



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 248 274 A5

4(51) A 01 N 43/653

A 01 N 31/14

A 01 N 31/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 281 418 2

(22) 17.05.84

(44) 05.08.87

(31) 2730/83-7

(32) 19.05.83

(33) CH

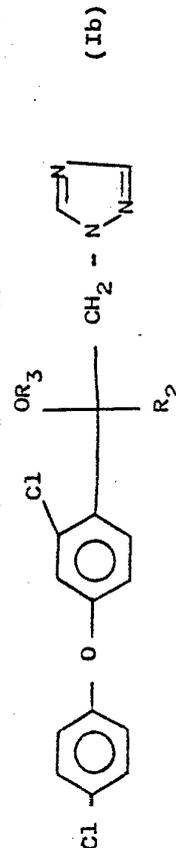
(71) siehe (73)

(72) Nyfeler, Robert, Dr., CH; Zondler, Helmut, Dr., DE; Sturm, Elmar, Dr., CH

(73) Ciba-Geigy AG, 4002 Basel, CH

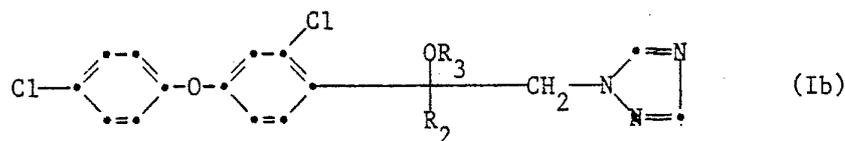
(54) Mikrobizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft ein mikrobizides Mittel, das als Wirkstoff eine Verbindung der Formel Ib neben üblichen Zuschlagstoffen oder Hilfsmitteln enthält. In der o. g. Formel besitzen die Substituenten R_2 und R_3 die in der Beschreibung angegebene Bedeutung. Formel (Ib)



Mikrobizides MittelAnwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die in einer Menge von 0,1 bis 99 % als Wirkstoff eine Verbindung der Formel Ib enthalten



worin

R_2 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, während

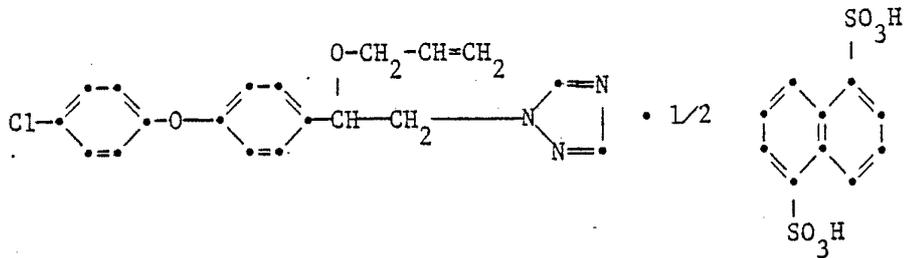
R_3 für Methyl, n-Propyl, Allyl und, falls R_2 Ethyl ist, auch für Isobutyl und Methallyl steht.

Die erfindungsgemässen Mittel lassen sich zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen oder zur Verhütung von Mikroorganismen-Befall einsetzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Pflanzenfungizide auf der Basis von Triazolyläthyl-diphenyläthern sind in Form einzelner Verbindungen bekanntgeworden. In der GB-PS 1,512,918 wird diesbezüglich als strukturell nächstvergleichbare Verbindung das 1-[1H-1,2,4-Triazol-1-yl]-2-allyloxy-2-[4-(p-chlorphenoxy)-phenyl]-äthan in Form seines Naphthalindisulfonats vorgeschlagen:

- 2 -



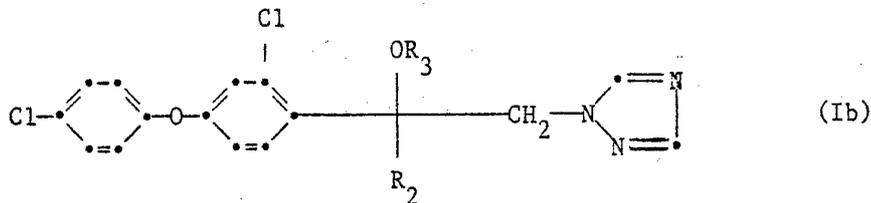
Gegen Schorf- und Rostpilze sowie echten Mehltau entfaltet diese Verbindung eine ganz unbefriedigende Wirkung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von wirksameren Pflanzenschutzfungiziden auf der Basis von Triazolyläthyl-diphenyläthern als Wirkstoffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es werden neue Wirkstoffe der Formel Ib *bereitgestellt,*



worin

R₂ für Methyl, Ethyl, n-Propyl steht,

R₃ Methyl, n-Propyl, Allyl ist und, falls R₂ Ethyl bedeutet, auch

Isobutyl und Methallyl sein kann,

die als Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln Verwendung finden.

Formel Ib umfasst die folgenden 11 Einzelverbindungen

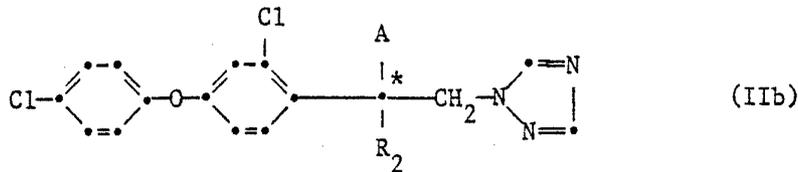
37) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-methoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan; $n_D^{50} = 1,5689$,

109) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-pentan; Smp. 89-90°C,

- 110) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-methoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-pentan; n_D^{50} 1.5595,
- 111) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan; n_D^{50} 1.5662,
- 112) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2-methylallyloxy)-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan; n_D^{50} 1.5610,
- 113) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-propan; n_D^{50} 1.5689,
- 114) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-methoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-propan; n_D^{50} 1.5765,
- 118) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2-methylpropoxy)-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan; n_D^{50} 1.5503,
- 122) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-propoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-pentan; n_D^{50} 1.5540,
- 123) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan; n_D^{50} 1.5518,
- 124) 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-n-propoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-propan; n_D^{50} 1.5595.

Die Verbindungen der Formel Ib sind bei Raumtemperatur Feststoffe oder Oele, die sich durch sehr wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen. Die Wirkstoffe der Formel Ib zeichnen sich durch eine sehr gute mikrobizide Aktivität und problemlose Anwendung aus.

Sie können dadurch hergestellt werden, dass man eine Verbindung der Formel I Ib



mit einer Verbindung der Formel IIIb



reagieren lässt, wobei die Substituenten R_2 und R_3 wie unter Formel Ib definiert sind, A und W für -OH, -OM oder eine der üblichen Abgangsgruppen stehen, M ein Alkali- oder Erdalkalimetallatom repräsentiert, mit der Massgabe, dass die Reaktionspartner IIb und IIIb stets so gewählt werden, dass entweder eine MO- oder HO-Funktion mit einer Abgangsgruppe oder zwei Hydroxyfunktionen miteinander zur Reaktion gelangen.

Dabei sollen hier und im folgenden unter einer reaktionsfähigen nukleofugen Abgangsgruppe vorzugsweise Substituenten verstanden werden wie z.B. Halogen: [wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom]; Sulfonyloxygruppen, z.B. Fluorsulfonyloxy oder bevorzugt $-OSO_2-R_a$; Acyloxygruppen, bevorzugt $-OCO-R_a$ und Isoharnstoffreste, bevorzugt $-O-C(=NR_b)NHR_c$, wobei R_a , R_b und R_c unabhängig voneinander

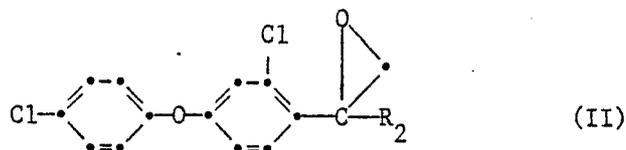
bevorzugt für C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Haloylkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Nitro, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl stehen.

Soweit es sich um Alkohole oder Alkoholate der Formel IIb handelt (A = OH oder OM), wird man Verbindungen der Formel Ib in der Praxis durch übliche Verätherung mit einer Verbindung der Formel IIIb herstellen, worin W ein Halogenid, bevorzugt ein Chlorid oder Bromid,

bedeutet. Dabei arbeitet man im Temperaturbereich von 0° bis 150°C entweder ohne Lösungsmittel, bevorzugt aber in atropen Lösungsmitteln wie aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ether und etherartigen Verbindungen (Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran [THF] etc.), Acetonitril, Dimethylformamid [DMF] und anderen, die dem Fachmann bei Verätherungsreaktionen geläufig sind. Auch die Herstellung im Phasentransfer-Verfahren ist empfehlenswert.

Die Triazolylethyl-diphenylether-Derivate der Formel Ib lassen sich vorteilhaft auch so herstellen, dass man

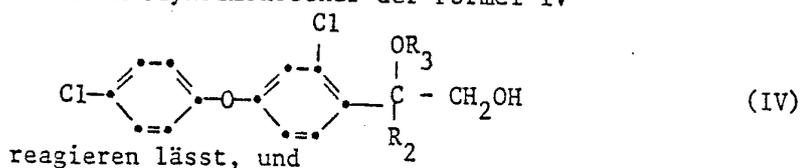
a) ein Oxiran der Formel II



bei Temperaturen von -20° bis +100°C in Gegenwart eines sauren Katalysators bzw. eines sauren Kondensationsmittels mit einem Alkohol der Formel III



zu einem Glykolmonoether der Formel IV



reagieren lässt, und

b) anschliessend den Glykolmonoether der Formel IV oder einen seiner Ester in Gegenwart eines säurebindenden bzw. Kondensationsmittels bei Temperaturen von 0° bis 150°C mit einem Triazol der Formel V



umsetzt, wobei die Substituenten R_2 und R_3 in den Formeln II bis IV wie unter Formel Ib definiert sind und M in Formel V für Wasserstoff oder ein Metallatom steht.

Geeignete saure Katalysatoren bzw. saure Kondensationsmittel sind z.B.

a) Protonensäuren, wie HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HF , HBr , H_3PO_4 , Alkylsulfonsäuren ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, etc.), Arylsulfonsäuren (Benzolsulfonsäure, p-Brombenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure usw.) oder Ionenaustauscher in der H^+ -Form; bevorzugt sind HClO_4 , H_2SO_4 und Ionenaustauscher.

b) Lewis-Säuren, wie BF_3 , BF_3 -Etherat [$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$], BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZnJ_2 , ZnCl_2 etc.; bevorzugt sind BF_3 und BF_3 -Etherat.

Im allgemeinen werden 10^{-3} bis 1 Äquivalente an Katalysator bzw. Kondensationsmittel pro Äquivalent Epoxid II eingesetzt, vorzugsweise 0,1 bis 1 Äquivalent Katalysator bzw. Kondensationsmittel.

Die Verbindungen der Formel IIb und die Wirkstoffe der Formel Ib besitzen ein Asymmetriezentrum(*) und können daher in zwei enantiomeren Formen vorliegen. Im allgemeinen entsteht bei der Herstellung dieser Substanzen ein Gemisch beider enantiomerer Formen. Dieses lässt sich nach den üblichen Methoden der Enantiomerentrennung z.B. durch fraktionierte Kristallisation eines diastereomeren Salzgemisches mit einer optisch aktiven starken Säure oder säulenchromatographisch an einem optisch aktiven Träger und mit einem optisch aktiven Eluierungsmittel in die optischen Antipoden aufspalten. Beide Antipoden zeigen eine unterschiedliche mikrobizide Aktivität.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Aktivsubstanzen der Formel Ib bzw. entsprechende Mittel ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizidspektrum vor allem gegen phytopathogene Pilze aufweisen. So besitzen die Verbindungen der Formel Ib sehr günstige kurative, präventive und systemische Wirkung zum Schutz von Pflanzen, insbesondere Kulturpflanzen, ohne diese nachteilig zu beeinflussen.

Mit den Wirkstoffen der Formel Ib können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Mikroorganismen eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Mikroorganismen verschont bleiben.

Die Wirkstoffe der Formel Ia sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Fungi imperfecti (z.B. Botrytis, Helminthosporium, Fusarium Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. die Gattungen Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); insbesondere wirken sie gegen die Klasse der Ascomyceten (z.B. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula). Ueberdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz von Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Als Zielkulturen für die hierin offenbarten Indikationsgebiete gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten: Getreide: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorhum und Verwandte); Rüben: (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst: (Aepfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gürkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse: (Avocado, Cinnamonum, Kampfer): oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen,

Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen.

Wirkstoffe der Formel Ib werden in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Die Verbindungen der Formel Ib werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentrat, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 10 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel Ib und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden). Diese Massnahmen sind dem Fachmann geläufig.

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergiierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel Ib nichtionogene, kation- und/oder

anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" BC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Helmuth Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser-Verlag, München/Wien 1981.

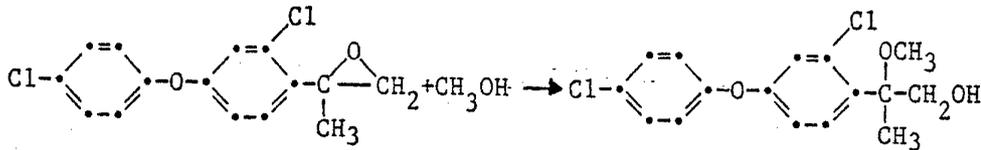
Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95% Wirkstoff der Formel Ib, 99,9 bis 1%, insbesondere 99,8 bis 5% fester oder flüssiger Zusatzstoffe und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

Beispiel 1a:

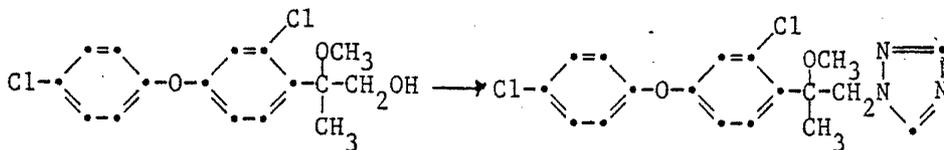
Herstellung von

2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)-phenyl]-2-methoxypropanol-1.

10,0 g (0,034 Mol) 2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)-phenyl]-1,2-epoxypropan werden bei Raumtemperatur in 30 ml Methanol gelöst und durch Zugabe von 10 Tropfen einer Lösung von 4,8 g Bortrifluorid-Etherat in 10 ml Methanol zur Reaktion gebracht. Durch Eiskühlung hält man die Temperatur unter 25°C; bereits nach 10 Minuten ist im Dünnschichtchromatogramm kein Epoxyd mehr nachweisbar. Die Aufarbeitung durch Extraktion mit Wasser und Chloroform, gefolgt von einer Säulenchromatographie (Kieselgel; 4 Teile Petrolether/1 Teil Essigester) des Rohproduktes ergibt 9,37 g (84,5 %) reines Produkt als farbloses Öl. 60 MHz-¹H-NMR (DCCl₃): δ = 6,7-7,6 ppm (m, 7H, arom.); 3,7-4,2 ppm (m, 2H, OCH₂); 3,2 ppm (s, 3H, OCH₃); 2,1-2,4 ppm (t, 1H, OH); 1,7 ppm (s, 3H, CH₃).

		<u>berechnet</u>	<u>gefunden</u>
Analyse (%)	C	58,73	59,36
	H	4,93	5,18
	Cl	21,67	21,04

Beispiel 1b: Herstellung von



1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-methoxy-2-[2-chlor-4-(4-chlorphenoxy)-phenyl]-propan.

a) Zwischenprodukt 1-(Methylsulfonyloxy)-2-methoxy-2-[2-chlor-4-(4-chlorphenoxy)-phenyl]-propan

9,37 g (0,029 Mol) des Alkohols nach Beispiel X werden in Gegenwart von 3,33 g (0,033 Mol) Triethylamin mit 3,77 g (0,033 Mol) Methansulfochlorid in 100 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach dem Absaugen des Triethylamin-Hydrochlorids wird das Filtrat am Rotationsverdampfer zu 12,4 g öligem Rohprodukt eingeengt. 7,91 g werden mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; 2 Teile Petrolether, 1 Teil Essigester) gereinigt und ergeben 6,89 g (93,1 %) reines Mesylat als farbloses Öl. 60 MHz-¹H-NMR (DCCl₃): δ = 6,8-7,6 ppm (m, 7H, aromatisch); 4,3-4,7 ppm (m, 2H, CH₂OS); 3,23 ppm (s, 3H, OCH₃); 2,96 ppm (s, 3H, OSO₂CH₃); 1,78 ppm (s, 3H, C-CH₃).

Analyse (%)		berechnet	gefunden
	C	50,38	50,58
	H	4,48	4,72
	S	7,91	7,65
	Cl	17,50	17,11

c) Endprodukt

Aus 0,46 g Natrium und 1,37 g Triazol wird in Methanol wie zuvor beschrieben, das Natriumsalz des Triazols hergestellt. Man fügt eine Lösung von 6,69 g (0,0165 Mol) des nach a) hergestellten Mesylats in 50 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxyd zu und rührt 9 Stunden bei 120°C. Die Extraktion des Reaktionsgemisches mit Chloroform und Wasser ergibt nach der Entfernung des Lösungsmittels 6,87 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel; 1 Teil Petrolether/1 Teil Essigester) gereinigt wird, und 3,23 g (51,8 %) Reinprodukt als farbloses Öl liefert. 60 MHz-¹H-NMR (DCCl₃): δ = 8.00 und 7.82 ppm (2S, 2H, Triazol); 6.7-7.5 ppm (m, 7H, aromatisch); 4.6 ppm (s, 2H, CH₂N); 3.2 ppm (s, 3H, OCH₃); 1.7 ppm (s, 3H, C-CH₃).

Auf entsprechende Art und Weise erhält man auch die oben aufgeführten Substanzen der Formel Ib.

Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel Ib (%=Gewichtsprozent)

<u>Emulsions-Konzentrate / Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusöl-polyethylenglykolether (36 Mol Ethylenoxid)	5%	-	-
Tributylphenoyl-polyethylenglykolether (30 Mol Ethylenoxid)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden. Spritzpulver liegen vor, wenn der Xylol-Anteil durch Kieselsäure und/oder Kaolin ersetzt wird.

<u>Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykol-monomethyl-ether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol M G 400	-	70%	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	20%	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)	-	-	94%	-

(MG = Molekulargewicht)

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>Granulate</u>	a)	b)
Wirkstoff	5%	10%
Kaolin	94%	-
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-
Attapulgit	-	90%

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

<u>Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	-
Kaolin	-	90%

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Biologische Beispiele:

Beispiel 2.1: Wirkung gegen Puccinia graminis auf Weizen

a) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen wurden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,002% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wurden 5 Tage nach Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,0006% Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100% relativer

Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus der Tabelle zeigten gegen Puccinia-Pilze eine gute Wirkung. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen zeigten einen Puccinia-Befall von 100%. Unter anderen hemmten die Verbindungen Nr. 37 sowie 109 bis 114 den Puccinia-Befall auf 0 bis 5%.

Beispiel 2.2: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen

Residual-protective Wirkung

10-15 cm hohe Erdnusspflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,006% Aktivsubstanz) besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen wurden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt.

Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100%), zeigten Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus der Tabelle behandelt wurden, einen stark reduzierten Cercospora-Befall. So verhinderten die Verbindungen Nr. 37 sowie 109 bis 114 in obigem Versuch das Auftreten von Flecken fast vollständig (0 bis 10%).

Beispiel 2.3: Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Gerstea) Residual-protective Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,002% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3-4 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

b) Systemische Wirkung

Zu ca. 8 cm hohen Gerstenpflanzen wurde eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,0006% Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Verbindungen der Formel Ib zeigten gute Wirkung gegen Erysiphe-Pilze. Unbehandelte, aber infizierte Kontrollpflanzen zeigten einen Erysiphe-Befall von 100%. Unter anderen Verbindungen aus der Tabelle hemmten Verbindungen Nr. 37, 109 bis 114 den Pilzbefall auf Gerste auf 0 bis 5%.

Beispiel 2.4: Residual-protective Wirkung gegen Venturia inaequalis auf Apfeltrieben

Apfelstecklinge mit 10-20 cm langen Frischtrieben wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidien suspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen wurden dann während 5 Tagen bei 90-100% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert

- 18 -

und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20-24°C aufgestellt. Der Schorfbefall wurde 15 Tage nach der Infektion beurteilt. Kontrollpflanzen waren 100%ig befallen. Verbindungen Nr. 37, 109 bis 124 hemmten den Krankheitsbefall auf weniger als 10%. Bei Behandlung mit den Wirkstoffen Nr. 37, 109, 111, 113 und 114, trat überhaupt kein Befall auf.

Beispiel 2.5: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Aepfeln

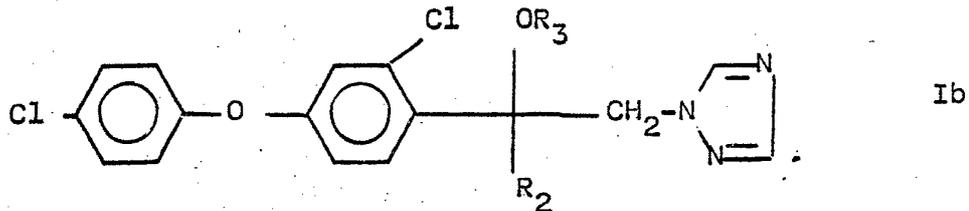
Residual' protektive Wirkung

Künstlich verletzte Aepfel wurden behandelt, indem eine aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellte Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) auf die Verletzungsstellen aufgetropft wurde. Die behandelten Früchte wurden anschliessend mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea inokuliert und während einer Woche bei hoher Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C inkubiert.

Das Vorhandensein und die Grösse der Fäulnis-Stellen an der Frucht dienten zur Bewertung der fungiziden Aktivität. Bei Behandlung mit den Verbindungen Nr. 37, 109 bis 124 wurden keine oder fast keine Fäulnis-Stellen (0-5% Befall) beobachtet.

Erfindungsanspruch

1. Mikrobizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß es 0,1 bis 99 % einer Verbindung der Formel Ib



worin für

R_2 Methyl, Ethyl, n-Propyl,

R_3 Methyl, n-Propyl, Allyl und falls R_2 Ethyl ist, auch Isobutyl und Methallyl

steht, 99,9 bis 1 % fester oder flüssiger Zuschlagstoffe und 0,1 bis 25 % eines Tensides enthält.

2. Mikrobizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-methoxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan enthält.
3. Mikrobizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-butan enthält.
4. Mikrobizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff 1-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl)-2-allyloxy-2-[4-(4-chlorphenoxy)-2-chlorphenyl]-propan enthält.