

CH 676 409 B5



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 676409 B5

⑤1 Int. Cl.⁵: C 07 D 277/58
A 01 N 43/78**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

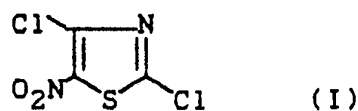
①2 **PATENTSCHRIFT** B5

Die technischen Unterlagen stimmen überein mit der beigehefteten Auslegeschrift Nr. 676 409 G

②1 Gesuchsnummer:	2086/86	⑦3 Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
②2 Anmeldungsdatum:	22.05.1986		
③0 Priorität(en):	23.05.1985 DE 3518520		
④2 Gesuch bekanntgemacht:	31.01.1991	⑦2 Erfinder:	Beck, Gunther, Leverkusen 1 (DE) Reinecke, Paul, Leverkusen 3 (DE) Paulus, Wilfried, Krefeld 1 (DE) Schmitt, Hans-Georg, Krefeld 1 (DE)
④4 Auslegeschrift veröffentlicht:	31.01.1991		
②4 Patent erteilt:	31.07.1991		
④5 Patentschrift veröffentlicht:	31.07.1991	⑦4 Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤4 **2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol.**

⑤7 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I)



und seine Verwendung als Mikrobizid werden beschrieben.

Das 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol kann durch Nitrierung von 2,4-Dichlor-thiazol hergestellt werden.



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 676409 G A3**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 07 D** 277/58
A 01 N 43/78

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑫① Gesuchsnummer: 2086/86

⑫② Anmeldungsdatum: 22.05.1986

⑫③ Priorität(en): 23.05.1985 DE 3518520

⑫④ Gesuch
bekanntgemacht: 31.01.1991

⑫④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 31.01.1991

⑫① Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

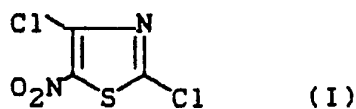
⑫② Erfinder:
Beck, Gunther, Leverkusen 1 (DE)
Reinecke, Paul, Leverkusen 3 (DE)
Paulus, Wilfried, Krefeld 1 (DE)
Schmitt, Hans-Georg, Krefeld 1 (DE)

⑫④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑫④ **2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol.**

⑫⑦ 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I)



und seine Verwendung als Mikrobizid werden beschrieben.

Das 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol kann durch Nitrierung von 2,4-Dichlor-thiazol hergestellt werden.



Bundesanmt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RECHERCHENBERICHT

Patentgesuch Nr

CH 2086/86
HO 15227

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	FR-A-2 320 748 (SWASTIK HOUSEHOLD & INDUSTRIAL PROD. PRIV.) * Das ganze Dokument *	
A	FR-A-2 015 434 (BAYER) * Das ganze Dokument *	
A	DE-A-1 918 070 (DR. KARL THOMAE) * Das ganze Dokument *	
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
		C 07 D 277/00 A 01 N 43/00
Abschlußdatum der Recherche 13-09-1988		EPA Prüfer
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

Beschreibung

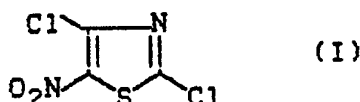
Die Erfindung betrifft das neue 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Mikrobizid.

Es ist bereits bekannt, dass bestimmte Dithiocarbamate, wie z.B. das Zinkethylen-1,2-bis-dithiocarbamat, fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. R. Wegler «Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel», Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1970, Band 2, Seite 65f.).

Im US-Patent Nr. 4 698 357 sind entsprechende 2,4-Dibromverbindungen beschrieben und das US-Patent Nr. 4 112 107 bezieht sich auf ein Verfahren zum Schutz von Pflanzen unter Verwendung von 2-Halogen-5-nitro-thiazol.

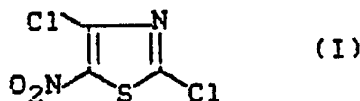
Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurde das neue 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I)

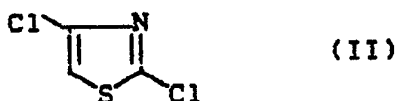


gefunden.

Man erhält das 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I)



wenn man 2,4-Dichlor-thiazol der Formel (II)

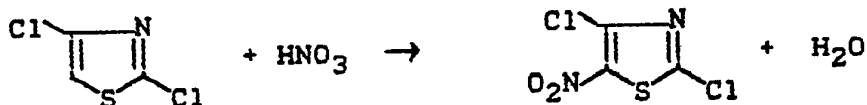


mit einem Nitrierungsmittel umsetzt, wobei übliche Nitrierungsmittel eingesetzt werden können.

Das neue 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol weist starke mikrobizide Eigenschaften auf.

Überraschenderweise zeigt das erfindungsgemässe 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol eine erheblich höhere mikrobizide Wirkung, vor allem fungizide Wirkung als das aus dem Stand der Technik bekannte Zinkethylen-1,2-bis-dithio-carbamat, welches wirkungsmässig eine naheliegende Verbindung ist.

Verwendet man als Ausgangsstoffe 2,4-Dichlorthiazol und Salpetersäure, so lässt sich der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema darstellen:



Das zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens als Ausgangsstoff benötigte 2,4-Dichlorthiazol der Formel (II) ist bekannt (vgl. z.B. Bull. Soc. chim. France 1962, 1735), ebenso wie die benötigten Nitrierungsmittel, die allgemein bekannte anorganische Verbindungen sind.

Als Nitrierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kommen alle allgemein üblichen Nitrierungsmittel, wie z.B. Salpetersäure oder Mischungen aus Salpetersäure und Schwefelsäure, in Frage.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei -30 bis +60°C, vorzugsweise bei 0 bis +30°C.

Bei der Durchführung des Verfahrens kann man wie oben gesagt, mit den üblichen Nitrierungsmitteln, wie z.B. Gemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure (z.B. aus 33% HNO₃ und 67% H₂SO₄ bestehend) oder mit Salpetersäure allein (z.B. 98%ige Salpetersäure), nitrieren.

Man nitriert zweckmässig mit einem Überschuss an Salpetersäure, der im allgemeinen zwischen 2 und 20 Mol Salpetersäure pro Mol 2,4-Dichlor-thiazol betragen kann. Im einzelnen wird so verfahren, dass man das 2,4-Dichlor-thiazol unter Rühren und gegebenenfalls unter Kühlen im angegebenen Temperatur-

bereich anteilweise zu dem Nitrieragenz gibt, danach auf die mehrfache, z.B. 5- bis 10fache Menge Eis/Wasser austrägt und das ausgefallene kristalline 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol abfiltriert.

Der erfindungsgemässe Wirkstoff weist eine starke mikrobizide Wirkung auf und kann zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Der Wirkstoff ist für den Gebrauch als Mikrobizid im Pflanzenschutz, vor allem als Fungizid, geeignet oder im Materialschutz zum Schutz technischer Materialien einsetzbar.

Fungizide Mittel z.B. im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Bakterizide Mittel werden z.B. im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae eingesetzt.

Beispielhaft, aber nicht begrenzt seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

15 Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubense;

20 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

25 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

35 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

40 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.

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

45 Als mikrobizides Mittel kann der erfindungsgemässe Wirkstoff mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, zum Beispiel verursacht durch Cochliobolus sativus und Drechslera graminea, eingesetzt werden. Ausserdem sei die gute fungizide Wirkung gegen Fusarium an Getreide und gegen Pyricularia an Reis erwähnt. Darüber hinaus hat die erfindungsgemässe Verbindung bei entsprechender Anwendung auch gute blattinsektizide und akarizide Wirkung, ebenso wie eine Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge.

Der Wirkstoff kann in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Formulierungen.

55 Diese Formulierungen werden gewöhnlich in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffs mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylinaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streck-

65

mitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier- und/oder schaumergezeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nicht-ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-ether, z.B. Alkylarylpolyglycol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweisshydrolysate. Als Dispergiemittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Der erfindungsgemässe Wirkstoff kann in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

Der Wirkstoff kann als solcher, in Form seiner Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Glessen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, den Wirkstoff nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem grösseren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind vor allem Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02%, am Wirkungsort erforderlich.

Unter technischen Materialien werden hier nicht lebende Materialien verstanden, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemässe Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Kühlkreisläufe genannt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemässen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten), sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- 55 Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puteana*,
Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
60 Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
65 Escherichia, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,
Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Je nach Anwendungsgebiet kann ein erfindungsgemässer Wirkstoff in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate.

Diese können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffs mit einem Streckmittel, das aus flüssigem Lösungsmittel und/oder festen Trägerstoffen besteht, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, wie Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln, wobei gegebenenfalls im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel organische Lösungsmittel wie Alkohole als Hilfsmittel verwendet werden können.

Flüssige Lösungsmittel für die Wirkstoffe können beispielsweise Wasser, Alkohole, wie nieder aliphatische Alkohole, vorzugsweise Ethanol oder Isopropanol, oder Benzylalkohol, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzinfraktionen, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie 1,2-Dichlorethan, sein.

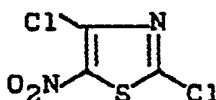
Mikrobizide Mittel enthalten den Wirkstoff im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 95%, bevorzugt von 10 bis 75%.

Die Anwendungskonzentrationen des erfindungsgemässen Wirkstoffs richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge kann durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

Der erfindungsgemässe Wirkstoff kann auch in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen. Beispielsweise seien die folgenden Wirkstoffe genannt: Benzylalkoholmono(poly)hemiformal und andere Formaldehyd abspaltende Verbindungen, Benzimidazolyl-methylcarbamate, Tetramethylthiuramdisulfid, Zinksalze von Dialkyldithiocarbamaten, 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril, Thiazolylbenzimidazol, Mercaptobenzthiazol, Organo-Zinnverbindungen, Methylenbisthiocyanat, Phenolderivate, wie 2-Phenylphenol, (2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor)-diphenylmethan und 3-Methyl-4-chlor-phenol.

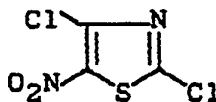
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



In 2 Liter 98%ige Salpetersäure ($D=1,51$; ca. 47 Mol) werden unter Rühren und Kühlung im Verlauf einer Stunde zwischen 15 und 20°C 400 g (2,6 Mol) 2,4-Dichlor-thiazol portionsweise eingetragen. Anschliessend wird unter gutem Rühren portionsweise auf ca. 20 kg Eis/Wasser ausgetragen, der entstandene Niederschlag noch kalt abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und zwischen Tonplatten getrocknet. Man erhält so 494 g (95,5% der Theorie) 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol. Schmelzpunkt einer aus niedrigsiedendem Petrolether umgelösten Probe: 38–39°C.

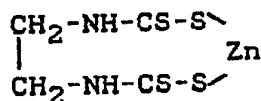
Beispiel 2



In 300 ml «Mischsäure» ($D=1,81$; besteht zu 33 Gew.-% aus Salpetersäure und zu 67 Gew.-% aus Schwefelsäure; ca. 2,8 Mol Salpetersäure) werden unter Rühren und Kühlung im Verlauf einer Stunde zwischen 15 und 20°C 120 g (0,78 Mol) 2,4-Dichlor-thiazol portionsweise eingetragen. Anschliessend wird auf 3 kg Eis ausgetragen und wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt 134,3 g (86,5% der Theorie) an 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol.

Anwendungsbeispiele

Im nachfolgenden Anwendungsbeispiel wird die nachfolgend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



Zinkethylen-1,2-bis-dithiocarbamat

Beispiel A

- 10 Cochliobolus sativus-Test (Gerste)/protektiv
 Lösungsmittel: 100 Gewichtsteile Dimethylformamid
 Emulgator: 0,25 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether
 Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidien suspension von Cochliobolus sativus besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.
- 20 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80% aufgestellt.
 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.
 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt bei diesem Test die erfindungsgemässe Verbindung.

Beispiel B

- Drechslera graminea-Test (Gerste)/Saatgutbehandlung (syn. Helminthosporium gramineum)
- 30 Die Anwendung des Wirkstoffs erfolgt als Trockenbeizmittel. Es wird zubereitet durch Abstrecken des Wirkstoffes mit Gesteinsmehl zu einer feinpulvrigen Mischung, die eine gleichmässige Verteilung auf der Saatgutoberfläche gewährleistet.
- Zur Beizung schüttelt man das infizierte Saatgut 3 Minuten lang mit dem Beizmittel in einer verschlossenen Glasflasche.
- 35 Das Saatgut setzt man in gesiebter, feuchter Standarderde eingebettet, in verschlossenen Petrischalen im Kühlschrank 10 Tage lang einer Temperatur von 40°C aus. Dabei wird die Keimung der Gerste und gegebenenfalls auch der Pilzsporen eingeleitet. Anschliessend sät man die vorgekeimte Gerste mit 2 x 50 Korn 3 cm tief in eine Standarderde und kultiviert sie im Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 18°C in Saatkästen, die täglich 15 Stunden dem Licht ausgesetzt werden.
- 40 Ca. 3 Wochen nach der Aussaat erfolgt die Auswertung der Pflanzen auf Symptome der Streifenkrankheit.
 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test die erfindungsgemässe Verbindung.

Beispiel C

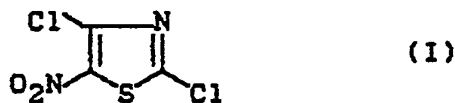
- 45 Wirkung gegen Bakterien
 Ein Agar, der als Nährmedium Bouillon enthält, wird mit dem erfindungsgemässen Wirkstoff in verschiedenen Konzentrationen versetzt. Darauf infiziert man das Nährmedium jeweils mit verschiedenen Testorganismen und hält das infizierte Medium 2 Wochen bei 28°C und 60 bis 70% rel. Luftfeuchtigkeit.
- 50 Die MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt. Die erfindungsgemässe Verbindung zeigt gute Wirkungen.

Beispiel D

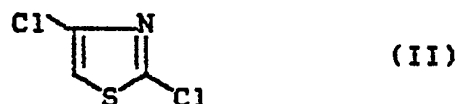
- 55 Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze werden die minimalen Hemm-Konzentrationen (MHK) von dem erfindungsgemässen Wirkstoff bestimmt.
 Ein Agar, der aus Bierwürze und Pepton hergestellt wird, wird mit dem erfindungsgemässen Wirkstoff in verschiedenen Konzentrationen versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Rein-
 kulturen von verschiedenen Testorganismen. Nach 2wöchiger Lagerung bei 28°C und 60 bis 70% rel. Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der kei-
 nerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt.
- 60 Die Verbindung zeigt gute Wirkungen.

Patentansprüche

1. 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I)



10 2. Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4-Dichlor-thiazol der Formel (II)



mit einem Nitrierungsmittel umsetzt.

20 3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Nitrierungsmittel Salpetersäure oder ein Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure einsetzt.

4. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) gemäss Anspruch 1.

25 5. Verfahren zur Herstellung des mikrobiziden Mittels gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) gemäss Anspruch 1 auf Mikroorganismen und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

30 7. Verwendung von 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Mikroorganismen.

8. Verwendung gemäss Anspruch 7, von 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) zur Bekämpfung von Mikroorganismen im Pflanzenschutz.

35 9. Verwendung von 2,4-Dichlor-5-nitro-thiazol der Formel (I) gemäss Anspruch 1 zum Schutz technischer Materialien.