



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/40
A 01 N 37/18
A 01 N 53/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

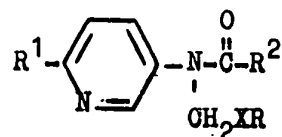
(21)	DD A 01 N / 321 194 4	(22)	28.10.88	(44)	10.10.90
(31)	250,213 115,020	(32)	29.09.88 29.10.87	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	Baker, Don R.; Brownell, Keith H., US
(73)	ICI Americas INC. Wilmington, US
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Fungizide Zusammensetzungen

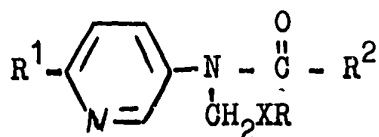
(55) starke fungizide Wirkung; vorbeugende Wirkung;
heilende Wirkung; Anwendung in Gartenbau und
Landwirtschaft, Pflanzenschutzmittel

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Zusammensetzungen
für den Pflanzenschutz, insbesondere zur Bekämpfung von
Fungi, zur Vorbeugung gegen den Befall von Fungi und zur
Heilung von Pflanzen, die von Fungi befallen wurden.
Erfindungsgemäß enthalten die neuartigen
Zusammensetzungen als Wirkstoff neue Pyridylamide der
allgemeinen Formel, worin R, R¹, R² und X in den
Ansprüchen und in der Beschreibung angegebene
Bedeutung haben. Formel



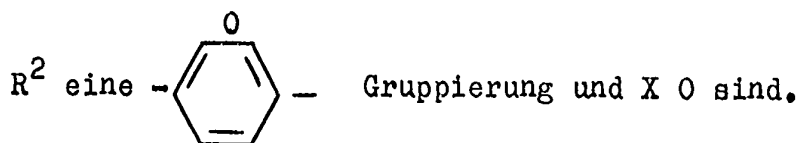
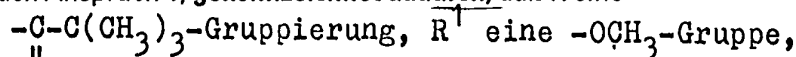
Patentansprüche:

1. Fungizide Zusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine als Fungizid wirksame Menge einer Verbindung der Strukturformel

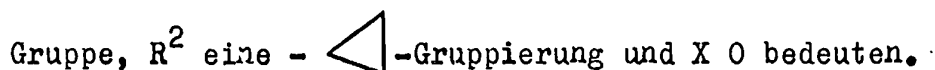
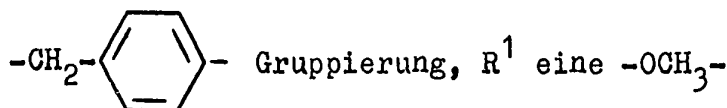


enthalten, worin R eine C₃-C₆-Cycloalkyl-, eine C₁-C₄-Alkyl-, eine Benzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppen sein können, eine C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl-, eine C₁-C₄-Halogenalkyl-, eine C₂-C₆-Alkenyl- oder eine Alkanoylgruppe; R¹ ein Halogen, eine C₁-C₃-Alkoxy oder eine C₁-C₃-Halogenalkoxygruppe; R² eine Cyclopropyl-, eine C₁-C₆-Alkyl-, eine C₁-C₆-Alkoxy-, eine C₂-C₆-Alkoxyalkoxy-, eine C₁-C₆-Alkylthio-, eine Benzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppe sein können, und eine Arylalkylthiogruppe bedeuten und X -O oder -S darstellt sowie als Fungizide geeignete organische und anorganische Salze davon und ein als Verdünnungsmittel wirkendes Trägermittel dafür.

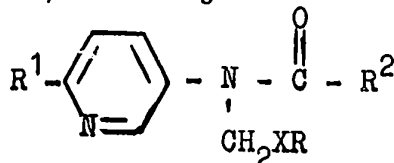
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß R eine -CH₂-CH₃-Gruppe, R¹ eine -OCH₃-Gruppe, R² eine -CH₂CH₃-Gruppe und X O bedeuten.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß R eine



4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß R eine



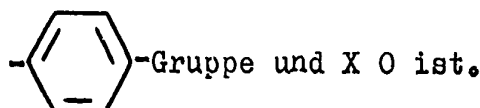
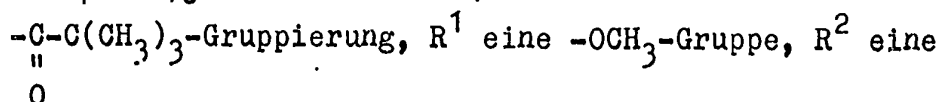
5. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf das Gebiet, wo eine Bekämpfung erwünscht ist, eine als Fungizid wirksame Menge einer Verbindung mit der allgemeinen Formel



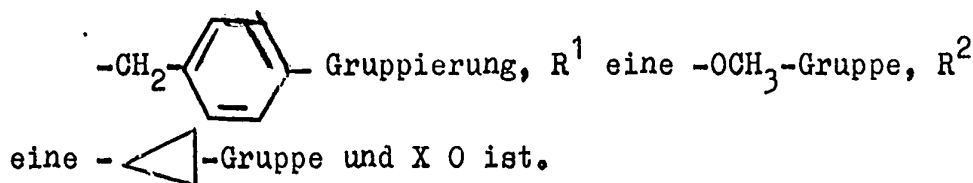
angewendet wird, worin R eine C₃-C₆-Cycloalkyl-, eine C₁-C₄-Alkyl-, eine Benzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der der Substituent eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppe, Halogen, Nitro- oder Cyangruppe sein kann, eine C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl-, eine C₁-C₄-Halogenalkyl-, eine C₂-C₆-Alkenyl- oder eine Alkanoylgruppe; R¹ Halogen, eine C₁-C₃-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₃-Halogenalkoxygruppe; R² eine Cyclopropyl-, eine C₁-C₆-Alkyl-, eine C₁-C₆-Alkoxy-, eine C₂-C₆-Alkoxyalkoxy-, eine C₁-C₆-Alkylthio-, eine Benzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppen sein können, und eine Arylalkylthiogruppe bedeuten und X -O oder -S ist sowie als Fungizido geeignete organische oder anorganische Salze davon.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß R eine -CH₂-CH₃-Gruppe, R¹ eine -OCH₃-Gruppe, R² eine -CH₂CH₃-Gruppe und X O bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, daß R eine



8. Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, daß R eine



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizide Zusammensetzungen für die Vorbeugung, zur Bekämpfung oder zum Ausschluß des Wachstums von Fungi. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden angewandt als Pflanzenschutzmittel im Gartenbau und in der Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Infektion von Feldfrüchten wie Erbsen, Reis, Tomaten, Weizen, Bohnen, Rosen, Zitrusfrüchten und anderen, für die Landwirtschaft wichtigen Feldfrüchten durch Fungi kann zu schweren Verlusten sowohl in der Menge als auch in der Qualität von landwirtschaftlichen Produkten führen.

Es ist daher in hohem Maße erwünscht, Mittel zur Vorbeugung, zur Bekämpfung oder zum Ausschluß des Wachstums von Fungi zur Verfügung zu haben. Zahlreiche Spritzen mit handelsüblichen Fungiziden wird mit dem Ziel unternommen, das Auftreten und das Wachstum von Fungi auf landwirtschaftlich wichtigen Feldfrüchten zu verhindern. Weiterhin wäre es wünschenswert, ein heilendes Fungizid zur Verfügung zu haben, das beim Feststellen einer Infektion durch Fungi diese Fungi bekämpfen könnte und nachteilige Effekte, die durch Verwendung eines heilenden Spritzmittels nach der Infektion auftreten könnten ausschließt.

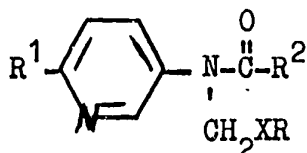
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker fungizider Wirkung, die zur Bekämpfung von Fungi und zur Vorbeugung gegen den Befall im Gartenbau und in der Landwirtschaft geeignet sind, eine heilende Wirkung hat und keinen nachteiligen Einfluß auf die Kulturpflanzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

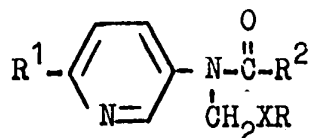
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit starker fungizider Wirkung aufzufinden, die als Wirkstoff in fungiziden Zusammensetzungen mit den gewünschten Eigenschaften geeignet sind.

Erfindungsgemäß wurden neue Pyridylamide mit fungizider Wirkung der allgemeinen Formel



gefunden, worin R eine C₃-C₈-Cycloalkyl-, eine C₁-C₄-Alkyl-, Benzyl-, substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- und Cyangruppen sein können, C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₂-C₈-Alkanyl- und Alkanoylgruppe; R¹ Halogen wie Chlor, Fluor oder Brom, eine C₁-C₃-Alkoxygruppe wie eine Propoxy-, Ethoxy- oder Methoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxygruppe und eine C₁-C₃-Halogenalkoxygruppe; R² eine Cyclopropyl-, C₁-C₈-Alkoxy-, eine C₂-C₄-Alkoxyalkoxy-, eine C₁-C₈-Alkylthiobenzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppen sein können, und eine Arylalkylthiogruppe; und X-O oder -S bedeuten sowie als Fungizide geeignete organische und anorganische Salze davon, die hochwirksame Fungizide darstellen, die sowohl als vorbeugende als auch als heilende Fungizide verwendet werden können.

Der Begriff „Fungizid“ wird hierin so verwendet, daß er eine Verbindung bezeichnen soll, die das Wachstum von Fungi bekämpft. „Bekämpft“ schließt die Vorbeugung, die Zerstörung und die Hemmung des Wachstums von Fungi ein. Der Begriff „Heilend“ soll sich auf eine Anwendung des Fungizids nach der Infektion beziehen, wodurch eine Bekämpfung der Infektion durch Fungi erreicht und die Entwicklung nachteiliger Wirkungen der Fungi auf den als Wirt dienenden Feldfrüchten verhindert wird. Als Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden neuartige, erfindungsgemäße Verbindungen verwendet, die Pyridylamide mit der allgemeinen Formel



sind, worin R eine C₃-C₄-Cycloalkyl-, C₁-C₄-Alkyl-, Benzyl-, substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppen sein können, eine C₂-C₁₀-Alkoxyalkyl-, eine C₁-C₄-Halogenalkyl-, eine C₂-C₆-Alkenyl- oder eine Alkanoylgruppe; R¹ Halogen wie Chlor, Fluor oder Brom, vorzugsweise Chlor, eine C₁-C₃-Alkoxygruppe wie eine Propoxy-, Ethoxy- oder Methoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxygruppe und eine C₁-C₃-Halogenalkoxygruppe; R² eine Cyclopropyl-, C₁-C₆-Alkyl-, eine C₂-C₄-Alkoxyalkoxy-, eine C₁-C₆-Alkylthio-, eine Benzyl-, eine substituierte Benzylgruppe, in der die Substituenten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkanoylgruppen, Halogene, Nitro- oder Cyangruppen sein können, und eine Arylalkylthiogruppe; und X-O oder -S bedeuten sowie als Fungizide geeignete organische und anorganische Salze davon, die hochwirksame Fungizide sowohl bei der Verwendung als vorbeugende als auch als heilende Fungizide darstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im allgemeinen durch ein Mehr-Stufen-Verfahren hergestellt werden. Die erste Stufe besteht in der Umsetzung eines Aminopyridins mit einem geeigneten Säurochlorid oder Chlorameisensäureester in einem inerten Lösungsmittel wie Methylenchlorid in einem geeigneten Reaktor wie einem Reaktionskolben aus Glas. Es ist dabei erwünscht, im Reaktionsgefäß einen Säurefänger wie Pyridin anwesend zu haben. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, kann jedoch auch im Bereich von -30°C bis 80°C ablaufen. Die Umsetzung sollte innerhalb von 1 bis 3 Stunden vollständig abgelaufen sein. Das so hergestellte Zwischenprodukt wird mit üblichen Methoden durch Waschen mit einer Alkalilösung wie Natriumhydroxid und Wasser, Trocknung über üblichen Trockenmitteln wie Magnesiumsulfat und Kristallisieren in Hexan abgetrennt. Das so hergestellte Amid wird anschließend mit einem auf geeignete Art und Weise substituierten Halogenalkylether in Gegenwart von Natriumhydrid oder anderen starken Basen in einem inerten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt. Die Salze der verschiedenen Pyridylcyclopropancarbamide können auf übliche Art und Weise durch Umsetzung wenigstens einer molaren Menge einer Lewis-Säure mit dem Carbamid hergestellt werden. Vorzugsweise wird diese Umsetzung in einem Lösungsmittel für das Carbamid durchgeführt. Das Salz wird vom Reaktionsgemisch durch bekannte Verfahren abgetrennt.

Die erfindungsgemäßen Pyridylcarbamide sind basische Verbindungen. Das nicht protonierte Stickstoffatom des Pyridylringes kann durch eine Säure protoniert werden, und zwar entweder eine organische oder eine anorganische. Beispiele für anorganische Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Sulfaminsäure und Phosphorsäure. Beispiele für organische Säuren sind Essigsäure, Trifluoressigsäure, Benzoesäure, Benzensulfonsäure, p-Toluensulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenylphosphonsäure und phosphororganische Säuren. Die auf diese Weise hergestellten Salze haben auch fungizide Eigenschaften.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Darstellung von N-(2-Methoxy-pyrid-5-yl)cyclopropan-carbamid

12,4g 5-Amino-2-methoxypyridin (0,10 Mol) und 10 ml Pyridin werden in 200 ml Methylenchlorid in einem Reaktionsgefäß miteinander vermischt. Zu dem Reaktionsgemisch werden innerhalb von 2 Minuten 9,1 ml Cyclopropancarbonsäurechlorid (0,10 Mol) zugegeben. Diese Reaktion war exotherm, und die Temperatur stieg auf 34°C an. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und danach mit 200 ml 5%iger Natronlauge und 100 ml Wasser gewaschen. Die so hergestellte organische Phase wurde abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Es bildeten sich Kristalle, so daß das Gemisch filtriert und mit 300 ml Aceton gewaschen wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, wodurch ein Feststoff erhalten wurde, der mit Hexan aufgeschlämmt wurde, wodurch nach dem Trocknen 16,7g erhalten wurden. Das Produkt wurde durch Infrarot- (IR) und Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) als die Titelverbindung identifiziert, die einen Schmelzpunkt von 130-131°C aufwies.

Beispiel 2

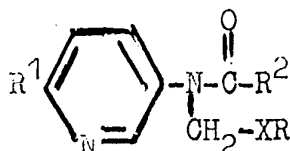
Darstellung von N-Methoxyethoxymethyl-N-(2-methoxy-pyrid-5-yl)-cyclopropancarbamid

0,33g Natriumhydrid (0,014 Mol) und 2,69g N-(2-Methoxy-pyrid-5-yl)cyclopropancarbamid (0,014 Mol) wurden zu trockenem Tetrahydrofuran (THF) gegeben. Dieses Gemisch wurde eine Stunde unter Stickstoff gerührt und danach 1,6g Methoxyethylchloromethylether (0,014 Mol) unter Rühren tropfenweise zu dem Gemisch zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, mit Ether verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft, wodurch 2,4g eines gelben Öls als die Titelverbindung erhalten wurden. Die Struktur wurde Massenspektroskopie (MS), IR- und NMR-Analyse bestätigt.

Beispiel 3**Darstellung von N-(2-Methoxypyrid-5-yl)-N-(pivaloyloxymethyl)-cyclopropancarbamid**

0,5 g Natriumhydrid (0,019 Mol) wurden in trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend N-(2-Methoxypyrid-5-yl)cyclopropancarbamid zugegeben, woraufhin sich ein Gas entwickelte.

Das Reaktionsgemisch wurde 20 Minuten gerührt, und danach wurden 2,9 g Pivalinsäurechloromethylester (0,019 Mol) zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden gerührt, bis der pH-Wert nahezu neutral war, danach mit Ether verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet, wodurch 3,4 g eines gelben Öls erhalten wurden. Dieses wurde mit Hexan extrahiert, wodurch ein Rückstand blieb, und durch ein Florisil-Kissen filtriert. Aus diesem Filtrat wurden durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum 1,8 g der Titelverbindung als gelbes Öl erhalten. Die Struktur wurde durch MS, IR und NMR bestätigt. Repräsentative, erfindungsgemäße Verbindungen und ihre Eigenschaften werden in der Tabelle I dargestellt.

Tabelle I

Nr. d. Verbdg.	R	R¹	R²	X	Physikalische Eigenschaften
1	-CH₂CH₂Cl	-OCH₃	-SCH(CH₃)₂	-O	braunes Öl
2	-CH₂CH₂OCH₃	-OCH₃	-SCH(CH₃)₂	-O	braunes Öl
3	-CH₂CH₂Cl	-OCH₃		-O	braunes Öl
4	-CH₂CH₂OCH₃	-OCH₃		-O	gelbes Öl
5	-CH₂CH₂Cl	-OCH₃	-SCH₂CH₂CH₃	-O	braunes Öl
6	-CH₂CH₃	-Cl		-O	braunes Öl
7	-CH₂CH₂Cl	-Cl		-O	braunes Öl
8	-CH₂CH₃	-OCH₃	-CH₂CH₃	-O	gelbes Öl
9	-CH₂-	-OCH₃		-O	gelbes Öl
10		-OCH₃	-CH₂-	-O	braunes Öl
11	-CH₃	-OCH₃		-S	gelbes Öl
12	-C(=O)-C(CH₃)₃	-OCH₃		-O	gelbes Öl
13	-CH₂CH₂Cl	-OCH₃	-SCH₃	-O	gelbes Öl
14	-CH₂CH₂OCH₃	-OCH₃	-SCH₃	-O	braunes Öl
15	-CH₂CH₃	-OCH₃	-SCH₂CH₂CH₃	-O	braunes Öl
16	-CH₂CH₂OCH₃	-OCH₃	-SCH₂CH₂CH₃	-O	braunes Öl
17	-CH₂CH₃	-OCH₃	-CH(CH₃)₂	-O	braunes Öl
18	-CH₂CH₃	-OCH₃		-O	gelbes Öl
19	-CH₂CH₃	-OCH₃	-SCH₃	-O	braunes Öl
20	-CH₂CH₃	-OCH₂CH=CH₂	-SCH₂CH₃	-O	orange Öl
21	-CH₂CH₃	-OCH₃	-CH₂CH(CH₃)₂	-O	braunes Öl
22	-CH₂CH₃	-OCH₂CH₃		-O	gelbes Öl

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr. d. Verbdg.	R	R ¹	R ²	X	Physikalische Eigenschaften
23	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-SCH ₂ CH ₂ CH ₃	-O	gelbes Öl
24	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	-O	braunes Öl
25	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-O	braunes Öl
26	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₃	-O	braunes Öl
27	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	-O	braunes Öl
28	-CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-O	gelbes Öl
29	-CH ₃	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-O	braunes Öl

Beispiel 4**Bewertungsverfahren für vorbeugendes Spritzen****Mehltau bei Gerste (PM)**

12 Samenkörner von Gerstensaatzgut der Sorte Northrup Sunbar 401 werden jeweils in 2-Zoll-Töpfe in lehmigen Sandboden sieben Tage vor dem Test ausgesät. Die zu untersuchende Verbindung wird mit einem Gemisch aus Aceton:Wasser 50:50 derart verdünnt, daß Konzentrationen von 2250 µg/ml absteigend erhalten werden. Mit Hilfe von Zerstäubern werden 12 ml der Testlösung auf die Gerstepflanzen versprüht.

Nach 24 Stunden werden die Pflanzen in eine Infizierungskammer mit einem kreisenden Ventilator gestellt. Vor den Ventilator werden Gerstepflanzen mit heftig Sporen entwickelnden Erysiphe graminis Stellen gestellt, um die Sporen abzulösen und zu verteilen. Nach zwei Minuten wird der Ventilator abgestellt und die Kammer fünf Minuten geschlossen gehalten, damit sich die Sporen absetzen können. Die infizierten Pflanzen werden anschließend auf Bänke in Gewächshäusern mit automatischer Bewässerung von unten gestellt.

Die Ergebnisse werden sieben Tage nach der Infizierung in Prozent der Bekämpfung der Krankheit auf der Grundlage der Verminderung der infizierten Stellen im Vergleich zu nicht behandelten Kontrollpflanzen aufgezeichnet. Die Konzentration an Verbindung, durch die eine 90%ige Bekämpfung der Krankheit (EC90) erreicht wird, wird aus Dosier-Verdünnungs-Kurven bestimmt.

Reisbrand (RB)

Zehn Samenkörner der Reissorte Calrose M-9 werden in Zwei-Zoll-Töpfe in sandigen Lehm Boden ausgesät, und zwar 12 Tage vor der Untersuchung. Die zu untersuchende Verbindung wird mit Aceton:Wassergemischen von 50:50 gelöst, wodurch Konzentrationen von 2250 µg/ml absteigend hergestellt werden. Mittels Zerstäubern werden auf die Reispflanzen 12 ml der Testlösung gesprüht. Das Inoculum wird aus 3 Wochen alten Kulturen von Pyricularia oryzae auf Reispolitur-Agar hergestellt. Der Agar wird zunächst mit entionisiertem Wasser geflutet, die Sporen dann von der Oberfläche des Gels abgerieben und danach mit entionisiertem Wasser plus 0,05% Tween[®] 20 auf 5 × 10⁶ Sporen/ml verdünnt. Die Pflanzen werden 24 Stunden nach der Anwendung der Verbindung dadurch infiziert, daß die Pflanzen bis zum Abtropfen mit der Sporensuspension besprüht werden, diese auf den Blättern eintrocknen gelassen wird, wiederum bis zum Abtropfen besprüht wird und anschließend die Pflanzen in eine dunkle Feuchtekammer gestellt werden. Nach 48 Stunden in der Feuchtekammer werden die Pflanzen auf Bänke im Gewächshaus mit unten liegender automatischer Bewässerung gebracht.

Die Ergebnisse werden sieben Tage nach der Infizierung in Prozent Bekämpfung der Krankheit auf der Grundlage der Reduktion der befallenen Flächen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollpflanzen aufgezeichnet. Die Konzentrationen der Verbindung, mit denen eine 90%ige Bekämpfung der Krankheit (EC90) erreicht wird, werden aus Dosierungs-Verdünnungskurven bestimmt.

Grauschimmel (BB)

Zwei weiße Rosenblätter werden in eine Petrischale gelegt, die vorher mit feuchtem Filterpapier ausgelegt worden war. Die zu untersuchende Verbindung wird mit einem Aceton:Wasser-Gemisch 50:50 gelöst, wodurch Konzentrationen von 2250 µg/ml abwärts hergestellt werden. Auf die Rosenblätter werden 0,5 ml der Testlösung zerstäubt und eintrocknen lassen.

Das Inoculum wird dadurch hergestellt, daß ein 5 cm Fleck einer zwei Wochen alten Kultur von Botrytis cinerea, die auf V-8 Agar von Elliot gezogen worden war, zu 10 ml sterilisiertem Wasser und 0,5 ml Pampelmusensaft zugegeben wird. Ein Tropfen von 20 µl dieser Inoculum-Suspension wird auf jedes Blütenblatt gegeben. Die Petrischalen mit den infizierten Blütenblättern werden in verschlossenen Plastcontainern aufbewahrt, um eine mit Feuchtigkeit gesättigte Atmosphäre zu erhalten.

Die Ergebnisse werden vier Tage nach der Infizierung als Prozent der Reduzierung nekrotischer Flächen im Vergleich zu Kontrollen mit Aceton-Wasser-Gemisch aufgezeichnet. Die Konzentrationen an Verbindung, durch die eine 90%ige Bekämpfung der Krankheit (EC90) erreichen lassen, werden aus Dosierungs-Verdünnungs-Kurven bestimmt.

Braunrost (LR)

Sieben Samenkörner der Weizensorte Anza werden in Zwei-Zoll-Töpfen in sandigen Lehm Boden ausgesät, und zwar 12 Tage vor der Untersuchung. Die zu untersuchende Verbindung wurde mit Aceton:Wasser-Gemisch von 50:50 verdünnt, um von 2250 µg/ml absteigende Konzentrationen herzustellen. Auf die Weizenpflanzen werden mit Hilfe eines Zerstäubers 12 ml der Testlösung aufgesprüht. Eine Suspension von Sporen der Puccinia recondita wird dadurch hergestellt, daß Sporen von Weizenblättern mit Pilzrasen durch Vakuum abgezaugt und 10⁶ Sporen/ml in entionisiertem Wasser plus 0,5% Tween[®] 20 (Polyoxyethylensorbitmonolaurylestr) suspendiert werden. Die Pflanzen werden 24 Stunden nach der Behandlung dadurch infiziert, daß die Sporen bis zum Abtropfen besprüht werden, danach auf den Blättern eintrocknen gelassen wird, wieder bis zum Abtropfen besprüht wird und danach die Pflanzen in eine Feuchtekammer gestellt werden. Nach 48 Stunden in der Feuchtekammer werden die Pflanzen auf Bänke in Gewächshäusern mit Bewässerung von unten gestellt.

Die Ergebnisse werden 10 Tage nach der Infizierung als Prozent der Bekämpfung der Krankheit auf der Grundlage der Prozent Reduktion der befallenen Flächen im Vergleich zu nicht behandelten Kontrollpflanzen aufgezeichnet. Die Konzentrationen der Verbindungen, durch die eine 90%ige Bekämpfung der Krankheit (EC90) erreicht wird, wird aus Dosierungs-Verdünnungskurven bestimmt.

Die Ergebnisse werden in der Tabelle II als ungefähre EC90-Werte in Teile je Million (parts per million, ppm) aufgezeichnet; 2250 ppm sind 2250 µg/ml gleich. Die Eintragung (750) zeigt eine teilweise Bekämpfung bei 750 ppm an. Ein Stern (x) weist auf keine Bekämpfung bei 750 ppm hin. Die Eintragung (2250) bedeutet, daß eine teilweise Bekämpfung bei 2250 ppm erreicht wurde. Nur ausgewählte Verbindungen wurden bei einer Konzentration von 2250 ppm untersucht.

Tabelle II

Nr. der Verbdg.	PM	RB	BB	LR
1	x	(750)	x	x
2	x	x	(750)	x
3	x	x	(750)	x
4	x	x	(750)	x
5	(750)	x	(750)	x
6	x	x	(750)	x
7	(750)	x	x	x
8	x	x	(750)	x
9	750	x	750	x
10	750	x	x	x
11	x	x	750	x
12	(750)	x	83	x
13	2250	x	2250	2220
14	2250	x	(2250)	2250
15	(2250)	x	(2250)	2250
16	2250	x	(2250)	2250
17	2250	x	(2250)	(2250)
18	2250	x	2250	2250
19	2250	x	2250	2250
20	2250	x	(2250)	2250
21	x	x	x	2250
22	2250	x	(2250)	2250
23	x	x	x	x
24	x	x	x	2250
25	x	x	2250	2250
26	x	x	(2250)	2250
27	x	x	(2250)	(2250)
28	(2250)	x	x	(2250)
29	(2250)	x	x	2250

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders wirksam gegen Grauschimmel und sind als vorbeugende Blattspritzmittel und heilende Blattspritzmittel besonders wirksam, wenn man sie mit handelsüblichen Standardprodukten vergleicht, die als vorbeugende und heilende Spritzmittel gegen Grauschimmel verwendet werden. Fungi, gegen die die erfindungsgemäßen Verbindungen auch besonders wirksam sind, sind *Erysiphe graminis* und *Pyricularia oryzae*. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Fungizide geeignet, insbesondere als vorbeugende und heilende Fungizide, und sie können auf eine Vielzahl von Weisen bei den verschiedensten Konzentrationen angewendet werden. Im allgemeinen können diese Verbindungen und Zusammensetzungen, die diese Verbindungen enthalten, direkt auf das Blattwerk der Feldfrüchte, auf den Boden, auf dem die Feldfrüchte wachsen oder im Berieselungswasser für die Feldfrüchte oder den Boden angewendet werden. In der Praxis werden die hierin definierten Verbindungen in fungizide Zusammensetzungen rezeptiert, indem sie in einer als Fungizid wirksamen Menge mit Hilfsmitteln und Trägermitteln, die üblicherweise zur Verbesserung der Verteilung der aktiven Bestandteile bei der Anwendung in der Landwirtschaft beigemischt werden, wobei berücksichtigt wird, daß die Art der Rezeptur und die Art der Anwendung von toxischen Stoffen die Wirksamkeit der Stoffe in einer gegebenen Applikationsform beeinflussen können. Folglich können diese als Fungizide wirksamen Verbindungen in Form von benetzbaren Pulvern, als emulgierfähige Konzentrate, als pulverförmige Stäubemittel, als Lösungen oder als eine beliebige der anderen bekannten Arten von Rezepturen rezeptiert werden, was von der gewünschten Art der Anwendung abhängig ist. Bevorzugte Zusammensetzungen zur Anwendung als vorbeugende oder heilende Fungizide sind benetzbare Pulver und emulgierfähige Konzentrate. Diese Zusammensetzungen können so wenig wie ungefähr 0,1 % oder so viel wie 95 % oder darüber in aktivem Bestandteil enthalten. Eine als Fungizid wirksame Menge hängt von der Art des Saatgutes oder der Pflanzen, die behandelt werden sollen, ab, und die Applikationsmenge liegt dazwischen ungefähr 0,05 bis ungefähr 25 Pfund je Ar (pounds per acre), vorzugsweise zwischen 0,1 und ungefähr 10 Pfund pro Ar (pounds per acre). Benetzbare Pulver liegen in Form fein verteilter Teilchen vor, die leicht in Wasser oder anderen Dispersionsmitteln dispergiert werden können. Das benetzbare Pulver wird letztendlich entweder als Stäubemittel oder als Dispersion in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit auf den Boden oder die Pflanzen angewendet. Typische Trägermittel für benetzbare Pulver sind u. a. Fullererde, Kaolintone, Kieselsäure und andere, leicht benetzbare organische und anorganische Verdünnungsmittel. Benetzbare Pulver werden im allgemeinen so hergestellt, daß sie ungefähr 5 % bis ungefähr 95 % des aktiven Bestandteils und gewöhnlich auch eine kleine Menge eines Netzmittels, Dispergierhilfsmittels oder Emulgators zur Verbesserung der Benetzbarkeit und der Verteilung enthalten. Trocken fließfähige oder in Wasser dispergierbare Granulate sind agglomerierte benetzbare Pulver, die entweder durch Scheibengranulierung oder im Fließbett hergestellt werden. Das trocken fließfähige Mittel ist letztendlich auf

den Boden oder die Pflanzen als Dispersion in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit anzuwenden. Diese Granulate sind staubfrei und frei fließfähig im trockenen Zustand und bilden trotzdem bei der Verdünnung mit Wasser homogene Dispersionen. Typische Trägermittel für trocken fließfähige Mittel sind u. a. Fullererde, Kaolintone, Kieselsäure und andere leicht benetzbare organische oder anorganische Verdünnungsmittel. Die frei fließfähigen Mittel werden üblicherweise so hergestellt, daß sie zwischen ungefähr 5% und ungefähr 95% des aktiven Bestandteils enthalten, und sie enthalten üblicherweise eine kleine Menge eines Netzmittels, Dispergierhilfsmittels oder Emulgators, um die Benetzung und die Verteilung zu erleichtern.

Emulgierfähige Konzentrate sind homogene, flüssige Zusammensetzungen, die in Wasser oder einem anderen Dispergiermittel dispergierbar sind und nur aus der aktiven Verbindung und einem flüssigen oder festen Emulgator bestehen können oder die auch in flüssiges Trägermittel wie Xylen, aromatisches Schweröl, Isophoron oder andere schwerflüchtige organische Lösungsmittel enthalten können. Zur Anwendung als Fungizid werden diese Konzentrate in Wasser oder einem anderen flüssigen Trägermittel dispergiert und üblicherweise als Spritzmittel auf das zu behandelnde Gebiet angewendet. Der Gewichtsanteil des wesentlichen, aktiven Bestandteils kann in Abhängigkeit von der Art, in der die Zusammensetzung angewendet werden soll, variiert werden; diese enthalten jedoch im allgemeinen zwischen ungefähr 0,1% und ungefähr 95% des aktiven Bestandteils in der fungiziden Zusammensetzung.

Typische Netzmittel, Dispergierhilfsmittel oder Emulgatoren, die in Zusammensetzungen für die Landwirtschaft verwendet werden, sind u. a. die Alkyl- und Alkylarylsulfonate und -sulfate sowie deren Natriumsalze, Polyhydroxylverbindungen und andere Arten von oberflächenaktiven Mitteln, von denen eine Vielzahl im Handel erhältlich ist. Wenn ein oberflächenaktives Mittel verwendet wird, stellt es ungefähr zwischen 0,1 und 15 Gew.-% der fungiziden Zusammensetzung.

Stäubemittel, die frei fließfähige Beimischungen des aktiven Bestandteils zu fein verteilten Feststoffen wie Talkum, Tonen, Mehl und anderen organischen und anorganischen Feststoffen, die als Verteilungshilfsmittel und Trägermittel dienen können für den toxischen Stoff, darstellen, sind geeignete Zusammensetzungen für viele Anwendungen.

In speziellen Fällen werden Pasten verwendet, die homogene Suspensionen eines fein verteilten, festen, toxischen Stoffes in einem flüssigen Trägermittel wie Wasser und Öl darstellen. Diese Zusammensetzungen enthalten üblicherweise ungefähr 5 bis ungefähr 95 Gew.-% des aktiven Bestandteils und können außerdem kleine Mengen eines Netzmittels, eines Dispergierhilfsmittels oder eines Emulgators enthalten, um die Verteilung zu erleichtern. Zur Anwendung werden die Pasten normalerweise verdünnt und als Spritzmittel auf die zu behandelnden Gebiete ausgebracht.

Beispiele für typische Rezepturen

Öl		Gew.-%	
Bestandteil			
Verbindung 1		1	
Öliges Lösungsmittel – aromatisches Schweröl		99	
	Gesamt	100	
Emulgierfähiges Konzentrat			
Verbindung 2		50	
Kerosin		45	
Emulgator (Gemisch aus langkettigen ethoxylierten Polyethern und langkettigen Sulfonaten)		5	
	Gesamt	100	
Emulgierfähiges Konzentrat			
Verbindung 3		90	
Kerosin		5	
Emulgator (Gemisch aus langkettigen ethoxylierten Polyethern und langkettigen Sulfonaten)		5	
	Gesamt	100	
Stäubemittel und/oder Pulver			
Bestandteil	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Verbindung 4	0,5	50,0	90,0
Attapulgiton-Pulver	93,5	44,0	4,0
Ligninsulfonat, Natriumsalz	5,0	5,0	5,0
Natriumsalz des Subbernsteinsäuredioctylesters	1,0	1,0	1,0
	Gesamt 100,0	100,0	100,0

Weitere geeignete Zusammensetzungen zur Anwendung als Fungizid sind einfache Lösungen des aktiven Bestandteils in einem Dispersionsmittel, in dem er vollständig löslich ist in der gewünschten Konzentration, z. B. Aceton, Alkyl-naphthaline, Xylen und andere organische Lösungsmittel. Es können fernerhin unter Druck stehende Spritzmittel, typisch dafür sind Aerosole, verwendet werden, in denen der aktive Bestandteil in fein verteilter Form im Ergebnis der Verdampfung eines niedrigsiedenden, als Trägermittel dienenden Lösungsmittel, z. B. Freon, verteilt wird.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen werden auf die Pflanzen in üblicher Art und Weise angewendet. So können die Zusammensetzungen in Form von Stäuben oder Flüssigkeiten durch Verwendung von Stäubeapparaten, Maschinen- und Handspritzgeräten und Zerstäubern angewendet werden. Die Zusammensetzungen können auch von Flugzeugen aus als Stäubemittel oder Spritzmittel angewendet werden, da sie in niedriger Dosierung wirksam sind.