



12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 9580/77

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 04.08.1977

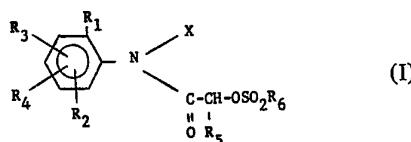
24 Patent erteilt: 15.06.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

72 Erfinder:
Dr. Adolf Hubele, Magden
Dr. Walter Kunz, Oberwil BL
Dr. Wolfgang Eckhardt, Lörrach (DE)

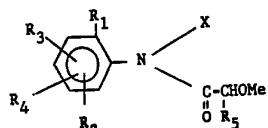
54 Mikrobizides Mittel.

57 Es werden Mikrobizide Mittel beschrieben, die als Wirkstoff mindestens eine neue Verbindung der Formel I



worin Hal für Halogen und Me für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetallion steht, umsetzt und wobei die restlichen Substituenten wie oben definiert sind. Darüberhinaus wird die Verwendung der neuen Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung phytopathogener Pilze beschrieben.

enthalten, wobei die Substituenten in Formel I die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben. Es wird ferner ein Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffe beschrieben, das sich dadurch kennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II

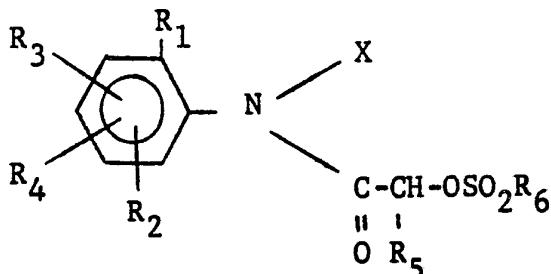


mit einer Verbindung der Formel III

HalSO₂R₆ (III),

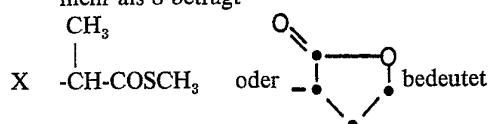
PATENTANSPRÜCHE

1. Mikrobizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I enthält,



worin

R_1 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ oder Halogen,
 R_2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ oder Halogen,
 R_3 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3\text{-Alkyl}$ oder Halogen und
 R_4 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 nicht mehr als 8 beträgt



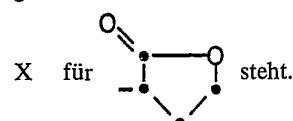
und

R_5 für Wasserstoff oder Methyl und
 R_6 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4\text{-Alkenyl}$ oder $\text{C}_3\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkyl}$ oder die Gruppe $\text{N}(\text{R}_7)\text{R}_8$ stehen wobei R_7 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$ und
 R_8 gegebenenfalls durch Halogen substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{-Alkyl}$ bedeuten.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 Methyl,
 R_2 in 6-Stellung Methyl oder Chlor,
 R_3 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl und
 R_4 Wasserstoff oder Methyl darstellen.

3. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass



4. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_6 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$ oder die Gruppe NHR_9 bedeutet.

5. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 R_5 für Wasserstoff steht.

6. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass

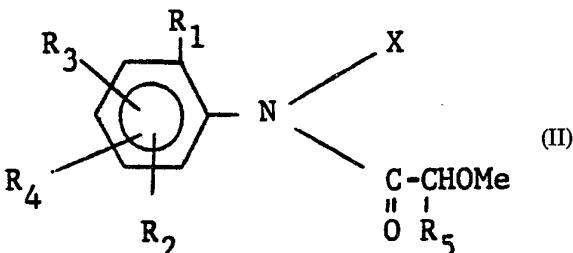
R_1 Methyl oder Methoxy,
 R_2 Methyl, Äthyl oder Chlor,
 R_3 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom,
 R_4 Wasserstoff oder Methyl,
 R_5 Wasserstoff und
 R_6 gegebenenfalls durch Chlor

substituiertes $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6\text{-Alkyl}$, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl oder die Gruppe $\text{N}(\text{R}_7)\text{R}_8$ bedeuten,
wobei R_7 für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
 R_8 für gegebenenfalls durch Chlor
5 substituiertes Methyl oder Äthyl stehen.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 3-(N -Methylsulfonoxi-acetyl-2',6'-dimethylphenylamino)- γ -butyrolacton, enthält.

8. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 3-(N -Methylsulfonoxi-acetyl-2',3',6'-trimethylphenylamino)- γ -butyrolacton enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, wobei in den Formeln II und III R_1 bis R_6 und X wie in Anspruch 1 definiert sind, Hal für Halogen steht und Me Wasserstoff oder ein Alkali- oder Erdalkalimetallanion darstellt.

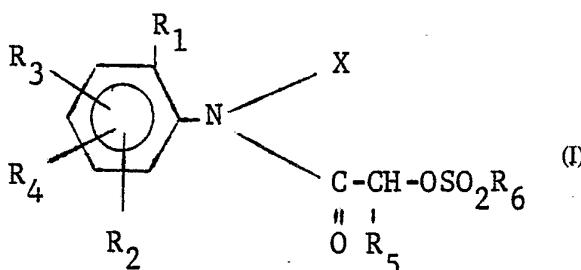
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, wobei Hal für Chlor oder Brom steht.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchführt.

12. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Mikroorganismen.

13. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um pflanzenschädigende Pilze handelt.

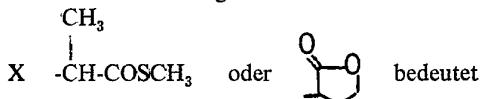
Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die als aktive Komponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I



enthalten,
worin

R_1 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ oder Halogen,
 R_2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkoxy}$ oder Halogen,
 R_3 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3\text{-Alkyl}$ oder Halogen und
 R_4 Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl

der C-Atome der Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ nicht mehr als 8 beträgt



und

R₅ für Wasserstoff oder Methyl und

R₆ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl oder die Gruppe N(R₇)R₈ stehen, wobei R₇ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R₈ gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl bedeuten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbindungen, ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung, sowie insbesondere mikrobielle Mittel, die diese Verbindungen als aktive Komponenten enthalten.

Unter Alkyl oder als Alkyl-Teil einer Alkoxy-Gruppe sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome folgende Gruppen zu verstehen:

Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl sowie ihre Isomeren wie z.B. iso-Propyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl oder iso-Pentyl.

Als C₂-C₄ Alkenyl kommen z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl in Frage.

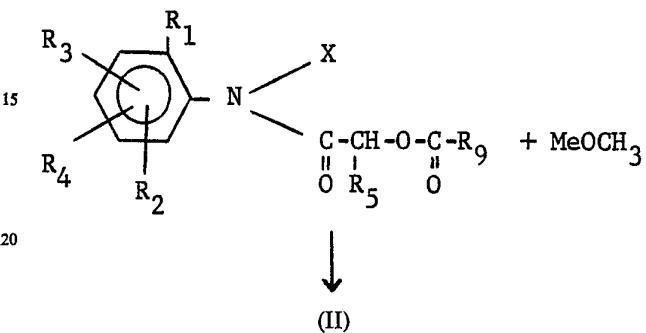
C₃-C₆-Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Die neuen Verbindungen der Formel I werden hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel II

methylanilin, Pyridinbasen, anorganische Basen, wie Hydroxide und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen, vorzugsweise Natrium- und Kaliumcarbonat.

Die Reaktion wird bei Temperaturen zwischen -40° und 180°C, vorzugsweise -20° und 60°C, und unter Normaldruck durchgeführt.

Die Herstellung des Ausgangsstoffs der Formel II erfolgt analog zu an sich bekannten Methoden (siehe z.B. Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 417 781), wie z.B. nachfolgend 10 schematisch dargestellt

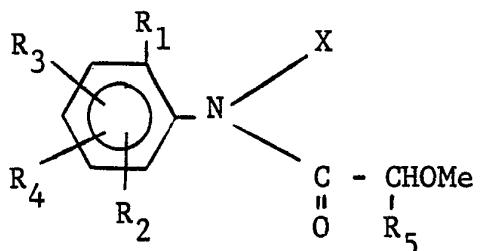


25 wobei, R₁ bis R₆ und X wie oben definiert sind,

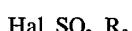
Me' für ein Metallatom, vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, steht und

R₉ einen Kohlenwasserstoff-Rest, wie z.B. C₁-C₄ Alkyl oder Phenyl, bedeutet.

30 In den Verbindungen der Formel I sind zwei mögliche asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, die an den Stellen 1 und 2 in der folgenden Formel zu finden sind:



mit einer Verbindung der Formel III



(III)

45 1* - immer asymmetrisch
2* - asymmetrisch, falls R₅ für Methyl steht.

Die Verbindungen der Formel I lassen sich auf übliche Art (z.B. Einsatz bereits getrennter Ausgangsstoffe) als optische Antipoden gewinnen. Die verschiedenen Konfigurationen einer solchen Verbindung der Formel I besitzen unterschiedlich starke mikrobielle Wirkung. Der Einfluss weiterer möglicher Asymmetriezentren im Molekül und die Atropisomerie um die Phenyl-N< Achse sind auf die mikrobielle Wirksamkeit des Gesamt moleküls von geringem Einfluss. Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomerer der Formel I oder ihrer eingesetzten Vorprodukte durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt als Isomerengemisch an.

50 60 65 Mikrobielle Mittel, die als aktive Komponente eine Verbindung der Formel I enthalten, weisen ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobiel-Spektrum zum Schutz von Kulturpflanzen auf. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, vor allem aber Reben, Hopfen, Gurkengewächse, (Gurken, Kürbis, Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten, sowie auch Bananen-,

Steht in der Formel III Me für Wasserstoff, wird das Verfahren in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt.

Als säurebindende Mittel kommen beispielsweise folgende Basen in Betracht: tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Di-

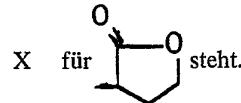
Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z.B. Erysiphaceae); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze; Fungi imperfecti (z.B. Moniliales u.a. Cercospora); dann gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Pythium oder Plasmopara. Überdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Die folgenden Verbindungsgruppen sowie Kombinationen dieser untereinander sind als Aktivkomponente in mikrobiidien Mitteln bevorzugt.

Eine aufgrund ihrer Wirkung interessante Gruppe bilden diejenigen Verbindungen der Formel I, bei denen

- R₁ Methyl,
- R₂ in 6-Stellung Methyl oder Chlor,
- R₃ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl und
- R₄ Wasserstoff oder Methyl darstellen.

Eine andere interessante Gruppe von Verbindungen der Formel I ist diejenige, bei welcher



Bei dem Substituenten R₆ sind C₁-C₄-Alkyl oder die Gruppe NHR₈ bevorzugt.

Innerhalb der obengenannten Verbindungsgruppen sind solche bevorzugt, bei denen R₅ Wasserstoff ist.

Ebenfalls von Interesse sind Verbindungen der Formel I, bei denen

- R₁ Methyl oder Methoxy,
- R₂ Methyl, Äthyl oder Chlor,
- R₃ Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom,
- R₄ Wasserstoff oder Methyl,
- R₅ Wasserstoff und
- R₆ gegebenenfalls durch Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, Vinyl, Allyl, Cyclohexyl oder die Gruppe N(R₇R₈) bedeuten, wobei
- R₇ für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und
- R₈ für gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Methyl oder Äthyl stehen.

In den beiden DT-OS 23 49 256 und 24 17 764 werden ähnliche Verbindungen beschrieben, die entsprechend der in der Formel I vorhandenen Gruppe X eine -CH₂-O-R Gruppe besitzen.

Diesen Verbindungen wird eine herbizide Wirkung zugeschrieben. Eine mikrobiidie Aktivität wird jedoch nicht erwähnt.

Die Verbindungen der Formel I werden für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binden- oder Düngemitteln. Die Herstellung solcher Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen der Bestandteile. Zur Applikation können die

Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichtsprozentangaben vor teilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

5 feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel, Streumittel, (bis 10%) Granulate, Umbühlungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate; Pellets (Körner) (1 bis 80%)

10 flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare

Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wettable powders) Pasten, 25-90% in der Handelspackung, 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung, Emulsionen; Lösungskonzentrate (10 bis 50%; 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung)

15 b) Lösungen: Aerosole:

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen

20 Mitteln liegt zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent.

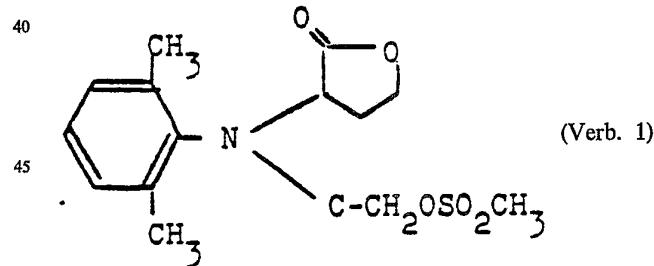
Die Verbindungen der Formel I können, um sie den gegebenen Umständen anzupassen, selbstverständlich zur Verbreiterung ihres Wirkungsspektrums mit anderen geeigneten Pestiziden, wie z.B. Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, 25 Akariziden, Herbiziden oder den Pflanzenwuchs beeinflus senden Wirkstoffen zusammen eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturangaben beziehen sich auf Celsiusgrade. Sofern 30 nichts anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirk stoffes der Formel I stets das racemische Gemisch mögli cher Isomerer gemeint.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

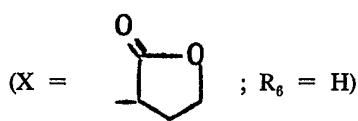
Herstellung von 3-[N-(Methylsulfonyloxyacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)]-amino-tetrahydrofuranon-2 der Formel



45 50 13,2 g 3-[N-(Hydroxyacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)]-amino-tetrahydrofuranon-2 wurden in 100 ml abs. Acetonitril vorgelegt und mit 4,7 g Pyridin abs. und anschliessend tropfenweise bei 0-5° mit 6,9 g Methansulfochlorid versetzt. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt, nochmals 55 mit 6,9 g Methansulfochlorid versetzt und weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eingedampft, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser dreimal gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das braune Harz wurde aus Essigester/Äther umkristallisiert. Die Ver bindung Nr. 1 schmilzt dann bei 138-139°.

65 Analog zu dem beschriebenen Beispiel oder nach einer der vorstehend beschriebenen Methoden können z.B. folgende Verbindungen der Formel I hergestellt werden:

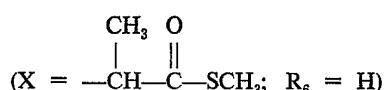
TABELLE A



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	Physikalische Konstante
1	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	Smp. 138-139°
2	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	Smp. 119-121°
3	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₃ H ₇ (n)	Smp. 105-113°
4	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₃ H ₇ (i)	Smp. 111-119°
5	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₄ H ₉ (n)	Smp. 78-80°
6	CH ₃	6-CH ₃	H	H	NHCH ₃	Smp. 138-141°
7	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-CH=CH ₂	gelbes Öl
8	CH ₃	6-CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	Harz
9	CH ₃	6-CH ₃	H	H	-CH ₂ Cl	Smp. 117-128°
10	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₃	Smp. 116-118°
11	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	Smp. 99-110°
12	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 89-101°
13	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	H	-NHCH ₃	Smp. 144-150°
14	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₃	Smp. 180-183°
15	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-C ₂ H ₅	Smp. 124-126°
16	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-NHCH ₃	Smp. 162-165°
17	CH ₃	6-CH ₃	3-Cl	H	-CH ₃	Smp. 185-190°
18	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₃	Smp. 125-129°
19	C ₂ H ₅	6-CH ₃	H	H	-CH ₃	Smp. 127-129°
20	CH ₃	6-CH ₃	3-Cl	H	-NHCH ₃	Smp. 171° (Zers.)
21	CH ₃	6-Cl	H	H	-CH ₃	Harz
22	CH ₃	6-Cl	H	H	-NHCH ₃	Harz
23	CH ₃	6-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₃	Smp. 118-126°
24	CH ₃	6-CH ₃	4-Cl	H	-CH ₃	gelbes Öl
25	OCH ₃	6-CH ₃	H	H	-CH ₃	Smp. 130-134°
26	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	Smp. 180-182°
27	CH ₃	6-CH ₃	3-CH ₃	H	-NHC ₂ H ₅	Smp. 117-119°

TABELLE B

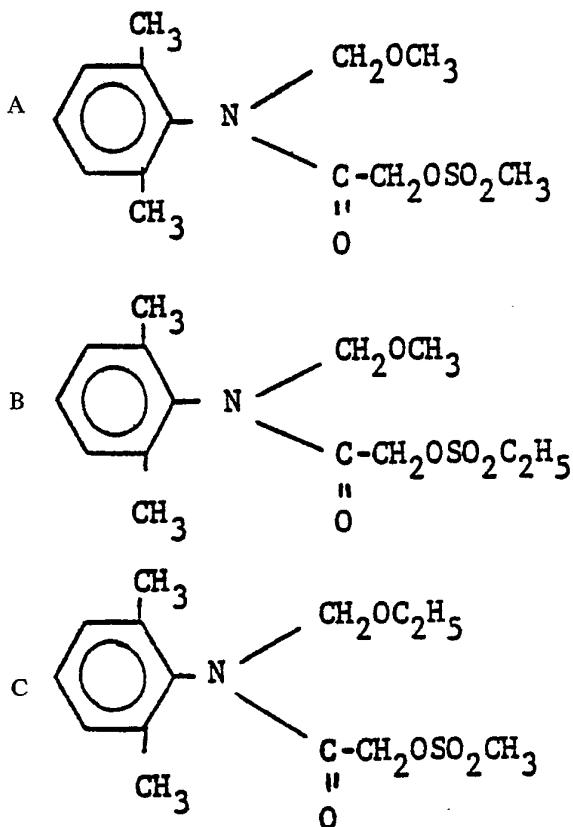
55



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	60
28	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	
29	CH ₃	6-CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	65
30	CH ₃	6-CH ₃	H	H	NHCH ₃	

Biologische Beispiele

In den nachfolgenden Versuchen wurden als Vergleichsstoffe



aus der DE-OS 2 349 256 mitgeprüft.

*Beispiel 2**Wirkung gegen Phytophthora infestans auf Tomaten**a) Kurative Wirkung*

Tomatenpflanzen der Sorte «Roter Gnom» wurden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprührt und in einer Kabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Bewässerung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen wurden diese mit einer Brühe besprührt, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration von 0,06% enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit auftretenden typischen Blattflecken waren der Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

c) Residual-präventive Wirkung

Tomaten-Pflanzen der Sorte «Roter Gnom» wurden nach 3-wöchiger Anzucht nach dem Besprühen mit einer 0,06% Aktivsubstanz enthaltenden Brühe (hergestellt aus der zu einem Spritzpulver aufgearbeiteten Wirksubstanz) und deren Antrocknen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans infiziert. Sie blieben dann während 6 Tagen in einer Klimakammer bei 18 bis 20° und hoher Luftfeuchtigkeit, die mittels eines künstlichen Sprühnebels erzeugt wurde. Nach dieser Zeit zeigten sich typische Blattflecken. Ihre Anzahl und Grösse waren der Bewertungsmassstab für die geprüfte Substanz.

*Beispiel 3**Wirkung gegen Plasmopara viticola (Bert. et Curt) (Berl. et de Toni) auf Reben*

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte «Chasselas» herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,06% Wirkstoff) besprühnt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

*Beispiel 4**Wirkung gegen Pythium debaryanum an Zuckerrüben*

Der Pilz wurde auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wurde in Blumentöpfen abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat wurden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen).

Die Töpfe wurden darauf während 2-3 Wochen im Gewächshaus bei 20-24°C aufgestellt. Die Erde wurde dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung der Tests wurde der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

50

60

65

b) Präventiv-Systemische Wirkung

Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wurde in einer Konzentration von 0,006% (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte «Roter Gnom» gegeben. Nach dreitägiger Warzeit wurde die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von Phytophthora infestans besprührt. Sie wurden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20° und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bildeten sich typische Blattflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienten.

Resultate

Noten: 0 = 0-5% Befall
 1 = 5-20% Befall
 2 = 20-50% Befall
 3 = >50% Befall (= unwirksam)
 - = nicht getestet

Verb. Nr.	Phytoythora infestans Beispiel 2			Plasmopara viticola Beispiel 3	Pythium debaryanum Beispiel 4
	a Note	b Note	c Note		
1	1	0	0	0	0
2	1	0	1	2	0
4	-	0	-	-	1
6	1	0	0	0	0
10	0	1	0	0	1
13	1	0	0	0	0
14	1	0	0	2	0
15	1	0	-	-	0
16	2	0	0	2	0
17	1	0	0	1	0
18	0	0	1	1	1
19	1	0	0	-	1
20	1	0	1	2	0
25	1	1	0	1	1
A	3	3	-	-	3
B	3	3	-	-	3
C	3	3	-	-	3

*Formulierungsbeispiele**Beispiel 5**Stäubemittel:*

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
 95 Teile Talkum;
 b) 2 Teile Wirkstoff
 1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
 97 Teile Talkum.

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

*Beispiel 6**Granulat:*

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
 0,25 Teile epoxidiertes Pflanzenöl,
 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
 3,50 Teile Polyäthylenglykol
 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3-0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit epoxidiertem Pflanzenöl vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so

erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

5

*Beispiel 7**Spritzpulver:*

Zur Herstellung eines a) 70%igen, b) 40%igen, c) und d) 25%igen, e) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Be- standteile verwendet:

- a) 70 Teile Wirkstoff
 5 Teile Natriumbutylnaphthylsulfonat,
 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
 15 10 Teile Kaolin,
 12 Teile Champagne-Kreide;
 b) 40 Teile Wirkstoff
 5 Teile Ligninsulfosäure-Natriumsalz,
 1 Teil Dibutylnaphthalinsulfosäure-Natriumsalz,
 54 Teile Kieselsäure;
 c) 25 Teile Wirkstoff
 4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
 19,5 Teile Kieselsäure,
 19,5 Teile Champagne-Kreide,
 28,1 Teile Kaolin;
 d) 25 Teile Wirkstoff
 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,
 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 35 8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
 16,5 Teile Kieselgur,
 46 Teile Kaolin;
 e) 10 Teile Wirkstoff
 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
 5 Teile Naphthalinsulfosäure/Formaldehyd-Kondensat
 40 82 Teile Kaolin.

45

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

*Beispiel 8**Emulgierbare Konzentrate*

Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- 25 Teile Wirkstoff
 2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
 60 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
 5 Teile Dimethylformamid,
 57,5 Teile Xylol.

65

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen der gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.