04,
213/35, 239/30, A01N 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/006369

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2004 (14.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10328173.8 24. Juni 2003 (24.06.2003) DE

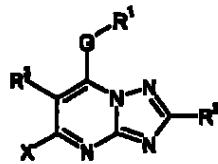
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER CROSCIENCE AKTIENGE-
SELLSCHAFT [DE/DE] Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

(72) Erfinder, und
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): 1. GEBAUER, Olaf
[DE/DE] Jesuitengasse 11, 50737 Köln (DE); 2. HEINE-
MANN, Ulrich [DE/DE] Am Sonnenhang 1, 42799
Leichlingen (DE); 3. GREUL, Jörg, Nico [DE/DE] Am
Sandberg 30a, 42799 Leichlingen (DE); 4. HERRMANN,
Stefan [DE/DE] Virneburgstr. 4a, 40764 Langenfeld
(DE); 5. GUTH, Oliver [DE/DE] Lohstr. 72c, 51371 Lev-
erkusen (DE); 6. ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE] Dornschel
59, 42329 Wuppertal (DE); 7. GAYER, Herbert [AT/DE]
Sandstr. 66, 40789 Monheim (DE); 8. SHILLEBRAND,
Stefan [DE/DE] Lothringer Str. 22, 40462 Neuss (DE);
9. WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]
Oberer Markweg 85, 56566 Neuwied (DE); 10. KUCK,
Karl-Helmut [DE/DE] Pastor-Loh-Str. 30a, 40764 Lan-
genfeld (DE); 11. DAHMEN, Peter [DE/DE] Altschlicher
Str. 61, 41470 Neuss (DE).

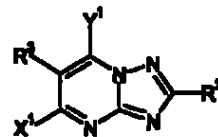
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TRIAZOLOPYRIMIDINES

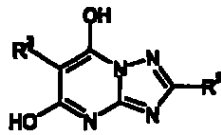
(54) Bezeichnung: TRIAZOLOPYRIMIDINE



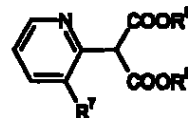
(I)



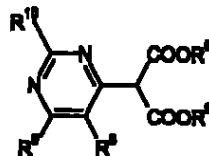
(II)



(VI)



(VII-a)



(VII-b)

(57) Abstract: The invention relates to novel triazolopyrimidines of formula (I), in which R¹, R², R³, G 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.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (74) Generalanwalter Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT** Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsgebiete (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, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsgebiete (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW

GH, GM, KR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), arabisches (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.

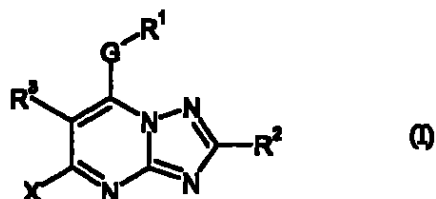
(57) Zusammenfassung: Neue Triazopyrimidine der Formel (I) in welcher R¹, R², R³, G und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen. Neue Zwischenprodukte der Formeln (II) (VI)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

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. FR-A 2 784 380 und US-A 6 277 857). 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

R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkanyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

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

R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,

G für Sauerstoff oder SO_n steht, wenn

n für 0, 1 oder 2 steht,

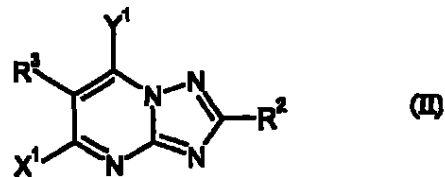
und

- 20 X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfinyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht,

gefunden.

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

(a) Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



5 in welcher

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

X^1 für Halogen steht und

Y^1 für Halogen steht,

mit Verbindungen der Formel

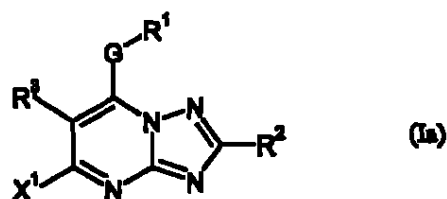


in welcher

R^1 und G die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-akzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt und gegebenenfalls die so

15 erhaltenen Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

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

entweder

a) 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 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 für Chlor oder Brom steht,

15 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

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

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

25

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) 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. Tragen die Verbindungen der Formel (I) Ammo, Alkylammo 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.

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 Oxygierungsmethoden 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 Ringglied 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, unkonduzierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

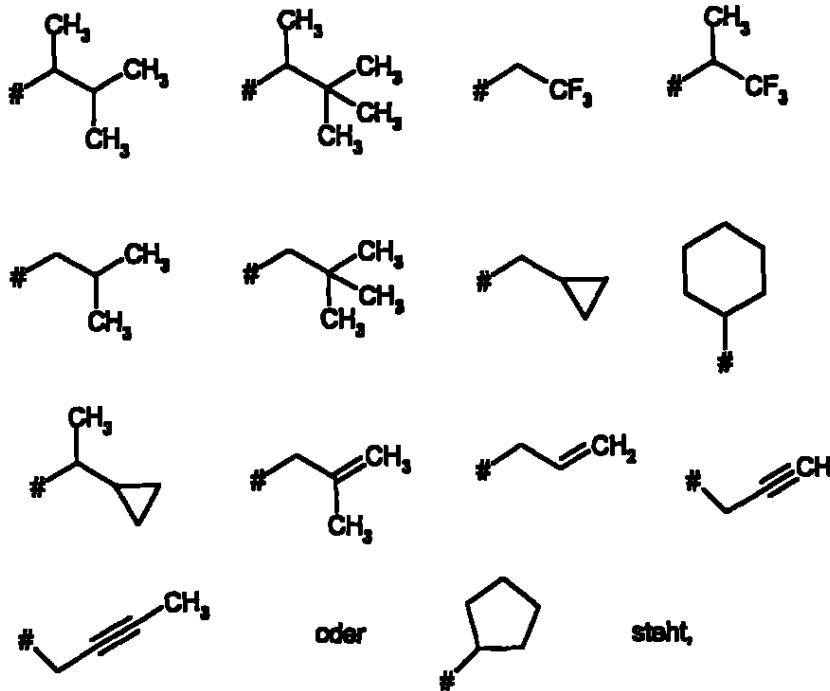
Die erfindungsgemäßen Triazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen

- R¹ für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

- R¹** für Alkaryl 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 und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 5 **R¹** für Alkaryl 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 und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- R¹** für Cycloalkyl 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
- 10 **R¹** für gesättigtes oder ungesättigtes 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 und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- R²** für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, 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,
- 15 **R³** für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch
- 20 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Hydroxymalkyl oder Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,
- Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,
- G** für Sauerstoff oder SO_n steht, wobei
- 25 **n** für 0, 1 oder 2 steht,
- und
- X** für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl 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



wobei # die Anknüpfungstelle markiert,

- 5 R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluoroisopropyl 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, Hydroxymethyl, Hydroxymethoxy, Methoxymethyl, Methoxymethoxy 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, Hydroxymethyl, Hydroxymethoxy, Methoxymethyl, Methoxymethoxy und/oder Trifluormethyl, oder
- 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, Me-

thyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroxymethyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Methoxymethyl und/oder Trifluormethyl, oder

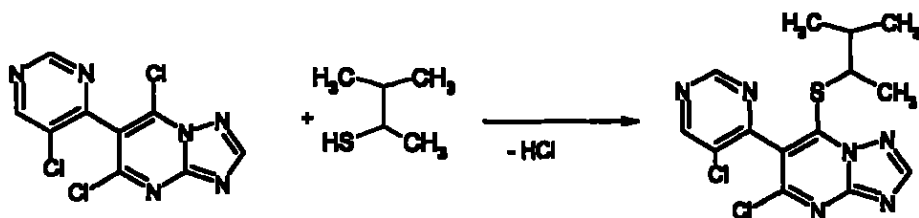
- 5 **R³** für Triazolyl steht, das in 2-, 4- oder 5-Stellung verknüpft ist und einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Methoxymethyl und/oder Trifluormethyl,

G für Sauerstoff oder Schwefel steht und

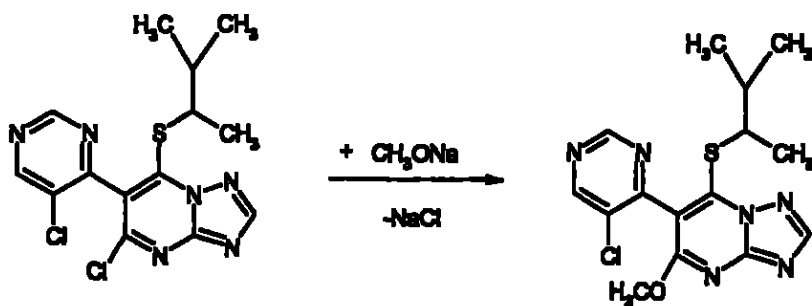
X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Methoxy oder Methylthio steht.

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

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

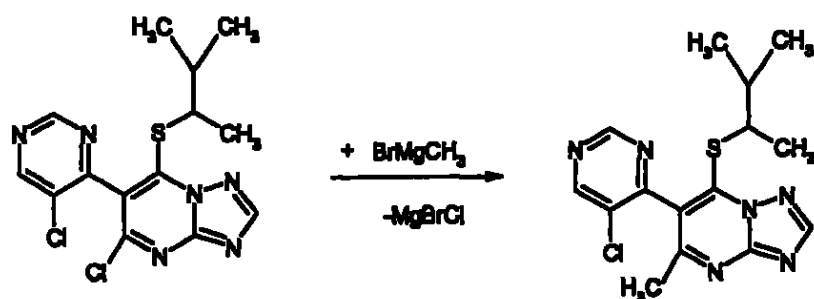


- 15 Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Natriummethylat als Reaktionskomponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante α durch das folgende Formelschema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



- 20 Verwendet man die oben genannte, nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) hergestellte Verbindung als Ausgangssubstanz und Methylmagnesiumbromid als Reaktionskom-

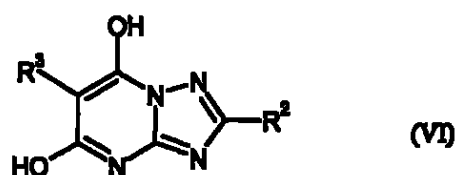
ponente, so kann der Verlauf der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) nach Variante 8 durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



- Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten
- 5 Dihalogen-triazolo-pyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) 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 wurden. X^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom. Y^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor
- 10 Die Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel (II) sind neu. Auch diese Stoffe eignen sich zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Die Dihalogen-triazolopyrimidine lassen sich herstellen, indem man

- (b) Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



- 15 in welcher

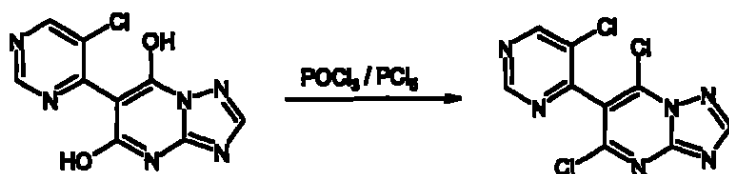
R^1 und R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

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

20 kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

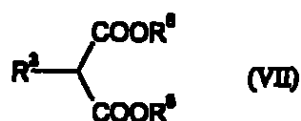
- 9 -



Die bei der Durchführung des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-triazolopyrimidine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel haben R² und R³ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der 5 erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste bevorzugt genannt wurden.

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

(c) Heterocyclimalonester der Formel

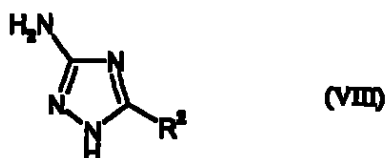


10 in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat und

R⁶ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

mit Amino-triazolen der Formel

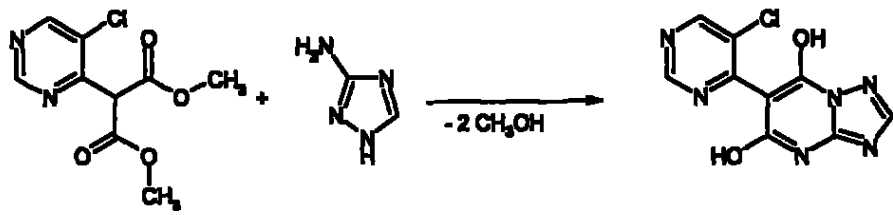


15 in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat,

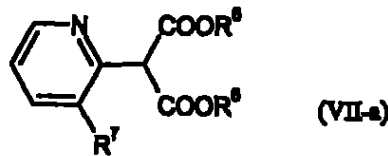
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

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.



- 5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Heterocyclimalonester 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 für Methyl oder Ethyl.
- 10 Die Heterocyclimalonester der Formel (VII) sind teilweise bekannt (vgl. DE 38 20 538-A, WO 01-11 965 und WO 99-32 464)

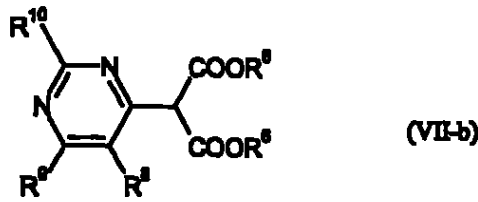
Neu sind Pyridymalonester der Formel



in welcher

- 15 R^6 die oben angegebene Bedeutung hat und
- R^7 für Halogen oder Halogenalkyl steht.

Neu sind auch Pyrimidymalonester der Formel



28

in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

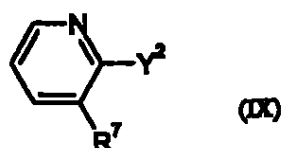
R^8 für Halogen oder Halogenalkyl steht, und

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

5

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

(d) Halogenpyridine der Formel



in welcher

10 R^7 die oben angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel



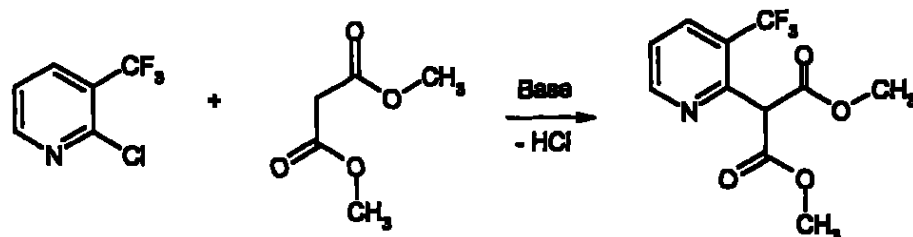
in welcher

15 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.

20



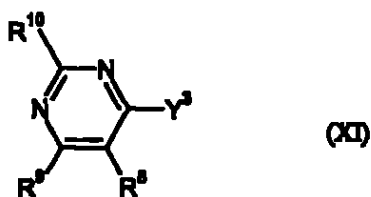
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyridine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^7 vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl. Y^2 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

5 Die Halogenpyridine der Formel (IX) sind bekannte Syntheschemikalien.

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



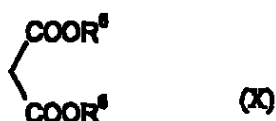
10

in welcher

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

Y^3 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel



15

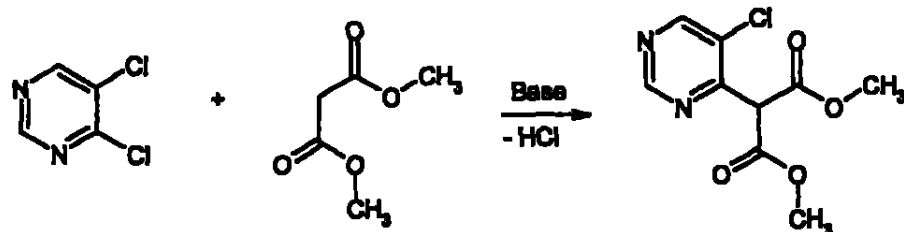
in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

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

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

5 heht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^8 vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Trifluormethyl R^9 und R^{10} stehen auch bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl oder Methoxy Y^3 steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

10

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 (e) als Reaktionskomponenten benötigten Ammotriazole sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R^2 vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.

15

Die Ammotriazole 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, Thionylechlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der Formel (II) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.

25

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 haben R^1 und G vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

- 5 Die Verbindungen 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 R^1 , R^2 , R^3 und G vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. X^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.
- 10

- 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 R^4 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. Me steht auch vorzugsweise für Natrium oder Kalium.
- 15

In der Formel (IV) steht R^4 besonders bevorzugt für Cyano, Methoxy oder Methylthio. Me steht auch besonders bevorzugt für Natrium oder Kalium.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bekannt.

- 20 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 steht sowohl bevorzugt als auch besonders bevorzugt für Chlor oder Brom.

- 25 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 üblichen meisten 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, Tetrahydrofuran, 1,2-
- 30

Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol, Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonnitril, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpiperidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Sulfone, wie Sulfolan.

Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, 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, Diazabicycloocten (DABCO), Diazabicyclononan (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Fluoride wie Natriumfluorid, Kaliumfluorid oder Ammoniumfluorid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) 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 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 Verbindung der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Bei der Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a, Variante α) kommen als Verdünnungsmittel wiederum alle üblichen inerten, organischen Solventen in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind alle diejenigen Lösungsmittel, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Solventien genannt werden.

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
5 man Triazolopyrimidin der Formel (Ia) mit einer äquivalenten Menge oder mit einem Überschuß
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

- 10 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
15 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 Verdünnungs-
20 mittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst, z.B. Phosphoroxychlorid oder ein Gemisch von Halogenierungsmitteln fungieren.

Die Temperaturen können auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen 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.

- 25 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man Dihydroxytriazolopyrimidin der Formel (VI) im Allgemeinen mit einem Überschuß an Halogenierungsmittel um. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

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

Als Säurebindemittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen 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.

- 5 Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man Heterocyclimalonester der Formel (VII) und Ammotriazol der Formel (VIII) im Allgemeinen in äquivalenten Mengen um.

- 10 Es ist aber auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils alle üblichen, inertten organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan,

- 15 Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol, Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonnitril, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphortriamid, Sulfonide, wie
20 Dimethylsulfoxid, Sulfone, wie Sulfolan, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propen-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylen-glykolmonomethylether, Diethylen-glykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder auch reines Wasser

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

- 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,
30 -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat und außerdem Ammoniumverbindungen

wie Ammoniumhydruod, 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, Diazabicycloocten (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- 5 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 Halogenpyridin 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.

- 15 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 mikrobiocide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

- 20 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 aufgeführten Oberbegriffe fallen, genannt:

- 25 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*,
- 5 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*,
- 10 Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia masqualis*,
- Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminum*
(Kornchenform: *Drechalera*, Syn. *Helminthosporium*);
- Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
(Kornchenform: *Drechalera*, Syn. *Helminthosporium*),
- 15 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*,
- 20 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasaku*,
- Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
- Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*,
- Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*,

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*,

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*,

Ceroospora-Arten, wie beispielsweise *Ceroospora canescens*,

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

- 5 *Pseudocercospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

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

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

- Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderegner 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.

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

- 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 Gemüsecanban, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Sphaerotheca- und Podosphaeria-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem unndertoxisch 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 Be-

kämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

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

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

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

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

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewir-

ken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schlemmorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schlemmorganismen und Algen.

- 5 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Comophora, wie *Comophora punctata*,

- 10 *Lentinus*, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma ptyophila*,

- 15 *Trichoderma*, wie *Trichoderma viride*,

Beauveria, wie *Beauveria coli*,

Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*

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

- 25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle

der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage Aro-
maten, wie Xylol, Toluol oder Alkylphthalma, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische
Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlen-
5 wasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder
Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylcetylketon, Methylisobutylketon
oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid,
sowie Wasser. Mit verfügbaren gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-
keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Ae-
10 rosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlen-
dioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Ton-
erden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde 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,
15 Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organi-
schen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Mais-
kolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B.
nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-
Fettsäureethylether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie
20 Erweichungsmittel. Als Dispersionsmittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfonate und Methyl-
cellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthe-
tische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum,
Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaleine und Lecithine,
25 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 Anthrazin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenelement-
stoffe, 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,
30 vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mi-
schung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden ver-
wendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzenentwicklungen
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;

- 5 Acibenzolar-S-methyl, Aldimorph, Amidothumet, Ampropylfos, Ampropylfos-potassium, Andoprin, Anilazine, Azoxonazole, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benthiavalicarb-isopropyl, Benzamascil, Benzamascil-isobutyl, Bilanafos, Binapacryl, Biphenyl, Butafenol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Butiobate; Butylamm,

- 10 Calom-polysulfide; Capamyc, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carpropamid, Carvone; Chinomethionat; Chlobenfungazole; Chlorfenzazole; Chloroneb, Chlorothalonil, Chlorsulfate, Clozylacon, Cyazofamid, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprodinil, Cyprothiam,

Dagger G; Debacarb, Dichlofamid, Dichlorz, Dichlorophen, Diclosymet, Diolomezine, Dioloran, Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorin, Dimethinmol, Dimethomorph, Dimoxystrobin,

- 15 Dmiconazole, Dmiconazole-M, Dmoeap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalmfos, Dithianon, Dodme, Drazoxolon,

Edifenphos, Epoxiconazole, Ethabexam, Ethinmol, Etridiazole,

Fenoxadone, Fenamidone; Fenapanil, Fenarmol, Fenbuconazole, Fenfurum, Fenhexamid, Fenitropen, Fenoxanil, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Ferbam; Flusaznam, Flubenzamine;

- 20 Fludioxonil, Flumetover, Flumorph, Fluoromida, Fluoxastrobin, Flusquiconazole; Flurprimidol, Flusilazole; Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet; Fosetyl-A1, Fosetyl-sodium, Fuberidazole; Furalaxyl, Furmetpyr; Furoarbanil, Fumocyclox,

Gnezatine,

Hexachlorobenzene, Hexaconazole, Hymexazol,

- 25 Imazalil, Imibenconazole, Iminoctadine triacetate, Iminoctadine tri(albeinil, Iodocarb; Ipcnazole; Iprobenfos, Iprodione, Iprovalicarb, Irumanyum, Isoprothiolane; Isovaldione,

Kasuganyum, Kresoxim-methyl,

Mancozeb, Maneb; Metarmanone, Mepampyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Met-

- conazole; Methasulfocarb, Methfuroxam, Metram, Metosumostrobin, Metsulfovax, Mildiomyon, Mylobutanil, Myclozolin,
- Natamycin, Nisobufen, Nitrothal-isopropyl, Noviflumuron, Nuarmol,
- Ofurace, Oryzastrobil, Oxadixyl, Oxolinic acid, Oxpoconazole; Oxycarboxm, Oxyfendim,
- 5 Paclobutrazol, Pefuraznate, Penconazole; Pencycuron, Phosdiphen, Phthalide; Picoxystrobin, Piperahm, Polyoxams, Polyoxarim, Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanoside-sodium, Propiconazole; Propineb, Proquinazid, Proflinoconazole, Pyraclostrobin, Pyrazophos; Pyriflox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyraoxyfur, Pyrrolbutime;
- Qumconazole, Qumoxyfen, Qumoxene,
- 10 Saneconazole, Spiroxamine; Sulfur;
- Tebuconazole, Teclofalam, Tecnazene; Tetocyclama, Tetraconazole, Thiabendazole; Thioyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Thoxymid, Tolclofos-methyl, Tolyflusamid, Triadomefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumazole; Triforme; Triticoconazole;
- 15 Umconazole;
- Validamycin A, Vinclozolin,
- Zineb; Ziram, Zoxamide;
- (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorophenyl)-2-propenyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide,
- 20 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dione,
- 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin,
- 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide,
- 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-imidazo-4-yl)-3-pyridinecarboxamide;
- 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridinedicarboximide,
- 25 Astinorate;
- cis-1-(4-Chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat;

Monokaliumcarbonat;

N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropencarboxamid,

Natriumtetrastannocarbonat;

- 5 sowie Kupferalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture, Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Cuflunol, Kupferoxid, Mancoopper, Oxime-copper

Bakterizide.

- Bronopol, Dichlorophen, Nitropyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Ootulinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofalam, Kupfersulfat und an-
10 dere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

- Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomer, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amdoflumet, Azinocarb, Azintra, Avermectin, AZ-60541,
15 Azadirachtin, Azamethphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

- Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain BG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benflumecarb, Bensulfap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bufenoxate, Bifenthrin, Binapaocyl, Bio-
20 allethrin, Bicalicethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioreamethrin, Bistrifluren, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvalfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxin, Butoxy-carboxin, Butyl-pyridaben,

- Cadusafos, Camphochlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfim, Cartap, CGA-
25 50439, Chlormethuonate, Chlordane, Chlordaneform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenspyr, Chlorfenvinphos, Chlorfinazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlomeparithrin, Chromafenoxide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Cloocythrin, Cloethocarb, Clofentezma, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia
30 pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer),

Cyromazine,

- DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthiinon, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Disydanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylinphos, Dimbuton, Dinocap, Dimetalfuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium,
- 5 Dofenapyn, DOWCO-439,
- Efluslanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophora spp., EPN, Efenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Etkon, Ethoprophos, Etiofenprox, Etkoazole, Etkimfos,
- Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb,
- 10 Fenothiocarb, Fenoxacrin, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifeni, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Flucacrypyrim, Flusazuron, Flubenzamine, Flubrocycloheximide, Flucyclohexuron, Flucyflurinate, Flufenarum, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrasufos, Flutrazin (Flutrazine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosmazate, Fubienprox (Fluproxifen), Furathiocarb,
- 15 Gamma-HCH, Gossypure, Grandure, Granulosevren,
- Halfeaprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexylinazox, Hydramethylnone, Hydroprene,
- IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Iloxatrinon, Ivermectin,
- 20 Isopenture,
- Kadethrin, Kampolyedevren, Knoprene,
- Lambda-Cyhalothrin, Landana, Lufenuron,
- Malathion, Mecarban, Mesulfenfos, Metaldelyd, Metam-sodium, Methacrisfos, Methamidophos, Metharbizum amosplus, Metharbizum flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl,
- 25 Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazona, Mevinphos, Milbemectin, Milbenyem, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Mortidectin, MTI-800,
- Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitampyram, Niflazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Novifluzuron,
- OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oksazyl, Oxydemeton-

methyl,

Pasculomyces fumoserosus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PE-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenothate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Primphos-methyl, Primphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbuta, Pymetrozina, Pyraclofos, Pyrethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenfluron, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ramethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

10 S-421, S-1833, Salzinon, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Sprodiclofen, Spiromesifen, Sulfuramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebuprumfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temaphos, Temvumfos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvmpfos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatrithos, 15 Thioacylam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofenox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thurmgensin, Tolfeupyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidina, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamdothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

20 YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylsarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamate (Tsunamide Z),

25 die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octen-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr 185984-60-5) (vgl WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

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

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphase Pilze (z.B. gegen *Candida*-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie *Epidermophyton floccosum*, *Aspergillus*-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, *Trichophyton*-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporum*-Spezies wie *Microsporum canis* und andere. 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, Kläbche, Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreuen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volumen-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. 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 wer-

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

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

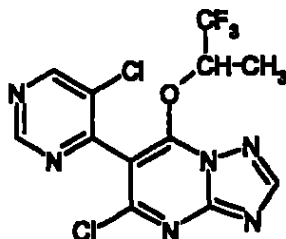
Je nach Pflanzensorten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise ermiedrigte Aufwandsmengen und/oder Erweiterungen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

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie

Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, 5 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 CryII^F sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien 10 und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elitorone 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 Phosphmotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nu- 15 coton® (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 Phosphmotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten 20 mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

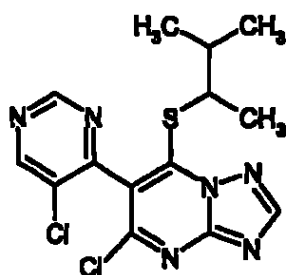
Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. 30 Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. 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

Herstellungszusatzstoffe**Beispiel 1****(Verfahren a)**

- 5 Zu einer Lösung von 0,3 g (0,995 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-pyrimidin-4-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin in 10 ml Acetonitril gibt man 0,1 g Kaliumfluorid, rührt 2 Stunden bei 80°C und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Zu der Lösung gibt man 0,22 g (1,9 mmol) 2,2,2-Trifluor-isopropanol sowie 0,3 g (2,2 mmol) Kaliumcarbonat und rührt 4 Stunden bei 80°C. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeengt. Der verbleibende Rück-
- 10 stand wird mit 30 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (5 l bis 1 l) über eine kurze Säule an Kieselgel filtriert. Man erhält 0,05 g (11,9 % der Theorie) an 5-Chlor-6-(5-chlor-pyrimidin-4-yl)-7-(2,2,2-trifluor-isopropoxy)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

- 15 HPLC: logP = 2,43

Beispiel 2**Verfahren (a)**

- Zu einer Lösung von 0,3 g (0,995 mmol) 5,7-Dichlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-
- 20 a]pyrimidin in 10 ml Acetonitril gibt man 0,12 g Kaliumfluorid, rührt 2 Stunden bei 80°C und

kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Zu der Lösung gibt man 0,114 g (1,09 mmol) 3-Methyl-2-butanol sowie 0,2 g Kaliumcarbonat und rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck eingedunstet. Der verbleibende Rückstand wird mit 30 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und dann unter vermindertem Druck eingedunstet. Man erhält 0,17 g (42 % der Theorie) 5-Chlor-6-(5-chlor-4-pyrimidinyl)-7-[(1,2-dimethylpropyl)sulfonyl][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

HPLC: logP = 3,07

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

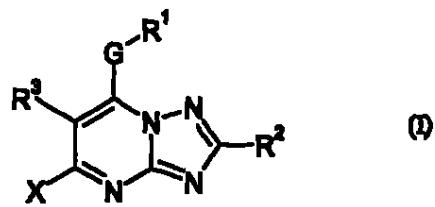
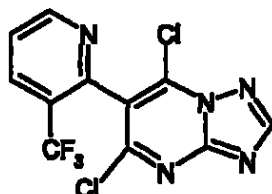


Tabelle 1

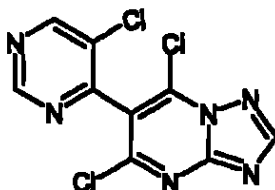
Beispiel-Nr	R ¹	R ²	R ³	G	X	logP
3				O	Cl	3,21
4				O	Cl	3,49

steht für die Anknüpfungsstelle

*) Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure)

Herstellung von Vorprodukten der Formel (II)Beispiel 5Verfahren (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 verflücht. Es werden 2,7 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedunstet. Der verbleibende Rückstand wird mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extra-
- 10 hirt. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. 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.

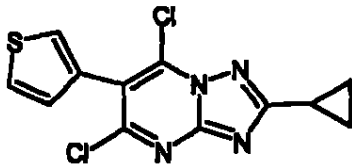
HPLC: $\log P = 1,97$ 15 Beispiel 6Verfahren (b)

- 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 verflücht. Es werden 3,1 g Phosphorpentachlorid portionsweise dazu gegeben.
- 20 Die Mischung wird 3 Stunden bei 110°C geführt. 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 eingedunstet. 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 7

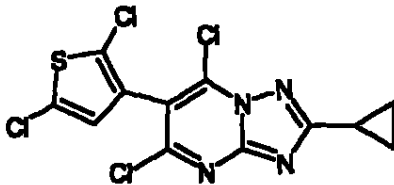


5

Ein Gemisch aus 2,0 g (10,74 mmol) 2-Thienyl-malonsäure und 1,33 g (10,74 mmol) 3-Amino-5-cyclopropyl-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/Eisigsäureethylester = 1 : 1 suspendiert und kurz aufgekocht, dann abgekühlt, über eine kurze Kieselgelsäule abgesaugt und 8 mal mit je 50 ml Cyclohexan/Eisigsäureethylester = 1 : 1 gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und dann erneut filtriert. Der Filter-Rückstand wird mit wenig Cyclohexan/Eisigsäureethylester = 1 : 1 nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedunstet. 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 beigefärbten Feststoffes.

15

Beispiel 8

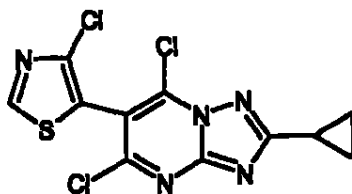


In eine Lösung von 6,0 g (19,28 mmol) 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(thien-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin in 80 ml Essigsäure wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur ein Chlorgas-Strom eingeleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingedunstet. Der verbleibende Rückstand wird mit Cyclohexan/Eisigsäureethylester = 2 : 1 an Kieselgel chromatographiert. Der nach dem Eluieren des Eluates erhaltene Rückstand wird mit Cyclohexan/Eisigsäureethylester = 1 : 1 verführt, dann abgesaugt und getrocknet. Die zuvor angefallene Mutterlauge wird

25

nach dem Einengen unter vermindertem Druck erneut mit Cyclohexan/Essigsäureethylester = 1:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhält auf diese Weise 2,7 g (50,5 % der Theorie) an 5,7-Dichlor-2-cyclopropyl-6-(2,5-dichlor-thien-3-yl)-[1,3,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

Beispiel 9



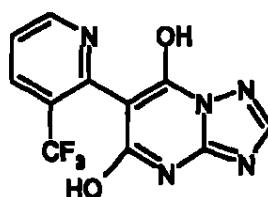
5

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 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 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.

15 HPLC logP = 2,46

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VI)

Beispiel 10



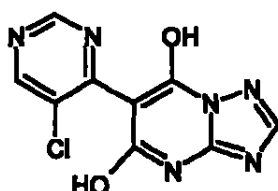
Verfahren (c)

20 5,5 g (19,84 mmol) 2-(3-Trifluormethyl-pyridin-2-yl)-malonsturedimethylester 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 schiedet sich das gewünschte Produkt vom Tributylamin ab. Das Tributylamin wird abde-

zentriert 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

5 Beispiel 11

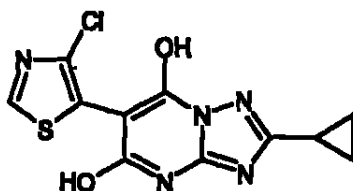


Verfahren (c)

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 abdestilliert 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.

15 HPLC. logP = -0,23

Beispiel 12

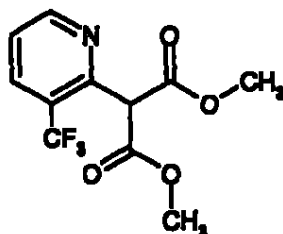


20 Ein Gemisch aus 8,5 g (34,05 mmol) 2-(4-Chlor-thiazol-5-yl)-malonsäuredimethylester, 4,23 g (34,05 mmol) 3-Amino-5-cyclopropyl-1,2,4-triazol und 8,92 ml Tri-n-butylamin wird 2 Stunden bei 185°C gerührt. Dabei wird das während der Umsetzung entstehende Methanol kontinuierlich abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das noch abscheidende Tri-n-butylamin abdestilliert. Man erhält auf diese Weise 18 g eines Produktes, das 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: $\log P = 0,10$

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-a)

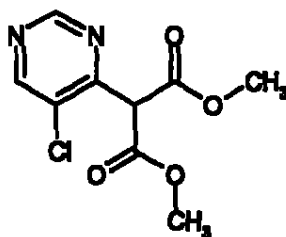
Beispiel 13



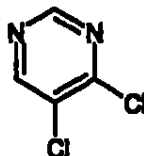
5 Verfahren (d)

- 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) Malonatedimethylester 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-trifluoromethylpyridin hinzu. Die Reaktionsmischung wird nun noch 14 Stunden bei 100°C geführt. 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 eingedunstet. Der Rückstand wird mit Hexan/Essigester (4:1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 10,1 g (40 % der Theorie) an 2-[(3-Trifluoromethyl)-pyridin-2-yl]-malonatedimethylester.

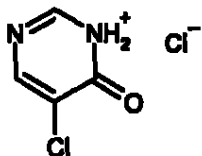
HPLC: $\log P = 2,05$

Herstellung von Vorprodukten der Formel (VII-b)Beispiel 14Verfahren (c)

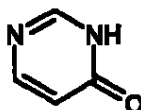
- 5 2,6 g (65,4 mMol) 60%ige Natriumhydridsuspension werden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu gibt man bei 0°C 6,9 g (52,4 mMol) Malonatedimethylester und rührt 0,5 Stunden bei gleicher Temperatur. Anschließend tropft man eine Lösung von 6,5 g (43,63 mMol) 4,5-Dichlorpyrimidin in 50 ml Tetrahydrofuran hinzu und rührt weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend tropft man langsam 150 ml 1N Salzsäure zu und extrahiert danach mit 100 ml
- 10 Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. 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-pyrimidin-4-yl)-malonatedimethylester.

HPLC: $\log P = 1,33$ 15 Herstellung von 4,5-DichlorpyrimidinBeispiel 15

- 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.
- 20 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 an. Man erhält 72,3 g (66,3 % der Theorie) an 4,5-Dichlorpyrimidin.

HPLC $\log P = 1,35$ Herstellung von 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chloridBeispiel 16

- 5 In einer Lösung von 77 g (0,8 Mol) 4(3H)-Pyrimidinon in 770 ml Essig 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) an 5-Chlor-6-oxo-1,6-dihydropyrimidin-1-ium chlorid.

10 Herstellung von 4(3H)-PyrimidinonBeispiel 17

- 15 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 eingedunstet. Man erhält 67,2 g (87 % der Theorie) an 4(3H)-Pyrimidinon.

Verwendungseispiele

Beispiel A

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel 24,5 Gewichtsteile Aceton

5 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolsäther

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 Apfelmehltauenerregers *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 zeigten die in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen sehr hohen Wirkungsgrad.

Beispiel B

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

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

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

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 Kondiensuspension des Apfelschorfserregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskammer.

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 zeigt der in Beispiel 2 aufgeführte erfindungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von über 90 %.

Beispiel C

In vitro-Test zur Bestimmung der ED₅₀ an Mikroorganismen

Lösungsmittel	Methanol
Emulgator	Alkylaryl-polyglykoläther

- 5 Man vermischt 2 mg Wirkstoff mit 100 µl Methanol und verdünnt das so hergestellte Konzentrat dann mit einem Gemisch aus 1000 ml Methanol und 6 g des oben angegebenen Emulgators auf die jeweils gewünschte Konzentration.

- Jeweils 10 µl der Zubereitung werden in die Kavitäten von Mikrotiterplatten empipettiert. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, werden je Kavität jeweils 200 µl eines Potato-Dextrose Mediums hinzugefügt, das zuvor mit der jeweils gewünschten Konzentration an Sporen bzw. Myzel des zu prüfenden Mikroorganismus versetzt worden war. Die resultierenden Konzentrationen an Wirkstoff in den Kavitäten betragen

- 15 0,1 ppm
 1 ppm
 10 ppm
 bzw 100 ppm.

Die resultierende Konzentration an Emulgator beträgt jeweils 300 ppm.

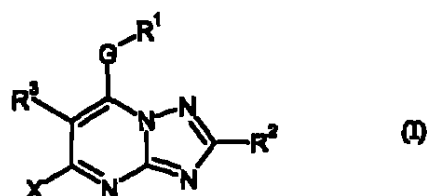
- 20 Zur Inkubation werden die Mikrotiterplatten anschließend 3 bis 5 Tage auf einem Schüttler bei einer Temperatur von 22°C bewegt, bis in der unbehandelten Kontrolle ein ausreichendes Wachstum des jeweiligen Mikroorganismus feststellbar ist.

Die Auswertung erfolgt photometrisch bei einer Wellenlänge von 620 nm. Aus den Messdaten für die verschiedenen Konzentrationen wird die Wirkstoffdosis berechnet, die zu einer 50 %igen Hemmung des Pilzwachstums (ED₅₀) gegenüber der unbehandelten Kontrolle führt.

- 25 In diesem Test liegt der ED₅₀-Wert der in den Beispielen 1 und 2 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen bei Botrytis cinerea bei einer Wirkstoffdosis, die kleiner als 10 ppm ist.

Patentansprüche

1 Triazolopyrimidine der Formel



in welcher

5 R^1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkaryl, gegebenenfalls substituiertes Alkaryl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Heterocycyl steht,

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

10 R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocycyl steht,

G für Sauerstoff oder SO_n steht, wenn

n für 0, 1 oder 2 steht,

und

15 X für Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl steht.

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

20 R^1 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis fünffach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

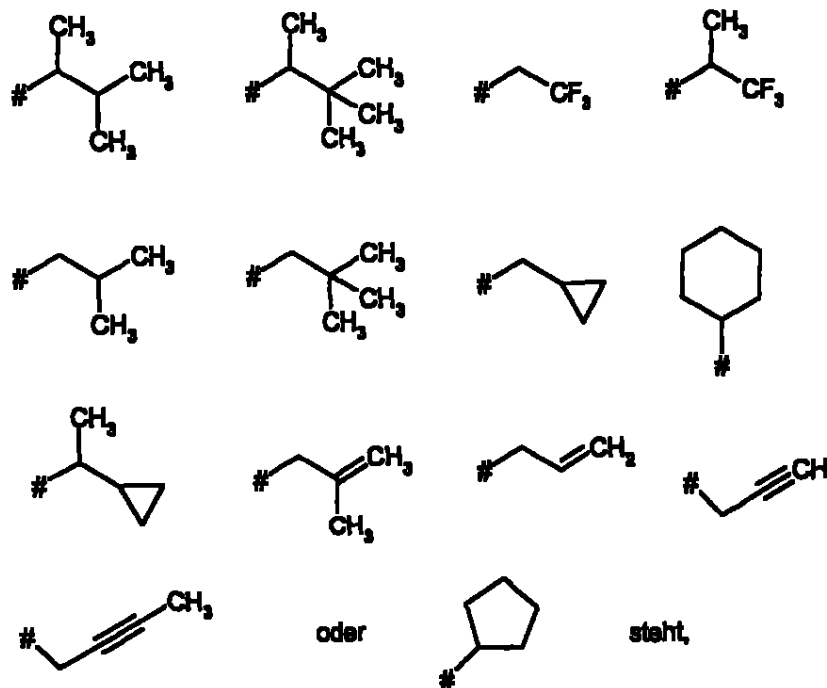
R^1 für Alkaryl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Al-

- koxyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- 5 R^1 für Alkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch Halogen, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder
- R^1 für Cycloalkyl 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
- 10 R^1 für gesättigtes oder ungesättigtes 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 und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 15 R^2 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, 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,
- R^3 für gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern und 1 bis 4 Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel, steht, wobei das Heterocyclyl einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch
- 20 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Hydroxyminoalkyl oder Alkoxyminoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil,
- Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen,
- 25 G für Sauerstoff oder SO_n steht, wobei
- n für 0, 1 oder 2 steht,
- und

X für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl 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

5 R¹ für einen Rest der Formel



wobei # die Anknüpfungstelle markiert,

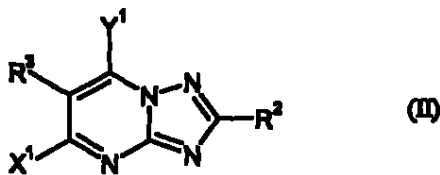
R² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, 1-Trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl oder Heptafluoroisopropyl steht,

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, Hydroxymethyl, Hydroxymethoxy, Methoxymethyl, Methoxymethoxy und/oder Trifluormethyl, oder

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, Hydroxymethyl, Hydro-

- zuminoethyl, Methoxuminoethyl, Methoxuminoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 5 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, Hydroxuminoethyl, Hydroxuminoethyl, Methoxuminoethyl, Methoxuminoethyl und/oder Trifluormethyl, oder
- 10 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, Hydroxuminoethyl, Methoxuminoethyl, Methoxuminoethyl und/oder Trifluormethyl,
- G für Sauerstoff oder Schwefel steht 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
- 15 (a) Dihalogentriazolopyrimidine der Formel



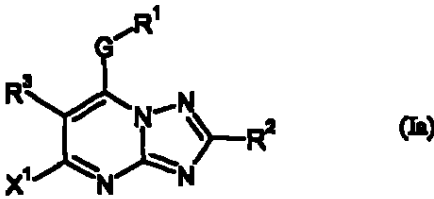
- in welcher
- R^2 und R^3 die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
- X^1 für Halogen steht und
- 20 Y^1 für Halogen steht,
- mit Verbindungen der Formel



in welcher

R¹ und G die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

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



in welcher

R¹, R², R³, G und X¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

entweder

a) mit Verbindungen der Formel



in welcher

R⁴ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl oder für Cyano steht und

Me für Natrium oder Kalium steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

b) mit Grignard-Verbindungen der Formel



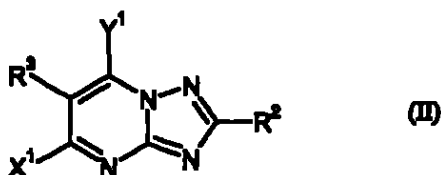
in welcher

R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

Hal für Chlor oder Brom steht,

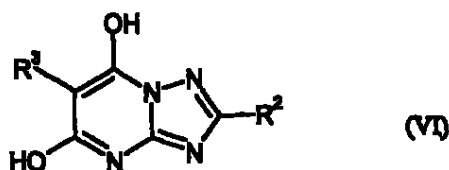
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 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.
- 5 6. Verwendung von Triazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der 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 aus-
10 bringt
- 8 Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Triazolopyrimidine der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 15 9 Dihalogen-triazolopyrimidine der Formel



in welcher

- R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- 20 R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht,
- X^1 für Halogen steht und
- Y^1 für Halogen steht.
- 10 Verfahren zur Herstellung von Dihalogen-triazolopyrimidinen der Formel (II) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 25 (b) Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



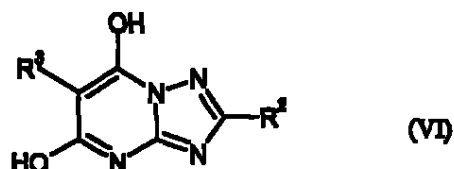
in welcher

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

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5

11 Dihydroxy-triazolo-pyrimidine der Formel



in welcher

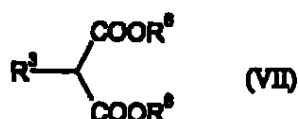
R^2 für Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

10

R^3 für gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl steht.

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

(c) Heterocyclylmalonester der Formel



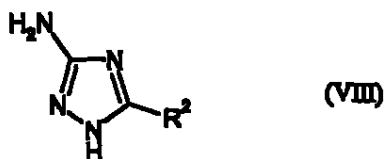
15

in welcher

R^3 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat und

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

mit Amino-1,2,4-triazolen der Formel

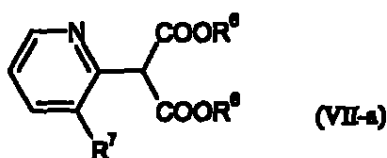


in welcher

R^2 die im Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat,

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

- 13 Pyridylmalonester der Formel



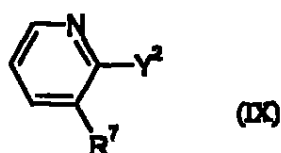
in welcher

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

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



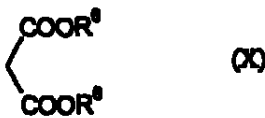
15

in welcher

R^7 die im Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat und

Y^2 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel

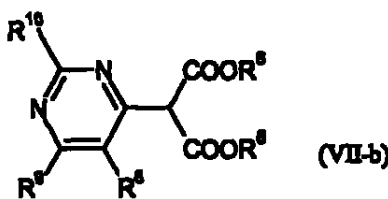


in welcher

R^6 die in Anspruch 13 angegebene Bedeutung hat,

5 gegebenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenfalls in Gegenwart eines Kupfersalzes und gegebenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

15 Pyrimidymalonestern der Formel



in welcher

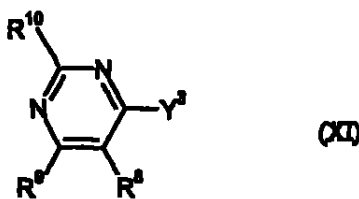
10 R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R^8 für Halogen oder Halogensalkyl steht, und

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

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

(e) Halogenpyrimidine der Formel

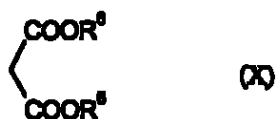


in welcher

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

Y^3 für Halogen steht,

mit Malonestern der Formel



5

in welcher

R^6 die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung hat,

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

TRIAZOLOPIRIMIDINAS

Inventores.-

Solicitante - Bayer CropScience AG, entidad alemana

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

BCS 03-3024-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

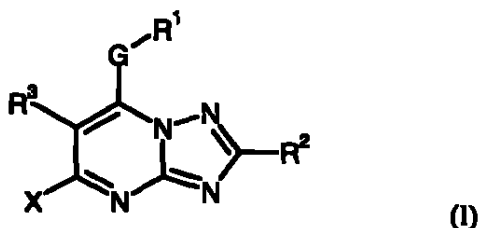
Antecedentes de la invención

Se ha dado ya a conocer, que determinadas triazolopirimidinas tienen propiedades fungicidas (veanse las publicaciones FR-A 2 784 380 y US-A 6 277 857). La actividad de estos productos es buena, sin embargo deja que desear en algunos casos,

10 con ocasión de cantidades de aplicación bajas

Descripción detallada de la invención

Se han encontrado ahora nuevas triazolopirimidinas de la fórmula



en la que

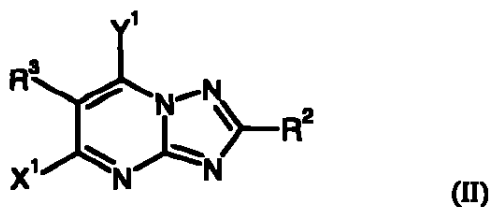
- 15 R¹ significa alquilo, en caso dado sustituido, alquenilo, en caso dado sustituido, alquinilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo en caso dado sustituido, cicloalquenilo, en caso dado sustituido o significa heterociclilo en caso dado sustituido,
- R² significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado sustituido o cicloalquilo, en
- 20 caso dado sustituido,
- R³ significa heterociclilo, en caso dado sustituido,
- G significa oxígeno o SO_n, donde
- n significa 0, 1 o 2,

y

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

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

(a) se hacen reaccionar dihalógenotriazolopirimidinas de la fórmula



en la que

10 R² y R³ tienen los significados anteriormente indicados,

X¹ significa halógeno e

Y¹ significa halógeno,

con compuestos de la fórmula

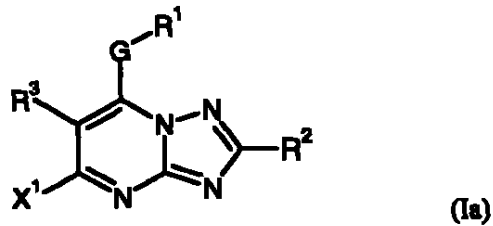


15 en la que

R¹ y G tienen los significados anteriormente indicados,

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

- 4 -



en la que

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

5 α) con compuestos de la fórmula



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

10

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

β) con compuestos de Grignard de la fórmula



en la que

R^5 significa alquilo, en caso dado sustituido y

Hal significa cloro o bromo,
en presencia de un diluyente

20 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

- 5 -

la protección de las plantas como, también, en la protección de los materiales

Sorprendentemente, las triazolopirimidinas según la invención, de la fórmula (I), 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
5 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 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
10 de los tautómeros

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

De acuerdo con el tipo de los sustituyentes anteriormente definidos, los
15 compuestos de la fórmula (I) presentan propiedades ácidas o básicas y pueden formar sales. Cuando los compuestos de la fórmula (I) porten grupos hidroxilo, carboxilo o de otro tipo, que induzcan propiedades ácidas, podrán hacerse reaccionar estos ácidos con bases para dar sales. Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, especialmente de
20 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 alcoholes (con 1 a 4 átomos de carbono). Cuando los compuestos de la fórmula (I) porten grupos amino, alquilamino u otros grupos, inductores de propiedades básicas, podrán hacerse reaccionar estos compuestos con
25 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 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.

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 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.

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

20 R^I 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, y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, o

25 R^I 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 hidroxilo, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono y/o por

- cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, o
- 5 **R¹** significa alquilo 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 y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, o
- 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 y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 10 **R¹** significa heterociclilo, saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y con 1 a 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclilo una o dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
- 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,
- 15 **R³** significa heterociclilo saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y con 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,
- 20 por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo, por alcoxi, por hidroximinoalquilo o por alcoximinoalquilo 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,
- 25 **G** significa oxígeno o SO_n, donde
- n** significa 0, 1 o 2,

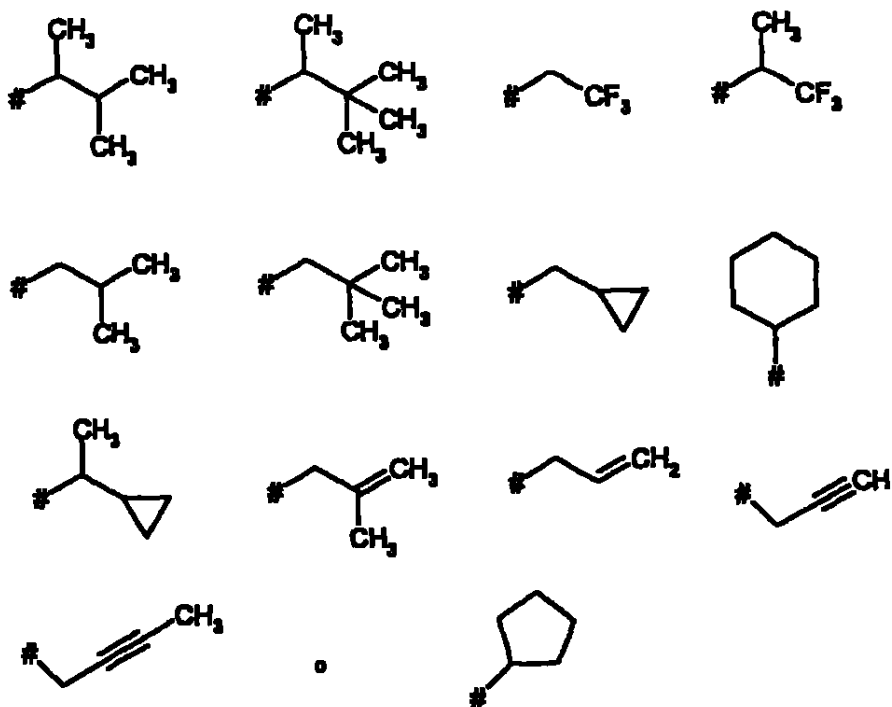
- 8 -

y

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

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

R¹ significa un resto de la fórmula



marcando # respectivamente el punto de enlace,

10 R² significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluormetilo, 1-trifluórmetil-2,2,2-trifluoretilo 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,

- 9 -

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 trifluormetilo, o

5 **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 hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo, o

10 **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 hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo, o

15 **R³** significa triazolilo, 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 cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroximinometilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo,

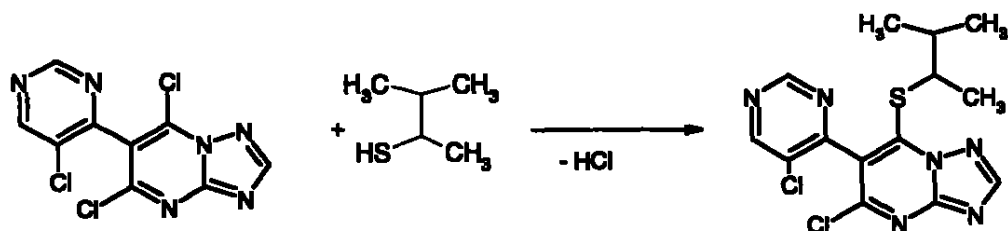
G significa oxígeno o azufre y

20 **X** significa flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, metoxi o metiltio

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

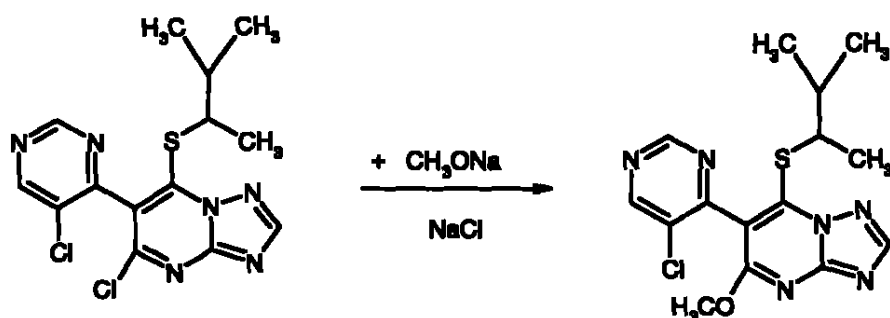
25 Si se emplean la 5,7-dicloro-6-(5-cloropirimidin-4-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a] pirimidina y el 1,2-dimetil-propanotiol como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento según la invención (a) por medio del esquema de fórmulas siguiente

- 10 -



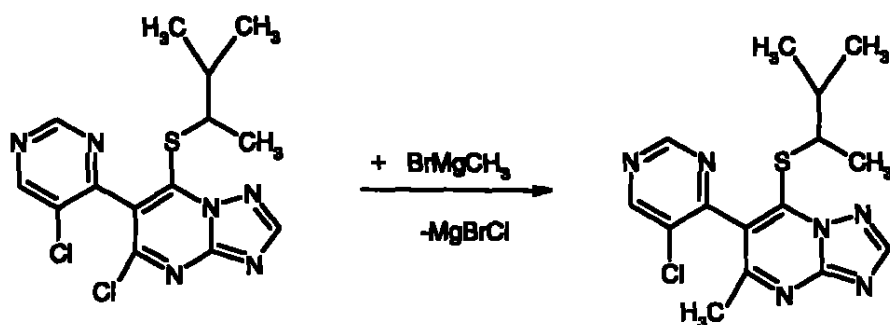
Si se emplea como sustancia de partida el compuesto anteriormente citado, preparado según la primera etapa del procedimiento (a), según la invención, y metilato de sodio como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo de la

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



Si se emplean como productos de partida los compuestos anteriormente citados, preparados según la primera etapa del procedimiento (a) y bromuro de metil-magnesio

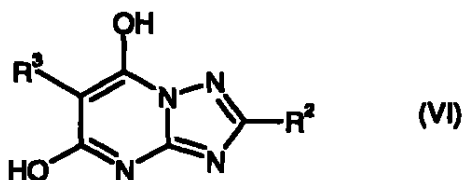
10 como componente de la reacción, podrá representarse el desarrollo de la segunda etapa del procedimiento (a), según la invención, según la variante β por medio de esquema de fórmulas siguiente



Las dihalógeno-triazolo-pirimidinas, 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 R^2 y R^3 tienen preferentemente aquellos
 5 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 X^1 significa fluor, cloro o bromo Preferentemente Y^1 significa fluor, cloro o bromo, de forma especialmente preferente significa fluor o cloro

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

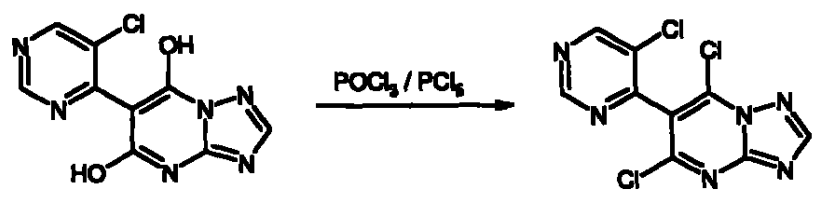
Las dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula (II) pueden obtenerse, si
 (b) se hacen reaccionar dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula



en la que

15 R^2 y R^3 tienen los significados anteriormente indicados,
 con agentes para la halogenación, en caso dado en presencia de un diluyente

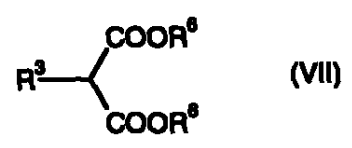
Si se emplea el 6-(5-cloropirimidin-4-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-5,7-diol como producto de partida y el oxiclорuro de fósforo en mezcla con pentacloruro de fósforo como agente para la halogenación, podrá representarse el desarrollo del
 20 procedimiento (b) según la invención por medio del esquema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



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 productos de la fórmula (I) según la invención

Tampoco las dihidroxi-triazolopirimidinas de la fórmula (VI) son conocidas hasta ahora. Éstas pueden obtenerse, si

(c) se hacen reaccionar heterociclilmalonatos de la fórmula

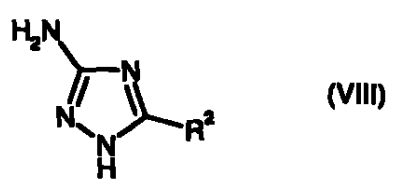


10

en la que

R^3 tiene el significado anteriormente indicado y

R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con aminotriazoles de la fórmula



15

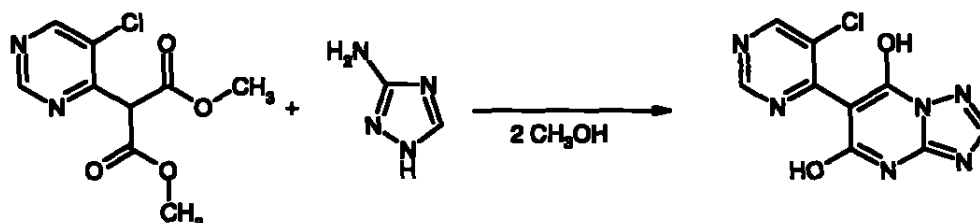
en la que

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

- 13 -

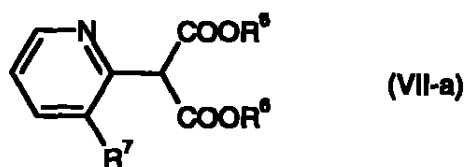
Si se emplean el 2-(5-cloropirimidin-4-il)-malonato de dimetilo y el 3-aminotriazol como productos de partida, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (c) según la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente



- 5 Los heterociclilmalonatos, necesarios como productos de partida para la realización del procedimiento (c) según la invención, están definidos, en general, por 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
- 10 significa metilo o etilo

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



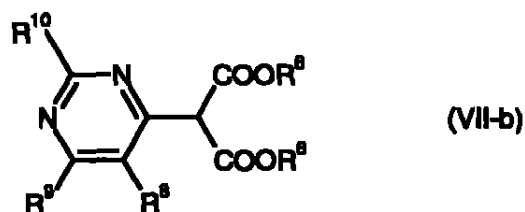
- 15 en la que

R^6 tiene el significado anteriormente indicado y

R^7 significa halógeno o halógenoalquilo

También son nuevos los pirimidilmalonatos de la fórmula

- 14 -



en la que

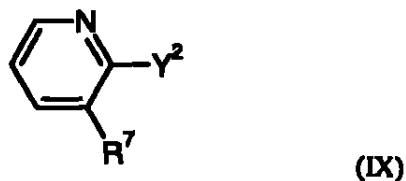
R^6 tiene el significado anteriormente indicado,

R^8 significa halógeno o halógenoalquilo, y

5 R^9 y R^{10} significan, independientemente entre sí, hidrógeno, fluor, cloro, bromo, metilo, etilo o metoxi

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

(d) se hacen reaccionar halógenopiridinas de la fórmula

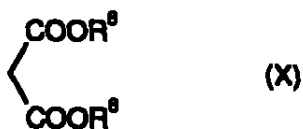


10 en la que

R^7 tiene el significado anteriormente indicado e

Y^2 significa halógeno,

con malonatos de de la fórmula



15 en la que

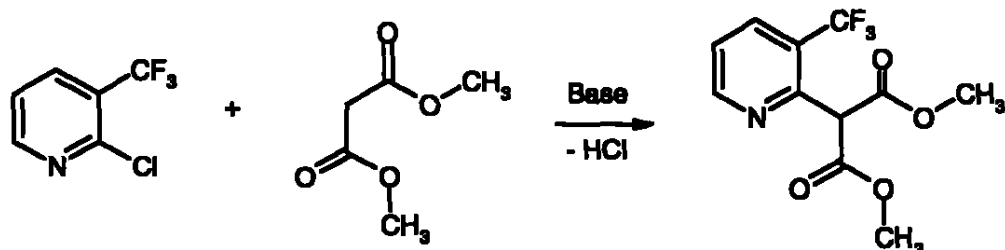
R^6 tiene el significado anteriormente indicado,

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

- 15 -

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

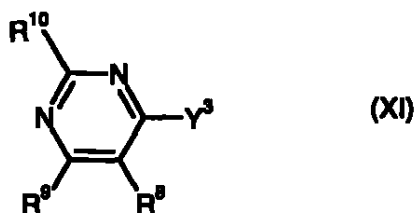


- 5 Las halógenopiridinas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (d) según la invención, están definidas, en general, por medio de la fórmula (IX) En esta fórmula, R^7 significa preferentemente flúor, cloro o trifluorometilo Preferentemente Y^2 significa cloro o bromo

Las halógenopiridinas de la fórmula (IX) son productos químicos para síntesis
10 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
15 (e) se hacen reaccionar halógenopirimidinas de la fórmula



en la que

R^8 , R^9 y R^{10} tienen los significados anteriormente indicados e

Y^3 significa halógeno,

con malonatos de la fórmula

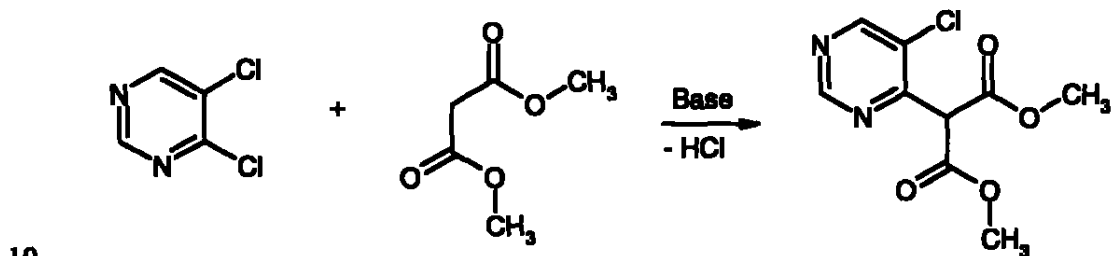


en la que

R^6 tiene el significado anteriormente indicado,

- 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

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 por medio del esquema de fórmulas siguiente



- Las halógenopirimidinas, necesarias como productos de partida para la realización del procedimiento (e) según la invención, están definidas, en general, por medio de la formula (XI) En esta fórmula, R^8 significa preferentemente flúor, cloro o trifluórmétilo Preferentemente, también, R^9 y R^{10} significan, independientemente entre
- 15 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 ademas como productos de partida para la
- 20 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
5 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 oxiclорuro de fósforo, el cloruro de
10 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
15 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

Los compuestos de la fórmula (III) son conocidos o pueden prepararse según
20 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 , R^3 y G tienen preferentemente aquellos significados que ya han sido indicados preferentemente para
25 estos restos en relación con la descripción de los productos de la fórmula (I), según la invención Preferentemente, X^1 significa fluor, cloro o bromo

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

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

Los compuestos de la fórmula (IV) son conocidos

10 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 preferente significa metilo De manera preferente así como también de manera
15 especialmente preferente Hal 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

Como diluyentes entran en consideración en la realización de la primera etapa
20 del procedimiento (a), según la invención, todos los disolventes orgánicos inertes Preferentemente pueden emplearse hidrocarburos halogenados, tales como el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano, éteres, tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-
25 dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol, los nitrilos, tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butyronitrilo o el benzonitrilo, las amidas, tales como la N,N-

- 19 -

dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la hexametilfósforotriamida, ésteres tales como el acetato de metilo o el acetato de etilo, sulfóxidos, tal como el dimetilsulfóxido, las sulfonas, tal como el sulfolano

5 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 los hidruros, los hidróxidos, las amidas, los alcoholatos, los acetatos, los carbonatos o los bicarbonatos de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos, tales como por ejemplo el hidruro de
10 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, los compuestos de amonio, tales como el hidróxido de amonio, el acetato de amonio y el
15 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 pirdina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,n-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) y el diazabicycloundeceno (DBU)

20 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 fluoruros, tales como el fluoruro de sodio, el fluoruro de potasio o el fluoruro de aluminio

 Las temperaturas de la reacción pueden variar dentro de amplios límites en la
25 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
5 compuesto de la fórmula (III) La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales

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 todos aquellos disolventes, que ya han sido citados como disolventes en relación con la descripción de la primera etapa del
10 procedimiento (a)

Las temperaturas de la reacción pueden variar, también, dentro de amplios límites 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, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 20°C y 100°C

15 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 de la fórmula (IV) La elaboración se lleva a cabo según métodos usuales

En la realización de la segunda etapa del procedimiento (a, variante β) según la
20 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
25 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.

Como diluyentes entran en consideración, para la realización del procedimiento

- 5 (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 para la halogenación, por ejemplo el oxiclورو de fósforo o una mezcla de los agentes para la halogenación.

- 10 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-triazolopirimidina de la fórmula (VI), en general, con un exceso de agente para la
15 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 etanol, el n-propanol, el i-propanol, el n-butanol y el terc-butanol.

- 20 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.

- 25 Las temperaturas pueden variar dentro de amplios límites en el caso de la realización del procedimiento (c). En general se trabaja a temperaturas comprendidas

- 22 -

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 equivalentes. No obstante es posible también emplear uno u otro de los componentes en

5 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 por ejemplo el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el
10 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-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-
15 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 dietilenglicolmonometiléter, el dietilenglicolmonoetiléter, sus mezclas con agua o agua
20 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
25 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 las 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 halógenopiridina 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

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 microbiciida y pueden emplearse para combatur microorganismos indeseados, tales como hongos y bacterias, en la protección de las plantas y en la protección de los materiales

Los fungicidas se emplean en la protección de las plantas para la lucha contra
 5 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 Streptomyetaceae

- 10 De manera ejemplificativa, pero sin carácter limitativo, pueden citarse algunos patogenos 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,
 tipos de Pseudomonas, tales como, por ejemplo, Pseudomonas syringae pv lachrymans,
 15 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 Pseudoperonospora cubensis,
 20 tipos de Plasmopara, tales como, por ejemplo, Plasmopara viticola,
 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,
 25 tipos de Podosphaera, tales como, por ejemplo, Podosphaera leucotricha,
 tipos de Venturia, tales como, por ejemplo, Venturia inaequalis,

- 25 -

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* (forma de conidios *Drechslera*, sinónimo *Helminthosporium*),

5 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*,

tipos de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda* o *Ustilago avenae*,

10 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*,

tipos de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*,

15 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 herpotrichoides*

20 Los productos activos segun 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

25 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 tanto, para generar resistencia en las plantas, dentro de un lapso de tiempo determinado a

5 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.

La buena compatibilidad con las plantas y los productos activos a las

10 concentraciones necesarias para la lucha contra las enfermedades de las plantas permite un tratamiento de las partes aéreas de las plantas, de plantones 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 como, por ejemplo, contra tipos de Erysiphe, contra las enfermedades de las plantaciones

15 de viñedos, de frutales y de hortalizas, tale 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 compatibilidad para con las plantas

20 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

25 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

- 27 -

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 metodos convencionales y cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética, con inclusión de las plantas transgénicas y con
5 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, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas A las
10 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 segun 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 biotopo o el recinto de almacenamiento según los métodos de tratamientos usuales, por
15 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 segun la invención pueden emplearse en la protección de los materiales industriales contra el ataque y la destrucción debidos a los microorganismos
20 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,
25 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

- 28 -

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 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, 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

- Alternaria, tal como *Alternaria tenuis*,
- 15 Aspergillus, tal como *Aspergillus niger*,
- Chaetomium, tal como *Chaetomium globosum*,
- Coniophora, tal como *Coniophora puctana*,
- Lentinus, tal como *Lentinus tigrinus*,
- Penicillium, tal como *Penicillium glaucum*,
- 20 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*,
- 25 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, microencapsulados en materiales polímeros y en masas de recubrimiento para semillas, así

5 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 agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de

10 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 Tales como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos

15 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, metilisobutylcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua Por agentes extendedores o materiales de soporte gaseosos licuados se quieren indicar aquellos que son gaseosos a

20 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

25 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, cascara 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 alquilaryl-poliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como hidrolizados de albúmina. Como dispersantes entran en consideración, por ejemplo lejías sulfiticas de lignina y metilcelulosa.
- 10 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.
- 15 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.
- 20 Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95 % en peso de producto activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.
- 25 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

2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina,

- 5 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, Bupirimate, Buthiobate, butilamina,
- 10 polisulfuro de calcio, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carpropamid, Carvone, Chinomethionat, Chlobenthiazone, Chlorfenazole, Chloroneb, Chlorothalonil, Chlozolate, Clozylacon, Cyazofamid, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprodinil, Cyprofuram, Dagger G, Debacarb, Dichlofluanid, Dichlone, Dichlorophen, Diclocymet,
- 15 Diclomezine, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazole, Diflumetorim, Dimethirimol, Dimethomorph, Dimoxystrobin, Diniconazole, Diniconazole-M, Dinocap, Diphenylamine, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxiconazole, Ethaboxam, Ethirimol, Etridiazole, Famoxadone, Fenamidone, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram,
- 20 Fenhexamid, Fenitropan, Fenoxanil, Fenciclonil, 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,
- 25 Guazatine, hexaclorobenceno, Hexaconazole, Hymexazol,

- Imazalil, Imibenconazole, Iminoctadine triacetato, Iminoctadine tris(albesilato),
Iodocarb, Ipconazole, Iprobenfos, Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolane,
Isovaledione,
Kasugamycin, Kresoxim-metilo,
- 5 Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metalaxyl-M,
Metconazole, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metominostrobin, Metsulfovax,
Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
Natamycin, Nicobifen, Nitrothal-isopropilo, Noviflumuron, Nuarimol,
Ofurace, Orysastrobil, Oxadixyl, ácido oxolínico, Oxpoconazole, Oxycarboxin,
- 10 Oxyfenthion,
Paclobutrazol, Pefurazoate, Penconazole, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalide,
Picoxystrobin, Piperalin, Polyoxins, Polyoxonm, Probenazole, Prochloraz,
Procymidone, Propamocarb, Propanosine-sodio, Propiconazole, Propineb, Proquinazid,
Prothioconazole, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
- 15 Pyroxyfur, Pyrrolnitrine,
Quinconazole, Quinoxifen, Quintozene,
Simeconazole, Spiroxamine, azufre,
Tebuconazole, Tecloftalam, Tecnazene, Tetcyclacis, Tetraconazole, Thiabendazole,
Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-metilo, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-metilo,
- 20 Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxide, Tricyclamide,
Tricyclazole, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizole, Triforine, Triticonazole,
Uniconazole,
Validamycin A, Vinclozolin,
Zineb, Ziram, Zoxamide,
- 25 (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,
 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida,
 5 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,
 carbonato monopotásico,
 10 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
 cobre, Mancopper, oxina de cobre
 15 **Bactericidas**
 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, dimetilditiocarbamato de níquel, Kasugamycin,
 Othilnon, ácido furanocarboxílico, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin,
 Tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre
Insecticidas / acaricidas / nematocidas
 20 Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin,
 AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin,
 Allethrin isómero 1R, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amido flumet, Aminocarb,
 Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-metilo,
 Azinphos-etilo, Azocyclotin,
 25 *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, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox,
- 5 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, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos,
- 10 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 pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (isómero
- 15 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, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodio, Dofenapyn, DOWCO-439,
- 20 Eflusilanate, Enamectin, Enamectin-benzoato, Empenthrin (isómero 1R), Endosulfan, Entomophthora spp, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin óxido, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad,
- 25 Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron,

- Flucythrinate, Flufenexim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossypure, Grandlure, granulovirus,
- 5 Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure,
- 10 Kadethrin, poliedrovirus nucleares, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodio, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb,
- 15 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, Noviflumuron,
- 20 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,
- 25 Pirimiphos-metilo, Pirimiphos-etilo, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine,

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 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.

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, 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 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
5 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
10 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
15 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
20 son la mayor resistencia de las plantas frente a las pestes 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
25 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 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 5 continuacion "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, fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientes Como propiedades ("características") deben señalarse además, 10 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 propiedades ("características") deseadas pueden estar presentes también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas Como ejemplos de "plantas Bt" 15 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 ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (papa) Como ejemplos de plantas tolerantes de los herbicidas pueden citarse variedades de maíz, 20 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 25 maíz) Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades

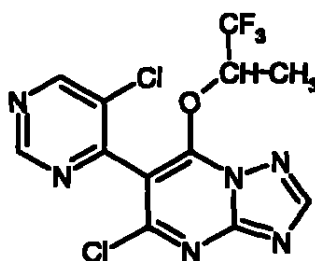
comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz) Evidentemente estas manifestaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o bien que se comercialicen o se desarrollen en el futuro con estas propiedades genéticas ("características")

- 5 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
- 10 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

Ejemplos de obtención

15 Ejemplo 1



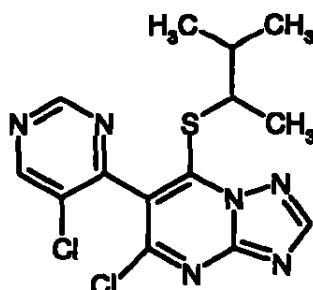
(Procedimiento a)

- Se añade a una solución de 0,3 g (0,995 mmoles) de 5,7-dicloro-6-(5-cloropirimidin-4-il)[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina, en 10 ml de acetonitrilo, 0,1 g de
- 20 fluoruro de potasio, se agita durante 2 horas a 80°C y, seguidamente, se refrigera hasta la temperatura ambiente Se añaden a la solución 0,22 g (1,9 mmoles) de 2,2,2-trifluor-isopropanol así como 0,3 g (2,2 mmoles) de carbonato de potasio y se agita durante 4

horas a 80°C A continuación se concentra por evaporación la mezcla de la reacción, bajo opresión reducida El residuo remanente se agita con 30 ml de agua y con 30 ml de diclorometano La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de sodio y, a continuación, se concentra por evaporación bajo presión reducida El residuo remanente se filtra con ciclohexano / acetato de etilo (5 l hasta 1 l) a través de una columna corta sobre gel de sílice Se obtienen 0,05 g (11,9 % de la teoría) de 5-cloro-6-(5-cloropirimidin-4-il)-7-(2,2,2-trifluor-isopropoxi)[1,2,4]triazolo[1,5-a] pirimidina

HPLC logP = 2,43

Ejemplo 2



10

Procedimiento (a)

Se añaden a una solución de 0,3 g (0,995 mmoles) de la 5,7-dicloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, en 10 ml de acetonitrilo, 0,12 g de fluoruro de potasio, se agita durante 2 horas a 80°C y se refrigera a continuación hasta la temperatura ambiente Se le añaden a la solución 0,114 g (1,09 mmoles) de 3-metil-2-butanotriol así como 0,2 g de carbonato de potasio y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente La mezcla de la reacción se concentra por evaporación bajo presión reducida El residuo remanente se agita con 30 ml de agua y 30 ml de diclorometano La fase orgánica se separa, se seca sobre sulfato de sodio y, a continuación, se concentra por evaporación bajo presión reducida Se obtienen 0,17 g (42 % de la teoría) de la 5-cloro-6-(5-cloro-4-pirimidinil)-7-[(1,2-dimetilpropil)sulfani][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina

HPLC logP = 3,07

20

Según los procedimientos, precedentemente indicados, se obtienen, también, los compuestos de la fórmula (I) indicados en la tabla 1 siguiente

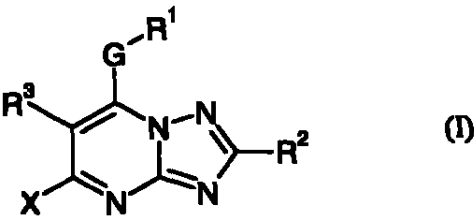


Tabla 1

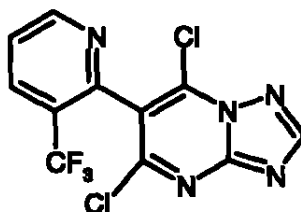
Ejemplo Nr	R ¹	R ²	R ³	G	X	logP
3				O	Cl	3,21
4		-CH(CH ₃) ₂		O	Cl	3,49

5

- # 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, acetonitrilo / ácido fosfórico acuoso al 0,1 %)

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

Ejemplo 5

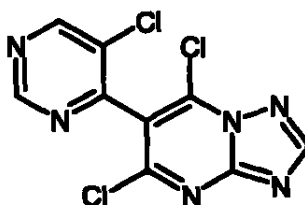


Procedimiento (b)

Se agitan 8 g (16 mmoles) de 6-(3-trifluórmethyl-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 pentaclورو 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 diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavan 2 veces con 50 ml de agua, se 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.

HPLC logP = 1,97

Ejemplo 6



15

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 pentaclورو 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

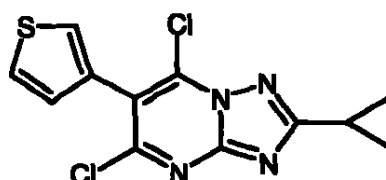
20

- 45 -

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) 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 7

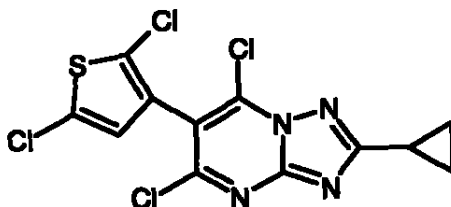


Se combina una mezcla formada por 2,0 g (10,74 mmoles) de ácido 2-tienil-
 10 malónico y 1,33 g (10,74 mmoles) de 3-amino-5-ciclo-propil-1,2,4-triazol, a temperatura ambiente bajo agitación, en el transcurso de 2 minutos, con 41,13 g (286 mmoles) de oxidicloruro de fósforo. A continuación se calienta durante 18 horas a 90°C y a 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
 15 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 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
 20 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-

- 46 -

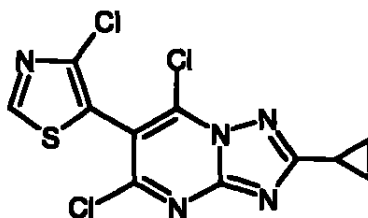
ciclopropil-6-(tien-3-il)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina en forma de un producto sólido de color beige

Ejemplo 8



- 5 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 continuación se concentra la mezcla de la reacción por evaporación bajo presión reducida. El residuo remanente se cromatografía con ciclohexano/acetato de etilo = 2 : 1
- 10 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
- 15 (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 9

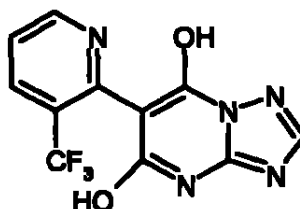


- 47 -

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 pentaclورو 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. HPLC logP = 2,46

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

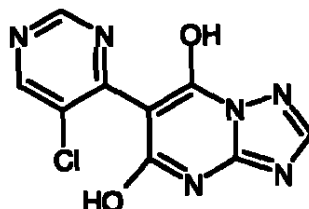
Ejemplo 10



15 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 11

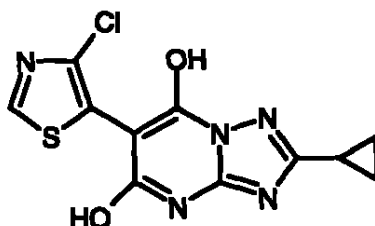


Procedimiento (c)

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 10 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 12



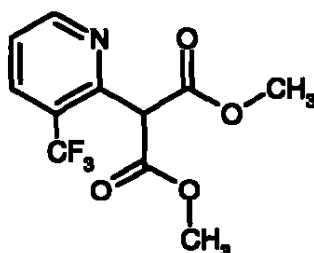
15 Se agita una mezcla formada por 8,5 g (34,05 mmoles) del 2-(4-cloro-tiazol-5-il)-malonato de dimetilo, 4,23 g (34,05 mmoles) del 3-amino-5-ciclopropil-1,2,4-triazol y 8,92 ml de tri-n-butyl-amina durante 2 horas a 185°C En este caso se elimina por destilación en continuo el metanol formado durante la reacción Tras la refrigeración se decanta la tri-n-butyl-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 $\log P = 0,10$

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

5 Ejemplo 13



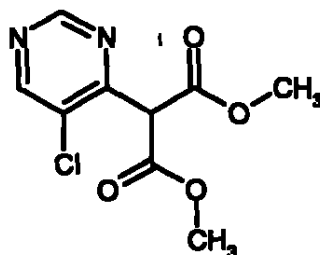
Procedimiento (d)

Se suspenden 9 g (207 mmoles) de dispersión de hidruro de sodio al 60 % en 300 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-trifluorometilpiridina. La mezcla de la 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 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-Trifluórmetil]-pirimidin-2-il)-malonato de dimetilo.

HPLC $\log P = 2,05$

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

Ejemplo 14

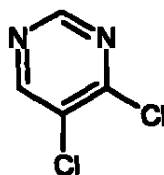


Procedimiento (e)

Se suspenden 2,6 g (65,4 mmoles) de suspensión de hidruro de sodio al 60 % en
 5 100 ml de tetrahidrofurano. 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
 gota, una solución de 6,5 g (43,63 mmoles) de 4,5-dicloropirimidina en 50 ml
 tetrahidrofurano y se agita durante otras 3 horas a temperatura ambiente. A continuación
 se añaden, gota a gota, lentamente 150 ml de ácido clorhídrico 1N y se extrae a
 10 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 15



Se añaden a una solución de 112,5 g (673,7 mmoles) de cloruro de 5-cloro-6-
 oxo-1,6-dihidropirimidin-1-ilo en 630 ml oxocloruro de fósforo 1,6 ml de dimetilamina y
 20 se calienta durante 3 horas a reflujo. A continuación se elimina por destilación el

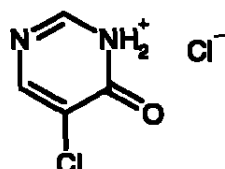
- 51 -

oxicloruro 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.

5 HPLC logP = 1,35

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

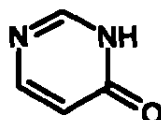
Ejemplo 16



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.

15 **Obtención de la 4(3H)-pirimidinona**

Ejemplo 17



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.

5 **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

10 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 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
15 relativa del aire del 70 % aproximadamente

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
20 ejemplos 1, 2, 3 y 4, un grado de actividad muy elevado con una cantidad de aplicación de 100 g/ha.

Ejemplo B

Ensayo con Venturia (manzano) / protector

Disolvente 24,5 Partes en peso acetona

25 **24,5 Partes en peso dimetilacetamida**

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

5 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

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

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

15 En este ensayo muestra el producto según la invención, indicado en el ejemplo 2, un grado de actividad mayor que el 90 % con una cantidad de aplicación de 100 g/ha

Ejemplo C

Ensayo in vitro para la determinación de la ED₅₀ en microorganismos

Disolvente metanol

20 Emulsionante alquilaril-poliglicoléter

Se mezclan 2 mg de producto activo con 100 µl de metanol y se diluye el concentrado, preparado de este modo, a continuación con una mezcla formada por 1 000 ml de metanol y 6 g del emulsionante, anteriormente indicado, respectivamente hasta la concentración deseada

25 Se introducen, por medio de una pipeta, respectivamente 10 µl de la preparación en las cavidades de placas de microtitulación. Una vez que se ha eliminado por

evaporación el disolvente, se añaden a cada cavidad, respectivamente, 200 µl de un medio formado por dextrosa de papa, que se había combinado, previamente, con la concentración, deseada en cada caso, de esporas o bien de micelios del microorganismo a ser ensayado Las concentraciones resultantes del producto activo en las cavidades son

- 5 de 0,1 ppm,
- de 1 ppm,
- de 10 ppm
- o bien de 100 ppm

La concentración resultante del emulsionante es, respectivamente, de 300 ppm

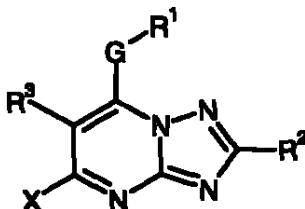
- 10 A continuación se mueven las placas, para la microtitulación, durante 3 a 5 días sobre un aparato agitador-vibrador, a una temperatura de 22°C, hasta que pueda detectarse en los controles no tratados un crecimiento suficiente de cada uno de los microorganismos

- La evaluación se lleva a cabo de manera fotométrica con una longitud de onda de
- 15 620 nm A partir de los datos de medida para las diversas concentraciones se calcula la dosis de producto activo, que conduce a una inhibición del 50 % del crecimiento de los hongos (ED₅₀) frente a los controles no tratados

- En este ensayo se encuentra el valor ED₅₀ de los compuestos según la invención, indicados en los ejemplos 1 y 2, en el caso de botrytis cinerea, a una dosis de producto
- 20 activo, menor que 10 ppm

REIVINDICACIONES

1 - Triazolopirimidinas de la fórmula



(I)

en la que

5 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,

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

R³ significa heterociclilo, en caso dado sustituido,

G significa oxígeno o SO_n, donde

n significa 0, 1 o 2,

y

15 X significa halógeno, ciano, alquilo, en caso dado sustituido, alcoxi, en caso dado sustituido, alquiltio, en caso dado sustituido, alquilsulfinilo, en caso dado sustituido o alquilsulfonilo, en caso dado sustituido

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

20 R¹ significa alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, que puede estar sustituido 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, y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, o

- R¹** significa alqueno 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 hidroxilo, por alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono, o
- 5 R¹** significa alquino 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 y/o por cicloalquilo con 3 hasta 6 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 y/o por alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, o
- 15 R¹** significa heterociclilo, saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y con 1 a 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y/o azufre, pudiendo estar substituido el heterociclilo una o dos veces por halógeno, por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ciano y/o por cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,
- 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,
- 20 R³** significa heterociclilo saturado o insaturado, con 5 o 6 miembros en el anillo y con 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,
- 25** por flúor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por alquilo, por alcoxi, por hidroximinoalquilo o por alcoximinoalquilo con, respectivamente, 1 hasta 3 átomos de carbono por cada parte alquilo,

- 57 -

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

G significa oxígeno o SO_n , donde

n significa 0, 1 o 2,

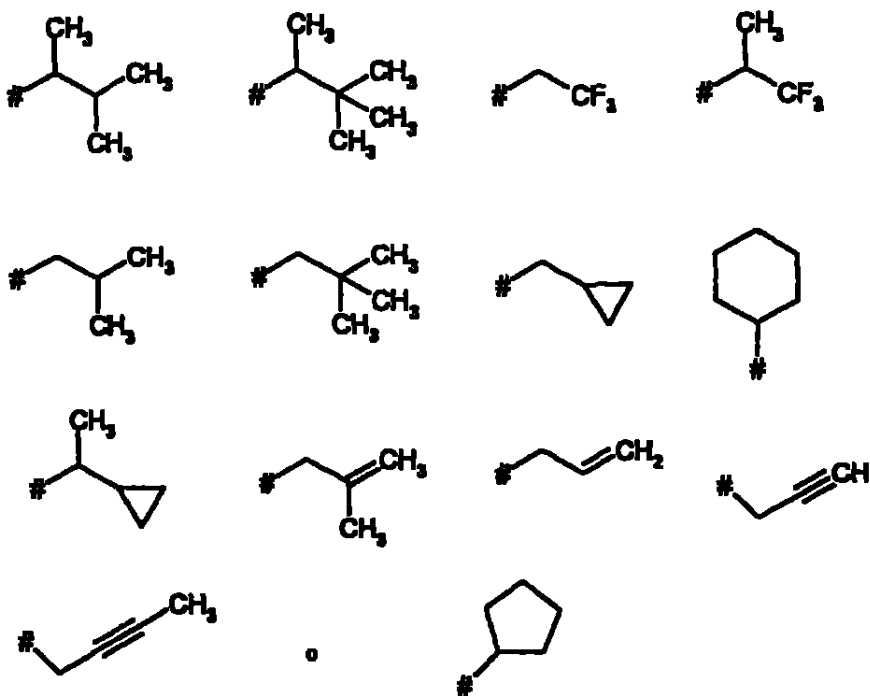
5 y

X significa flúor, cloro, bromo, ciano, alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 hasta 4 átomos de 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

10 que

R¹ significa un resto de la fórmula



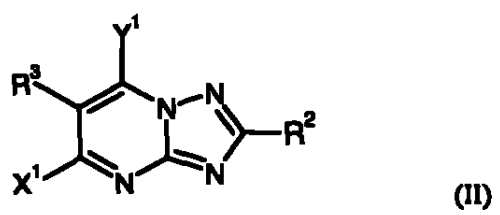
marcando # respectivamente el punto de enlace,

R² significa hidrógeno, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, 15 ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, trifluórometilo, 1-trifluórometil-

- 58 -

2,2,2-trifluoretilo 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 fluor, 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 trifluormetilo, 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 hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo, 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 hidroximinometilo, por hidroximinoetilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo, 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 fluor, por cloro, por bromo, por ciano, por nitro, por metilo, por etilo, por metoxi, por metiltio, por hidroximinometilo, por metoximinometilo, por metoximinoetilo y/o por trifluormetilo,
- G** significa oxígeno o azufre y
- X** significa flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, metoxi o metiltio
- 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

R² y R³ tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

X¹ significa halógeno e

5 Y¹ significa halógeno,

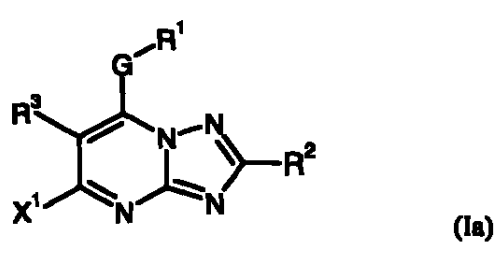
con compuestos de la fórmula



en la que

R¹ y G tienen los significados indicados en la reivindicación 1,

10 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 triazolo-pirimidinas, obtenidas de este modo, de la fórmula



en la que

15 R¹, R², R³ G y X¹ tienen los significados anteriormente indicados

bien

α) con compuestos de la fórmula

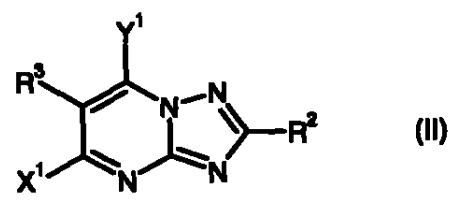


en la que

- R⁴ 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 significa sodio o potasio,
- 5 en caso dado en presencia de un diluyente,
- o
- β) con compuestos de Grignard de la fórmula
- $$R^5-Mg Hal \qquad (V)$$
- en la que
- 10 R⁵ significa alquilo, en caso dado substituido y
- Hal 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
- 15 varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, ademas de agentes extendedores y productos tensioactivos
- 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,
- 20 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 medio ambiente
- 8 - Procedimiento para la obtencion de agentes para la lucha contra los microorganismos indeseados, caracterizado porque se mezclan triazolopirimidinas de la
- 25 fórmula (I), según una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, con agentes

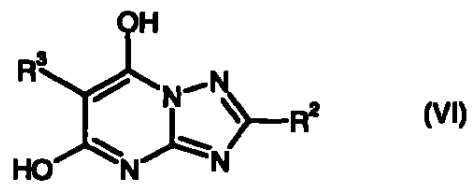
extendedores y/o con productos tensioactivos

9 - Dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula



en la que

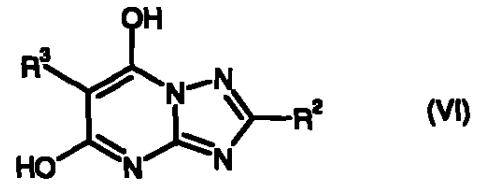
- 5 **R²** significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado sustituido o cicloalquilo, en caso dado sustituido,
- R³** significa heterociclilo, en caso dado sustituido, y
- X¹** significa halógeno e
- Y¹** significa halógeno
- 10 10 - Procedimiento para la obtención de dihalógeno-triazolopirimidinas de la fórmula (II), según la reivindicación 9, caracterizado porque
- (b) se hacen reaccionar dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula



en la que

- 15 **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



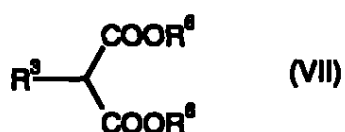
en la que

R^2 significa hidrógeno, halógeno, alquilo, en caso dado sustituido o cicloalquilo, en caso dado sustituido y

R^3 significa heterociclilo, en caso dado sustituido

5 12 - Procedimiento para la obtención de dihidroxi-triazolo-pirimidinas de la fórmula (VI), según la reivindicación 11, caracterizado porque

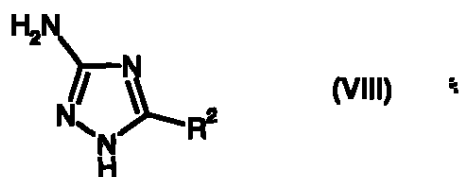
(c) se hacen reaccionar heterociclilmalonatos de la fórmula



en la que

10 R^3 tiene el significado indicado en la reivindicación 11 y

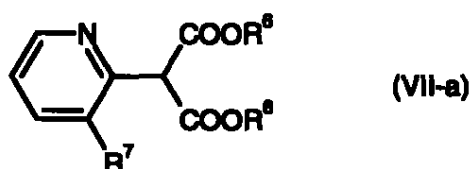
R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con aminotriazoles de la fórmula



en la que

15 R^2 tiene el significado indicado en la reivindicación 11, 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

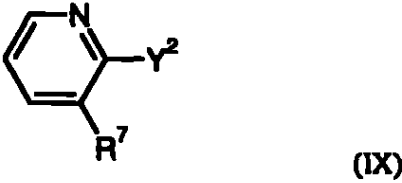
R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

R^7 significa halógeno o halógenoalquilo

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

5 según la reivindicación 13, caracterizado porque

(d) se hacen reaccionar halógenopiridinas de la fórmula

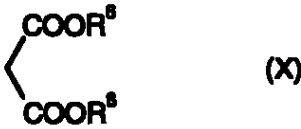


en la que

R^7 tiene el significado indicado en la reivindicación 13 e

10 Y^2 significa halógeno,

con malonatos de de la fórmula

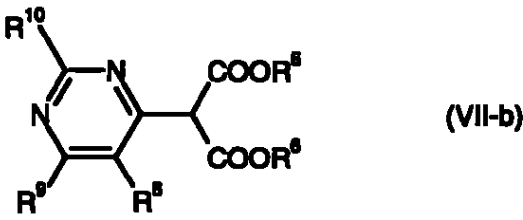


en la que

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

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

15 - Pirimidilmalonatos de la fórmula



- 64 -

en la que

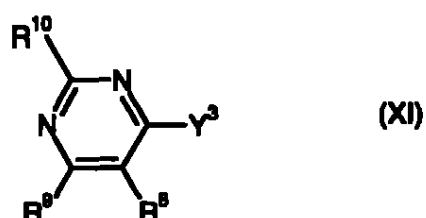
R^6 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

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) según la reivindicación 15, caracterizado porque

(e) se hacen reaccionar halógenopirimidinas de la fórmula

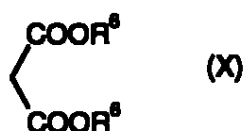


10 en la que

R^8 , R^9 y R^{10} tienen los significados indicados en la reivindicación 15 e

Y^3 significa halógeno,

con malonatos de la fórmula

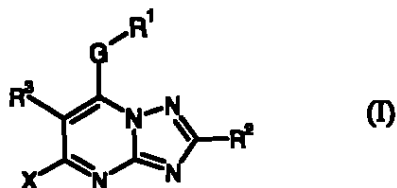


15 en la que

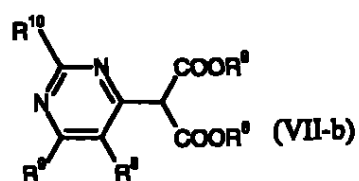
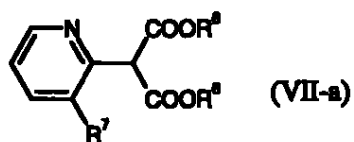
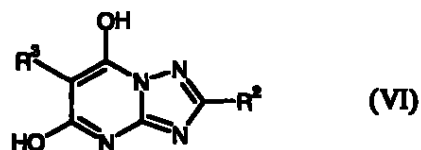
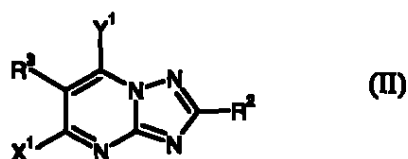
R^6 tiene el significado indicado en la reivindicación 15,

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

- 65 -

RESUMEN**Nuevas triazolopirimidinas de la fórmula (I)**

en la que

R¹, R², R³, G 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**

y

así como procedimientos para la obtención de estos productos

32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/086369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D487/64 C07D213/55 C07D239/30 A01N43/90

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,X	WO 03/039259 A (DOBLER MARKUS, SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH), VALANCOGNE INGRID AUR) 15 May 2003 (2003-05-15) claim 1, examples 22,23,25,26,63,64,91,92,108 -----	1-8
Y	US 5 612 345 A (BECHER HEINZ-MANFRED ET AL) 18 March 1997 (1997-03-18) claim 1, examples 26,27, table I -----	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 (to be specified)
- *O document relating 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.
- *Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2004

Date of mailing of the international search report

14.02.2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 29116, München 2
NL 3800 HV Rijswijk
Tel: (+31 70) 340-3040, Tx: 31 031 epo nl,
Fax: (+31 70) 340-3016

Authorized officer

Grassl, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
EP2004/006369

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
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. 1-8
Remark on Protest	☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1 Claims 1-8

compounds of formula I
—

2 Claims 9, 10

compounds of formula II

3 Claims 11, 12

compounds of formula VI
—

4 Claims 13, 14

compounds of formula VII-a.
—

5 Claims 15, 16

compounds of formula VII-b
—

135

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006369

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03039259	A	15-05-2003	WO 03039259 A1	15-05-2003
US 5612345	A	18-03-1997	NONE	

Folio 136 extracto
para publicar
Q



Expediente No			No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		✓
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	✓	1
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS.		

Observaciones: *Debe ser ante Grafica Final*

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT 000176089-2

133
Radicacion 05120694
Fecha (MM): 2005 12-21 17:42:58
Transito 1 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 128

RECIBO OFICIAL DE CAJA 05 - 95,544
FECHA DICIEMBRE 15 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	27496718	15/12/2005	18,030,000 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, 0 00

SOM CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

Qdo 13594-841-048-3

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 al 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