



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 598

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 43/50
A 01 N 43/64

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2474 146 (22) 21.01.83 (44) 20.06.84

(71) siehe (73)
(72) WELLS, WILFRED H.;GB;
(73) FBC LIMITED;HAUXTON, GB

(54) FUNGIZIDE

(57) Die Erfindung betrifft landwirtschaftlich brauchbare Zusammensetzungen für die Bekämpfung von Schadpilzen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Zusammensetzungen mit verbesserter fungizider Wirkung. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoffe in den neuen Zusammensetzungen Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit der Formel I angewandt, in welcher Z für CH oder N steht, A ist eine wahlweise verzweigte Alkylengruppe, welche substituiert sein kann, und R₁ und R₂ — einander gleich oder ungleich — entsprechen wahlweise einem substituierten Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkynyl gemeinsam mit Säurezusatzsalzen sowie Komplexen dieser Verbindungen mit Metallsalzen. Formel I

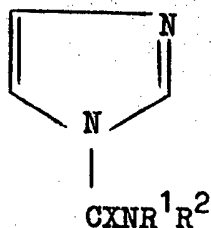
Landwirtschaftlich brauchbare Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine landwirtschaftlich brauchbare Zusammensetzung mit fungizider Wirkung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der GB-PS 1 469 772 sind fungizid wirkende Verbindungen der Formel



bekannt, in welcher X für Sauerstoff oder Schwefel steht, R¹ ist wahlweise ein substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl oder Phenylthioalkyl und R² ist wahlweise ein substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl oder Phenylthioalkyl, vorausgesetzt, daß im Falle von R¹ als Methyl oder Phenyl R² einem substituierten Phenyl entspricht oder wahlweise ein substituiertes Phenylalkyl, Phenylalkenyl, Phenoxyalkyl oder Phenylthioalkyl ist. In diesen Verbindungen ist die Carbonyl- oder

- 1a -

Thiocarbonyl-Gruppe direkt an den Stickstoff einer heterocyclischen Gruppe angelagert.

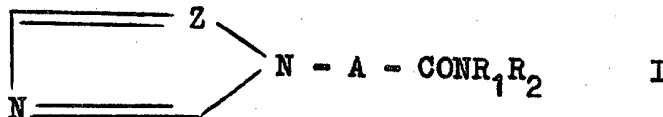
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Zusammensetzungen mit verbesserter fungizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit verbesserter fungizider Wirkung aufzufinden, die als Wirkstoffe in landwirtschaftlich brauchbaren Zusammensetzungen geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoffe in den landwirtschaftlich brauchbaren Zusammensetzungen Verbindungen der Formel I.



angewandt, in welchen Z für CH oder N steht, A ist eine wahlweise verzweigte Alkylen-Gruppe, welche substituiert sein kann, und R₁ und R₂ - einander gleich oder ungleich - entsprechen wahlweise einem substituierten Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkynyl gemeinsam mit Säurezusatzsalzen sowie Komplexen dieser Verbindungen mit Metallsalzen.

Die Komplexe werden gewöhnlich mit einem Salz der Formel MA_2 gebildet, in welcher M einem zweiwertigen Metall-Kation wie beispielsweise Kupfer, Calcium oder vorzugsweise Mangan entspricht und in welcher A ein Anion wie z.B. ein Chlorid, Nitrat oder ein Kohlenwasserstoffsulfonat wie beispielsweise Dodecylbenzensulfonat darstellt. Das molare Verhältnis von Verbindung zu Metallsalz beträgt gewöhnlich 2 oder 4 zu 1. Die Säurezusatzsalze werden gewöhnlich mit starken anorganischen oder organischen Säuren gebildet, so etwa mit Salzsäure oder Oxalsäure.

Die Alkylgruppen weisen vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf und können verzweigt sein. Sind sie substituiert, dann handelt es sich bei den Substituenten vorzugsweise ~~wahlweise~~ um wahlfrei substituierte Phenyl-, Heteroaryl-, wahlweise substituierte Phenoxy-, Cycloalkyl-, wahlweise substituierte (beispielsweise durch Alkyl), Cyano-, Halogen-, Alkoxy und wahlweise substituierte (z.B. durch Alkoxy) Alkylthio-, Hydroxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppen. Die Alkylgruppen weisen im allgemeinen 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf; vorzugsweise handelt es sich um Methyl- und Ethylgruppen. Zu den wahlweisen Substituenten gehören Phenyl und Alkoxy-carbonyl. Die Phenyl- oder Phenoxy-Gruppen können durch eine oder mehrere Gruppen substituiert sein; bei diesen Gruppen - einander gleich oder voneinander verschieden - kann es sich beispielsweise um Alkyl-, Haloalkyl-, Alkoxy-, Hydroxy-, Halo-, Phenoxy-, Alkylsulfonyloxy-, wahlweise substituierte (z.B. durch Halogen) Alkoxy-carbonyl- oder substituierte Amino-Gruppen wie beispielsweise Dialkylamino-, Arylalkylamino- oder Alkanoylamino-Gruppen handeln. Zu den Heteroaryl-Gruppen gehören Thienyl, Pyridyl und Furyl.

Eine speziell bevorzugte Gruppe von Verbindungen stellt jene Gruppe dar, in der eines der Radikale R^1 oder R^2 eine substi-

tuierte Phenoxyalkyl-Gruppe ist und in der das andere Radikal für Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, ein durch eine Hydroxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe substituiertes Alkyl oder speziell für eine unsubstituierte Alkyl-Gruppe steht.

Diese Verbindungen weisen eine fungizide Wirkung gegenüber einer Reihe von Schadpilzen an landwirtschaftlichen Kulturen auf. So können diese Verbindungen beispielsweise zur Bekämpfung von Getreidemehltau (Erysiphe graminis) und Braunfäuligkeit (Sep-toria nodorum) an Kulturen wie Weizen, Gerste und Hafer wie auch zur Bekämpfung von anderen pilzlichen Getreidekrankheiten wie etwa der Braunfäuligkeit des Hafers (Pyrenophora avenae), Rostkrankungen wie etwa dem Weizenbraunrost (Puccinia recon-dita), der Streifenkrankheit der Gerste (Pyrenophora graminea), dem Schneeschimmel des Roggens (Fusarium nivale) und dem Reismehltau (Pyricularia oryzae) eingesetzt werden. Darüber hinaus können auch ~~gärtnerische~~ zahlreiche gärtnerische Kulturen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt werden. So beispielsweise Obstarten gegen ~~die~~ die Grau- oder Stiefäule (Botrytis cinerea), gegen ~~den~~ dem Apfelmehltau (Podosphaera leucotricha) und dem Apfelschorf (Venturia ~~anaequalis~~), aber auch Rosen gegen ~~den~~ dem Rosenschimmel (Sphaerotheca pannosa), und Kürbisse gegen den Kürbismehltau (Sphaerotheca fuliginea). Desgleichen kann eine Behandlung gegen verschiedene pilzliche Erkrankungen von Leguminosen wie etwa Bohnen, Sojabohnen und Erdnüssen erfolgen. Die Behandlung kann in Gestalt einer direkten Ausbringung auf die Kultur oder auch zwecks Bekämpfung samenübertragener Krankheiten in Gestalt einer Saatgutbehandlung vorgenommen werden.

Zusätzlich zu ihrem Einsatz bei der Behandlung von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen können die erfindungsgemäßen Verbindungen breite Anwendung als allgemeines Fungizide beispielsweise in der industriellen Sphäre finden, in der Stoffe wie

etwa Haftmittel, Stärkeprodukte, Pasten, Isolationsstoffe, Öle und Papiererzeugnisse häufig eines Schutzes gegen Pilzbefall bedürfen.

Die Erfindung vermittelt darüber hinaus ein Verfahren zur Pilzbekämpfung an einem Befallsort bzw. einem befallsgefährdeten Ort. Dieses Verfahren besteht aus der Ausbringung einer Verbindung der Formel I.

Die Erfindung vermittelt zusätzlich eine landwirtschaftlich einsetzbare Zusammensetzung, bestehend aus einer Verbindung der Formel I und einem beigemischtem landwirtschaftlich akzeptablen Verdünnungs- oder Trägerstoff.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann selbstverständlich mehr als eine erfindungsgemäße Verbindung enthalten.

Darüber hinaus kann die Zusammensetzung einen oder mehrere zusätzliche Wirkstoffe wie beispielsweise Verbindungen mit pflanzenwachstumsregulierenden, herbiziden, fungiziden, insektiziden oder akariziden Eigenschaften enthalten. Andererseits können die erfindungsgemäßen Verbindungen nachfolgend nach einem anderen Wirkstoff eingesetzt werden. Zu den Fungiziden, welche gemeinsam mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, gehören Maneb, Zineb, Mancozeb, Thiram, Ditalimfos, Tridemorph, Fenpropemorph, Imazalil, Propiconazol, Triadimefon, Triadimenol, Diclobutrazol, Fluotrimazol, Ethirimol, Fenarimol, Nuarimol, Triforin, Pyrocarbolid, Tolclofosmethyl, Oxycarboxin, Carbendazim, Benomyl, Thiophanat, Thiophanat-Methyl, Thiabendazol, Propineb, Metalaxyl, Dicloran, Dithianon, Fuberidazol, Dodin, Chlorothalonil, Cyprofuram, Dichlofluanid, Schwefel, Kupferverbindungen, Iprodion, Ziram, Nabam, Prochloraz (und daraus abgeleitete Metallkomplexe wie z.B. der Manganchlorid-Komplex), Zineb-Ethylen-Thiuramsulfid-Addukt, Captan, Captafol, Benodanil, Mepronil, Carboxin, Guazatin, Validamycin, Vinclozolin, Tricyclazol, Quintozen, Parazophos, Furmecyclox, Propamocarb, Procymidon, Kasugamycin,

Furalaxyl, Folpet, Fenfuram, Ofurace, Etridiazol, Aluminium-tris-(ethylphosphonat) und Benalaxyl.

Bei dem Verdünnungs- oder Tragerstoff in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann es sich um einen Feststoff oder eine Flüssigkeit wahlweise in Verbindung mit einem oberflächenaktiven Mittel wie beispielsweise einem Dispergierungshilfsmittel, einem Emulgierungsmittel oder einem Netzmittel handeln. Geeignete oberflächenaktive Stoffe sind anionische Verbindungen wie etwa ein Carboxylat, so beispielsweise ein Metallcarboxylat einer langkettigen Fettsäure; ein N-Acylsarcosinat; Mono- oder Diester der Orthophosphorsäure mit Fettalkoholethoxylaten oder Salzen derartiger Ester; Fettalkoholsulfate wie etwa Natriumdodecylsulfat, Natriumoctadecylsulfat oder Natriumcetyl-sulfat; ethoxylierte Fettalkoholsulfate; ethoxylierte Alkylphenolsulfate; Ligninsulfonate; Petroleumsulfonate; Alkyl-Aryl-Sulfonate wie etwa Alkyl-Benzen-Sulfonate oder niedere Alkylnaphthalensulfonate wie beispielsweise Butyl-Naphthalen-Sulfonat; Salze von sulfonierten Naphthalen-Formaldehyd-Kondensaten; Salze von sulfonierten Phenol-Formaldehyd-Kondensaten; oder komplexere Sulfonate wie etwa die Amidsulfonate wie z.B. das sulfonierte Kondensationsprodukt der Oleinsäure und N-Methyl-aurin oder die Dialkylsulfosuccinate wie z.B. das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat. Nichtionische Agenzien beinhalten Kondensationsprodukte von Fettsäureestern, Fettalkohole, Fettsäureamide oder fettalkyl- oder alkenyl-substituierte Phenole mit Ethylenoxid, Fettester von Polyolethern wie z.B. Sorbitan-Fettsäureester, Kondensationsprodukte derartiger Ester mit Ethylenoxid wie z.B. Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester, Block-Kopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, Acetylen-glycole wie etwa 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol oder ethoxylierte Acetylen-glycole. Beispiele für ein kationisches oberflächenaktives Mittel beinhalten beispielsweise ein aliphatisches Mono-, Di- oder Polyamin in Gestalt eines Acetats,

Naphtenats oder Oleats; ein sauerstoffhaltiges Amin wie etwa ein Aminoxid oder Polyoxyethylen-alkylamin; ein durch Kondensation einer Carbonsäure mit einem Di- oder Polyamin hergestelltes amidverknüpftes Amin; oder ein quaternäres Ammoniumsalz.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann jegliche Form annehmen, wie sie im Fachgebiet für die Formulierung von fungiziden oder ähnlich wirkenden Verbindungen gewählt werden; sie kann also als Lösung, Dispersion, wäßrige Emulsion, als Stäubepulver, als Saatgut-Beizmittel, als Räucherpräparat, als Rauch, als dispergierbares Pulver, als emulgierbares Konzentrat oder als Granulat hergestellt werden. Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in geeigneter Form zur Direktausbringung oder auch als Konzentrat oder Primärzusammensetzung vorliegen, welche vor der Ausbringung einer Verdünnung mit einer geeigneten Menge an Wasser oder einem anderen Verdünnungsmittel bedarf.

Im Falle einer Dispersion enthält die Zusammensetzung eine in einem flüssigen Medium - vorzugsweise Wasser - dispergierte erfindungsgemäße Verbindung. Häufig empfiehlt es sich, dem Verbraucher eine Primärzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche dieser dann zu einer Dispersion von gewünschter Konzentration verdünnen kann. Die Primärzusammensetzung kann in irgendeiner der folgenden Formen vorgelegt werden. Es kann sich um eine dispergierbare Lösung handeln, welche eine in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgelöste erfindungsgemäße Verbindung unter Zusatz eines Dispergierungshilfsmittels enthält. Eine weitere Alternative beinhaltet eine erfindungsgemäße Verbindung in Gestalt eines feinvermahlenden Pulvers, welches unter Hinzuziehung eines Dispergierungshilfsmittels innig mit Wasser vermischt wurde, um so eine Paste oder Creme zu ergeben, welche bei Bedarf einer Emulsion von Öl in Wasser zugesetzt werden kann, um solcherart eine Dispersion des Wirkstoffes in einer wäßrigen Ölemulsion zu ergeben.

Eine Emulsion enthält eine in einem mit Wasser ^{nicht} mischbaren Lösungsmittel aufgelöste erfindungsgemäße Verbindung, die in Anwesenheit eines Emulgierungshilfsmittels mit Wasser zu einer Emulsion geformt wurde. Eine Emulsion der gewünschten Konzentration kann aus einer Primärzusammensetzung der folgenden Typen gebildet werden. So wird entweder eine konzentrierte Stamm-Emulsion geliefert, welche eine erfindungsgemäße Verbindung in Kombination mit einem Emulgierungshilfsmittel, Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel enthält. Oder es kann ein emulgierbares Konzentrat an den Anwender ausgeliefert werden, welches aus einem ein Emulgierungshilfsmittel enthaltenden Lösung einer erfindungsgemäßen Verbindung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel besteht.

Ein Stäubepulver besteht aus einer erfindungsgemäßen Verbindung, welche mit einem dem Erdreich entstammenden pulverigen Verdünnungsmittel wie beispielsweise Kaolin innig vermischt und vermahlen wurde.

Ein granulärer Feststoff beinhaltet eine erfindungsgemäße Verbindung in Kombination mit Verdünnungsmitteln, ~~z.B.~~ welche jenen Verdünnungsmitteln ähneln, die für die Bereitung von Stäubepulvern verwendet werden, wobei hier jedoch die Mischung vermittels bekannter Techniken granuliert wurde. Alternativ hierzu kann ein Granulat aus dem Wirkstoff bestehen, welcher einem bereits als Granulat vorliegenden Verdünnungsmittel wie etwa Fuller's Erde, Atfapulgit oder Kalksteingrieß adsorbiert oder absorbiert wurde.

Die Wirkstoffkonzentration in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie sie zu Nutzpflanzen ausgebracht wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001...3,0 Masseprozent und dabei speziell bei 0,001...1,0 Masseprozent. In einer Primärzusammensetzung kann die Wirkstoffmenge in weitem Bereich variieren und beispielsweise 5...95 Masseprozent der Zusammensetzung ausmachen.

Im erfindungsgemäßen Ausbringungsverfahren wird die Verbindung im allgemeinen auf Saatgut, Pflanzen oder deren Lebensraum ausgebracht.

Mithin kann die Verbindung ^{während} vor, ~~oder~~ nach der Bestellung direkt auf den Boden ausgebracht werden, so daß das Vorhandensein von Wirkstoff im Boden das Wachstum jener Pilze bekämpfen kann, welche die Samen angreifen können. Wird der Boden direkt behandelt, dann kann die aktive Verbindung in jedweder Weise appliziert werden, die deren innige Vermischung mit dem Boden gewährleistet, so etwa durch Spritzen, durch breitwürfige Ausbringung eines Feststoffes in Granulatform oder auch durch ~~gemeinsames~~ Ausbringen des Wirkstoffes gleichzeitig mit dem Saatgut durch gemeinsames Beschicken der Drillmaschine mit Saatgut und Fungizid. Geeignete Aufwandmengen liegen im Bereich von 0,05...20 kg/ha, vorzugsweise im Bereich von 0,1...10 kg/ha.

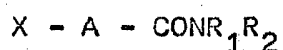
Andererseits kann die aktive Verbindung auch direkt auf die Pflanzen ausgebracht werden, so beispielsweise durch Spritzen oder Stäuben entweder zur Zeit des Beginns von Pilzbefall an der Pflanze oder - als vorbeugende Schutzmaßnahme - vor dem Auftreten des Pilzes. In beiden genannten Fällen gilt die Blattspritzung als bevorzugte Applikationsform. Generell kommt es darauf an, eine ausreichende Pilzbekämpfung in den frühen ~~Wachstums~~ Wachstumsstadien des Pflanzenbestandes zu gewährleisten, da dies die Zeitspanne ist, in der die Pflanze am schwersten geschädigt werden kann. Bei Getreidekulturen wie etwa Weizen, Gerste und Hafer ist es häufig wünschenswert, die Spritzung zur Zeit des bzw. vor dem Wachstumsstadiums 5 vorzunehmen, wengleich zusätzliche Behandlungen in Form von Spritzungen der Pflanze zu einem späteren Reifezeitpunkt die Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Wachstum oder der Ausbreitung der Pilze vermehren können. Das Spritz- oder Stäubemittel kann geeigneterweise ein Vor- oder Nachauflauferbizid enthalten, sofern dies als erforderlich erachtet wird. Mitunter kann es

sich als praktisch erweisen, die Wurzeln einer Pflanze vor oder während des Pflanzens zu behandeln, so etwa durch Eintauchen der Wurzeln in eine geeignete Flüssige oder feste Zusammensetzung.

Wird der Wirkstoff direkt auf die Pflanze ausgebracht, dann liegen die geeigneten Aufwandmengen bei 0,01...10 kg/ha, vorzugsweise aber bei 0,05...5 kg/ha.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen als Wachstumsregulatoren eingesetzt, dann werden sie am besten während der vegetativen Wachstumsstadien in ähnlichen Aufwandmengen wie den obengenannten zur Anwendung gebracht. Im Falle von Kulturen wie Leguminosen, Baumwolle und Sonnenblumen erfolgt die Applikation vorzugsweise während der späten Phase des vegetativen Wachstums, unmittelbar vor oder unmittelbar nach Ansatz der Blüte. Im Falle von Topfpflanzen und ~~XXXXXX~~ Rasenflächen empfiehlt sich eine frühere, im frühen Stadium des vegetativen Wachstums gelegene Applikation.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hergestellt, indem Imidazol oder 1,2,4-Triazol oder deren Natriumsalz mit einer Verbindung der Formel II

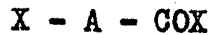


II

in welcher X für ein Halogen - vorzugsweise Chlor - steht zur Reaktion gebracht wird. Diese Reaktion wird gewöhnlich bei einer Temperatur von 50...150°C sowie im allgemeinen unter Rückflußbedingungen durchgeführt. Im allgemeinen wird ein Lösungsmittel verwendet, beispielsweise ein Ether wie etwa Tetrahydrofuran. Im allgemeinen wird bevorzugt, das Natriumsalz von Imidazol oder Triazol zu verwenden. Dies wird gewöhnlich in situ unter Einsatz von Natriumhydrid hergestellt. Wird das Natriumsalz nicht verwendet, dann ist es im allgemeinen erforderlich, einen Überschuß an Imidazol oder Triazol einzusetzen.

Die Verbindungen der Formel II können durch Reagieren eines

Carbonylhalogenids der Formel III



III

mit einem Amin der Formel NHR_1R_2 hergestellt werden. Einige der Verbindungen der Formel II sind neu; ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung beinhaltet daher diese neuen Verbindungen.

Auch bei einigen der Amine kann es sich um neue Verbindungen handeln; in diesem Falle können sie in herkömmlicher Weise beispielsweise durch Reaktion von R_1NH_2 mit R_2X hergestellt werden, wobei X die bereits weiter oben genannte Bedeutung trägt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird in den folgenden Ausführungsbeispielen veranschaulicht. Die Strukturen der isolierten neuartigen Verbindungen wurden durch Elementanalyse und/oder vermittels anderer geeigneter Analysearten bestätigt.

Ausführungsbeispiel 1

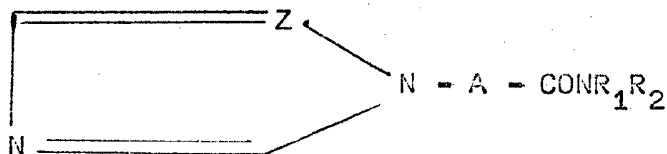
Triethylamin (5,7 g) wurde einer verrührten Lösung von N-[2-(2,4,6-Trichlorphenoxy)ethyl]propylamin (16,125 g) in Toluol (80 ml) zugesetzt. Das Gemisch wurde in Eis gekühlt und tropfenweise über eine Zeitspanne von 15 min hinweg mit einer Lösung von Chloracetylchlorid (6,4 g) in Toluol (20 ml) versetzt. Über eine weitere Stunde hinweg wurde verrührt, worauf das Reaktionsgemisch gefiltert wurde, um das Triethylamin-Salz zu beseitigen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und daraufhin über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Beseitigung des Lösungsmittels verblieb ein Öl. Das Öl wurde mit Leichtbenzol aufgeschlämmt, das resultierende Produkt wurde getrocknet und erbrachte 2-Chlor-N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]-acetamid, Schmelzpunkt 69...70 °C, (Zwischenprodukt A).

Eine Lösung von Imidazol (1,55 g) in trockenem Tetrahydrofuran


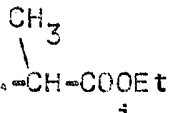
(50 ml) wurde tropfenweise einer verrührten Suspension von Natriumhydrid (1 g einer 50 %igen /W/W/ Dispersion in Öl) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) zugesetzt. Das Verrühren wurde bei Umgebungstemperatur eine Stunde lang fortgesetzt sowie daran anschließend unter Rückflußbedingungen über eine weitere Stunde hinweg vorgenommen. Die in trockenem Tetrahydrofuran (100 ml) aufgelöste Intermediärverbindung A (7,18 g) wurde tropfenweise über eine Zeitspanne von 30 min hinweg zugesetzt, sodann wurde die Reaktionsmischung unter Rückflußbedingungen über weitere 22 h hinweg erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgeführt, wobei ein braunes Öl isoliert wurde, welches seinerseits unter Leichtbenzin (Siedebereich 40...60°C) und Ether ~~xxx~~ aufgeschlämmt und in Dichlormethan aufgelöst wurde. Die Lösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum beseitigt, die Ausbeute bestand aus einem dicken viskosen Öl, welches sich beim Stehenlassen verfestigte. Das Produkt wurde aus Petroleum (Siedebereich 80...100°C) rekristallisiert und erbrachte N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]-2-imidazol-1-ylacetamid, Schmelzpunkt 64...69°C.

Ausführungsbeispiel 2

In einer dem Ausführungsbeispiel 1 ähnelnden Weise wurden die folgenden Produkte gewonnen. Werden für das Zwischenprodukt keine physikalischen Angaben gemacht, so wurde dieses ohne Reinigung ~~xxxxxxx~~ im nächsten Schritt verwendet. Im Falle der Verbindung 39 ging Imidazol in Form der freien Base unter Einsatz der doppelten molaren Rate in die Reaktion ein.



Verb.-Nr.	Z	A	R ₁	R ₂	Physik. Konstante (°C)	Zwischenprodukt Physik. Konstante,
2	N	CH ₂	Pr	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	01	69...70
3	CH	CH ₂	Pr	PhO(CH ₂) ₂ -	52...54	01
4	CH	CH ₂	Pr	PhO(CH ₂) ₄ -	01	
5	N	CH ₂	Pr	Pr ⁱ	Siedepunkt 138...140/ 0,2 mm	Siedepunkt 76...78/ 0,2 mm
6	N	CH ₂	Pr	PhO(CH ₂) ₂ -	68...70	01
7	N	-CH(CH ₃)-	Pr	PhO(CH ₂) ₂ -	01	01
8	N	CH ₂	Et	2,4-Cl ₂ -Ph-	122...124	65...67
9	CH	(CH ₂) ₂	Bu	2,4,6-Cl ₃ PhO(CH ₂) ₂ -	01	01
10	N	CH ₂	Pr	2,4-Cl ₂ ,6-Me-Ph- OCH ₂ CH(CH ₃)-	01	01
11	CH	CH ₂	Pr	2-Thenyl	75...77	
12	N	CH ₂	Pr	Et	01	Siedepunkt 90...92/ 0,1 mm
13	CH	CH ₂	Pr	2Cl-PhO(CH ₂) ₂ -	131...132	Siedepunkt 166...172/ 0,5 mm
14	CH	CH ₂	Pr	4-Cl-PhO(CH ₂) ₂ -	132...134	
15	CH	CH ₂	Pr	2,6-Cl ₂ -PhO(CH ₂) ₂ -	80...82	
16	CH	CH ₂	Pr	2Me-PhO(CH ₂) ₂ -	109...111	
17	CH	CH ₂	Pr ⁱ	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	89...91	
18	CH	CH ₂	PhCH ₂	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	01	01
19	CH	CH ₂	Et	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	01	01
20	CH	CH ₂	Pr	4-Bu ^t -PhO-(CH ₂) ₂ -	Gummi	
21	CH	CH ₂	Pr	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₃ -	94...95	
22	CH	CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	01	01

erb. Nr.	Z	A	R ₁	R ₂	Physik. Konstante (°C)	Zwischenprodukt Physik. Konstante, °C
3	CH	CH ₂		2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	141...143	
4	CH	CH ₂	-CH ₂ C≡CH	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Gummi	
5	CH	CH ₂	Pr ⁱ	4-Bu ^t -PhO-(CH ₂) ₂ -	Gummi	
6	CH	CH ₂		2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	89	Öl
	CH	CH ₂	Pr ⁱ	4-Br-PhO(CH ₂) ₂ -	30	
8	CH	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ -OMe	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
9	CH	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ -OH	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
0	CH	-CH-	Pr	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
		Ph				
1	CH	(CH ₂) ₃	Pr	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
2	CH	-CH-	Pr ⁱ	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
		COOEt				
3	CH	CH ₂	Pr	3-CF ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -		83...85
4	CH	CH ₂	Pr	4-EtOCO-PhO(CH ₂) ₂ -		83...85
5	CH	CH ₂	Pr	2,6-Me ₂ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
6	CH	CH ₂	Pr	2-PhO-PhO(CH ₂) ₂ -	92...94	54...56
7	CH	CH ₂	Pr	2,4,6-Me ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	68...70
8	CH	CH ₂	Bu	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Öl	
9	CH	CH ₂	Pr	4-CH ₃ CONH-PhO(CH ₂) ₂ -	88...90	133...134
0	CH	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ -OCOMe	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Gummi	
1	CH	CH ₂	Pr	4-Bu ^t -Ph(CH ₂) ₂ -CH(Me)-	109...111	
2	CH	CH ₂	Pr	2,4-Cl ₂ -Ph-(CH ₂) ₃ -	Öl	
3	CH	CH ₂	Pr	4-MeO-PhO(CH ₂) ₂ -	156...158	100...101
4	CH	CH ₂	Pr	4-OH-PhO(CH ₂) ₂ -	93...94	
5	CH	-CH(Me)-	Pr	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Sirup	
6	CH	CH ₂	Pr	CH(Me)CH ₂ -Bu ^t	Sirup	Öl
7	CH	CH ₂	2-Furyl-methyl	2,4,6-Cl ₃ -PhO(CH ₂) ₂ -	Sirup	Sirup

Ausführungsbeispiel 3

Die Verbindung 2 des Ausführungsbeispiels 2 (3,9 g) in 20 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 1,0 g Mangandichlorid-tetrahydrat in Wasser (5 ml) vermischt; die Mischung wurde bei Umgebungstemperatur über Nacht aufbewahrt. Das Eindampfen der Lösungsmittel brachte einen klebrigen Gummi, welcher in Methanol aufgelöst wurde. Das Zusetzen einer kleinen Menge Ether sowie das Erkaltenlassen brachte einen Feststoff, welcher aus einem Methanol/Ether-Gemisch rekristallisiert wurde, um N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]-2-(imidazol-1-yl)-acetamid-mangan(II)chlorid-Komplex (2:1), Schmelzpunkt 138...142°C, zu ergeben.

In einer ähnlichen Weise wurde der Kupferchlorid-Komplex (2:1), Schmelzpunkt 172...174°C, gewonnen.

Ausführungsbeispiel 4

Die Verbindung 2 des Ausführungsbeispiels 2 (1,9 g) sowie Oxalsäure (0,45 g) wurden in Aceton aufgelöst. Nach wenigen Minuten bildete sich ein Feststoff, welcher gesammelt und aus einem Ethanol/Leichtbenzin (Siedepunkt 60...80°C)-Gemisch rekristallisiert wurde, um N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]-2-(imidazol-1-yl)-acetamid-oxalat (2:1), Schmelzpunkt 134...136°C, zu ergeben.

Ausführungsbeispiel 5

Wäßrige Aceton-Suspensionen der Prüfverbindung wurden in verschiedenen Konzentrationen bei einem Gehalt von 125 g/l Netzmittel (Polyoxyethylen-Sorbitan-monolaurat) den Blättern von Gerstenpflanzen (Hordeum vulgare) mit 2 vollständig herausgeschobenen Blättern appliziert. Die Ausbringung erfolgte durch Spritzen bis zum "Ablaufen". Die so behandelten Pflanzen wurden gemeinsam mit Kontrollvarianten, die lediglich mit wäßrigen Lösungen des Netzmittels behandelt worden waren, 24 h später inokuliert, indem die Blätter bis zum "Ablaufen" mit einer

wäßrigen Suspension von Sporen des Getreidemehltaus (Erysiphe graminis) bespritzt wurden. Die Pflanzen wurden für zehn Tage in eine Klimakammer überführt, anschließend wurde die Krankheits-Bekämpfungswirkung ermittelt.

Das Produkt von Ausführungsbeispiel 1 sowie die Verbindungen 2, 4, 5 und 8 bis 10 und 12 des Ausführungsbeispiels 2 erbrachten bei einer Konzentration von 1 000 ppm (M/V) ~~mm~~ oder darunter im Vergleich zur Kontrollvariante eine über 50 % hinausreichende Bekämpfungswirkung. In einem ähnlichen Test, in welchem die Pflanzen nach Auftreten der Krankheit behandelt worden waren, bewirkten das Produkt von Ausführungsbeispiel 1 wie auch die Verbindungen 2, 3, 4 und 9 bis 11 bei einer Konzentration von 1 000 ppm (M/V) und darunter eine über 50 % hinausgehende Bekämpfungswirkung.

In einem ähnlichen Versuch, bei dem der die Wurzeln der Pflanzen umgebende Boden gleichzeitig mit der Blattspritzung benetzt worden war, bewirkten die Verbindungen 13 bis 47 des Ausführungsbeispiels 2 wie auch die Produkte der Ausführungsbeispiele 3 und 4 bei einer Konzentration von 500 ppm (M/V) und darunter eine über 50 % hinausgehende Bekämpfung.

Ausführungsbeispiel 6

Wäßrige Aceton-Suspensionen der Prüfverbindung wurden in verschiedenen Konzentrationen bei einem Gehalt von ^{je} 125 g/l Polyoxyethylen-Sorbitan-monolaurat und Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer (Netzmittel) den Blättern (Spritzung bis zum "Ablaufen") und dem die Wurzeln umgebenden Boden (1 ml Flüssigkeit/25 ml Boden) von Weizenpflanzen (Triticum aestivum) mit zwei vollständig herausgeschobenen Blättern appliziert. Die so behandelten Pflanzen wurden gemeinsam mit Kontrollvarianten, die lediglich mit wäßrigen Lösungen des Netzmittels behandelt worden waren, 24 h später inokuliert, indem die Blätter bis zum "Ablaufen" mit einer wäßrigen Suspension von Sporen des

Weizenbraunrostes (Puccinia recondita) gespritzt wurden. Die Pflanzen wurden sodann für 24 h in eine Atmosphäre mit 100 % relativer Luftfeuchtigkeit gebracht, um daran anschließend für 12 Tage in eine Klimakammer überführt zu werden. Danach wurde die Ermittlung der Bekämpfungswirkung vorgenommen.

Die Verbindungen 25, 26, 30, 32 und 38 des Ausführungsbeispiels 2 bewirkten bei einer Konzentration von 500 ppm (M/V) und darunter eine über 50 % hinausgehende Bekämpfung.

Ausführungsbeispiel 7

Ähnlich dem ersten Versuch in Ausführungsbeispiel 5 bewirkten die Verbindungen 17, 22, 23 und 38 von Ausführungsbeispiel 2 bei einer Konzentration von 500 ppm (M/V) und darunter eine über 50 % hinausgehende Bekämpfung des Reismehltaus (Pyricularia oryzae) an Reispflanzen (Oryza sativa).

Ausführungsbeispiel 8

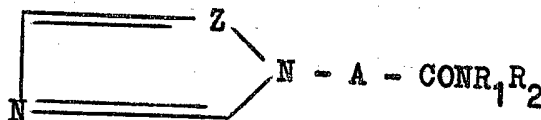
Folgende Konzentrate wurden formuliert:

Emulgierbares Konzentrat	% M/V
Verbindung 2 von Ausführungsbeispiel 2	20
Toximul S (Mischung aus anionischen und nichtionischen Emulgatoren)	6
Cyclohexanon	20
Xylen	bis 100

Suspensionsspritzmittel	% M/M
Verbindung von Ausführungsbeispiel 1	25
Kieselerde	5
Naphthalensulfonsäure	10
Fettalkohol-Polyglycoether, an Kieselerde absorbiert	3
China-Ton	bis 100

Erfindungsanspruch

1. Landwirtschaftlich brauchbare Zusammensetzungen, gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Verbindung der Formel I



- enthalten, worin Z für CH oder N steht, A eine wahlweise verzweigte Alkylen-Gruppe ist, welche substituiert sein kann, und R_1 und R_2 - einander gleich oder ungleich - wahlweise einem substituierten Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkynyl entsprechen, gemeinsam mit Säurezusatzsalzen sowie Komplexen dieser Verbindungen mit Metallsalzen, in Beimischung mit einem landwirtschaftlich brauchbaren Verdünnungs- oder Trägerstoff.
2. Zusammensetzungen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkyl-Gruppe wahlweise durch Phenyl-, Heteroaryl-, wahlweise substituierte Phenoxy-, Cycloalkyl (wahlweise durch Alkyl substituiert), Cyano-, Halogen-, Alkoxy- (wahlweise durch Alkoxy substituiert), Alkylthio-, Hydroxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppen substituiert ist; die Alkylen-Gruppe ist wahlweise durch Phenyl oder Alkoxy-carbonyl substituiert, und wobei jedwede Phenyl- oder Phenoxy-Gruppe wahlweise durch eine oder mehrere Gruppen substituiert ist, bei denen es sich - einander gleich oder ungleich - um Alkyl-, Haloalkyl-, Alkoxy-, Hydroxy-, Halogen-, Phenoxy-, Alkylsulfonyloxy-,

Haloalkylsulfonyloxy-, Alkoxy-carbonyl-, Dialkylamino-, Alkanoylamino- oder Arylalkylamino-Gruppen handeln kann.

3. Zusammensetzungen nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß a für Methylen steht.
4. Zusammensetzungen nach einem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei einem der Radikale R_1 und R_2 um eine substituierte Phenoxyalkyl-Gruppe handelt, während das andere Radikal für Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, ein durch eine Hydroxy- oder Alkoxy-carbonyl-Gruppe substituiertes Alkyl oder für unsubstituiertes Alkyl steht.
5. Verfahren zur Pilzbekämpfung an einer Befallsstelle oder einer Stelle zu erwartenden Pilzbefalls, gekennzeichnet dadurch, daß es aus der Behandlung dieser Stelle mit einer Zusammensetzung gemäß eines der Punkte 1 bis 4 besteht.