

PATENT-SCHRIFT 144 501

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	144 501	(44)	22.10.80	Int. Cl. ³ 3(51) A 01 N 43/64
(21)	AP A 01 N / 213 657	(22)	15.06.79	
(31)	P 28 26 760.9	(32)	19.06.78	(33) DE

-
- (71) siehe (73)
- (72) Heubach, Günther, Dr.; Sachse, Burkhard, Dr. Dipl.-Landw.;
Bürstell, Helmut, Dr., DE
- (73) Hoechst AG, Frankfurt/Main, DE
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(57) Gegenstand der Erfindung sind neue Verbindungen der Formel I, in der R_1 Methyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, (C_1-C_4) -Alkylreste oder (C_1-C_4) -Alkoxyreste substituiert ist, und R_2 eine R_3O -Gruppe, in der R_3 Alkyl, das gegebenenfalls zusätzlich durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder Alkoxy-carbonylreste substituiert ist, Alkyl, Cycloalkyl, das gegebenenfalls zusätzlich durch (C_1-C_4) -Alkylreste substituiert ist, Phenyl das gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder die F_3C -Gruppe substituiert ist, oder R_2 eine R_4-N -Gruppe,

R_5

in der R_4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das gegebenenfalls durch Alkoxy-carbonyl substituiert ist, und R_5 (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, F_3C -Reste, (C_1-C_4) -Alkyl- oder (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder durch Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert ist, bedeutet, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.
- Formel I -

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die als Wirkstoff neue Derivate des 1,2,4-Triazols enthalten, sowie die Herstellung dieser Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden angewandt als Schädlingsbekämpfungsmittel im Pflanzenschutz sowie als Pflanzenwachstumsregulatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Bekämpfung von pilzlichen Krankheitserregern sind eine Reihe von fungiziden Mitteln bekannt. Mit guter Wirkung gegen Mehltauarten sind beispielsweise Benzimidazolderivate, wie Benomyl und Carbendazim sowie Maneb, ein Mangan(II)-(N,N'-äthylen-bis-(dithiocarbamat) bekannt. Ihre fungizide Wirkung ist jedoch nicht befriedigend.

Es ist weiterhin bereits bekannt, daß zur Regulierung des Wachstums von höheren Pflanzen Bernsteinsäure-2,2-dimethylhydrazid, 2-Chloräthyl-trimethylammoniumchlorid und Maleinsäurehydrazid verwendet werden können. Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht immer befriedigend, da bei ihrer Anwendung z.B. bei höheren Konzentrationen teilweise phytotoxische Schäden auftreten können, bestimmte wichtige Kulturpflanzen nicht erfaßt werden oder Ertragseinbußen auftreten.

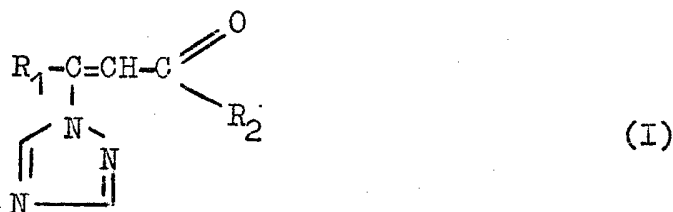
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln mit breitem Wirkungsspektrum und guter Pflanzen- und Warmblütertoxizität, die gleichzeitig pflanzenwachstumsregulierende Wirkungen aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Verbindungen aufzufinden, die gleichzeitig gute fungizide Wirkung und eine gute das Pflanzenwachstum regulierende Wirkung besitzen.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der R_1 und R_2 folgende Bedeutungen haben:

- R_1 Methyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, (C_1-C_4) -Alkylreste, vorzugsweise (C_1-C_2) -Alkylreste, oder durch (C_1-C_4) -Alkoxyreste, vorzugsweise (C_1-C_2) -Alkoxyreste substituiert ist,
- R_2 eine R_3O -Gruppe, in der R_3 Alkyl, vorzugsweise mit bis zu 12, insbesondere mit bis zu 8 C-Atomen, das gegebenenfalls zusätzlich durch Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, durch (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder durch Alkoxy-carbonylreste, vorzugsweise mit bis zu 8, insbesondere mit bis zu 5 C-Atomen substituiert ist, Alkynyl, vorzugsweise mit bis zu 3 C-Atomen, Cycloalkyl, vorzugsweise

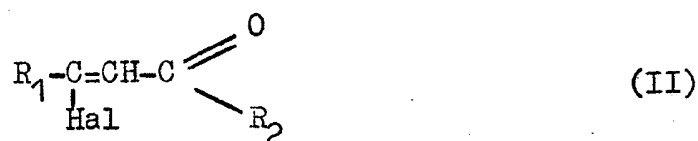
mit bis zu 6 C-Atomen, das gegebenenfalls zusätzlich durch (C_1-C_4) -Alkylreste substituiert ist, Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder die F_3C -Gruppe substituiert ist, oder R_2 eine R_4-N -Gruppe,

in der R_4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das gegebenenfalls durch Alkoxycarbonyl, vorzugsweise mit bis zu 8, insbesondere mit bis zu 5 C-Atomen substituiert ist und R_5 (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, F_3C -Reste, (C_1-C_4) -Alkyl- oder (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder durch Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert ist, bedeutet,

als Wirkstoff in Schädlingsbekämpfungsmitteln und zur Regulierung des Pflanzenwachstums eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel I fallen im allgemeinen als cis/trans-Isomerengemische an und können durch an sich bekannte Verfahren in die einzelnen Isomeren getrennt werden.

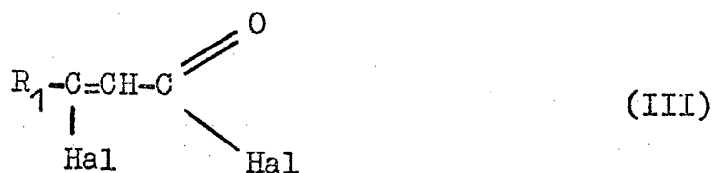
Die Triazolderivate der Formel I können dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II,



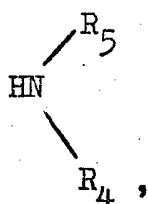
in der R_1 und R_2 die Bedeutungen wie in Formel I haben und Hal Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor bedeutet, bei höheren Temperaturen, vorzugsweise bei 70 bis 140 °C und insbesondere bei 80 bis 110 °C mit 1,2,4-Triazol in Gegenwart eines Halogenwasserstoff bindenden Mittels umgesetzt.

Die Umsetzungen führt man zweckmäßigerweise in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid oder höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Xylol durch, was vorteilhaft sein kann. Man kann zum Abfangen der bei der Umsetzung gebildeten Halogenwasserstoffsäure vorteilhaft einen mindestens molaren Überschuß an Triazol oder auch entsprechende Mengen anorganischer oder tertiärer organischer Basen einsetzen, wie z.B. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Triäthylamin, Pyridin oder N,N-Dimethylanilin.

Die zum größten Teil ebenfalls neuen Vorprodukte der Formel II können in an sich bekannter Weise aus den Säurechloriden der Formel III



durch Umsetzung mit Alkoholen der allgemeinen Form R_2OH bzw. Aminen der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 , R_4 , R_5 und Hal die Bedeutungen wie in Formeln I und II haben, erhalten werden.

Die Carbonsäurechloride der Formel III lassen sich nach literaturbekannten Verfahren, z.B. durch Umsetzung der β -Ketoester $R_1-CO-CH_2-COOR$ mit Chlorierungsmitteln her-

213 657 - 5 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

stellen [JACS 77, 1137 (1955); J. Chem. Soc. 99, 1621 (1911)].

Die beanspruchten Verbindungen der allgemeinen Formel I zeichnen sich durch eine sehr gute fungizide Wirkung aus. Mit ihrer Hilfe lassen sich bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt z.B. neben Phytophthora infestans, Plasmopara viticola, Venturia inaequalis, Cercospora betae und Tilletia tritici vor allem Echte Mehltauarten im Obst-, Gemüse-, Getreide-, Wein- und Zierpflanzenbau und teilweise auch Rostpilze. Besonders hervorzuheben ist die ausgezeichnete Wirkung der Verbindungen gegen Mehltauarten, die gegen Benzimidazolderivate (z.B. Benomyl, Carbendazim) resistent sind.

Die beanspruchten Verbindungen der Formel I eignen sich auch für den Einsatz im technischen Bereich, beispielsweise in Holzschutzmitteln, auf dem Anstrichfarbensektor, als Konservierungsmittel z.B. in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung. Darüber hinaus zeigen einige der Verbindungen eine gute Wirkung gegen phytopathogene Bakterienarten, deren Bekämpfung zunehmende Bedeutung in gärtnerischen und landwirtschaftlichen Kulturen gewinnt.

Die beanspruchten Verbindungen der Formel I zeigten außerdem in biologischen Versuchen sehr gute pflanzenwachstums-

213 657 - 6 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

regulierende Eigenschaften bei einer Reihe von wirtschaftlich wichtigen Pflanzenarten. Insbesondere hervorzuheben ist neben der allgemeinen wachstumsregulatorischen Wirksamkeit die Wachstumshemmung in Getreide.

Überraschenderweise wurden mit den beanspruchten Verbindungen der Formel I bei sehr guter regulatorischer Wirksamkeit keine phytotoxischen Schäden beobachtet.

Für die Anwendung im Pflanzenschutz können die Verbindungen der Formel I in üblicher Weise als Stäube, Spritzpulver, Beizmittel, Dispersionen, Lösungen oder Emulsionskonzentrate formuliert werden. Der Gehalt an Wirkstoff der Formel I in solchen Formulierungen liegt im allgemeinen zwischen 2 und 95 Gew.-%, vorzugsweise bei 10-90 Gew.-%. Daneben enthalten die genannten Wirkstoff-Formulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel-, Füll- und Trägerstoffe.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

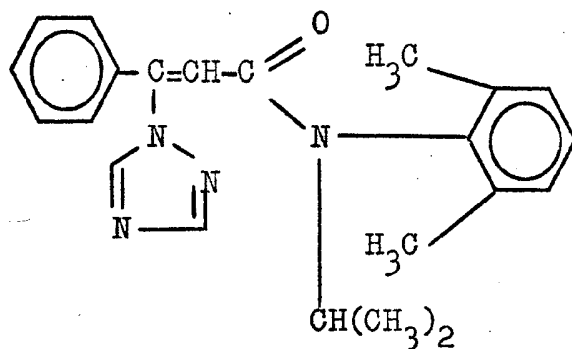
3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-zimtsäure-N-isopropyl-2',6'-dimethylanilid

213 657 - 7 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11



0,07 Mol 3-Chlor-zimtsäure-N-isopropyl-2',6'-dimethylanilid (22,9 g) wurden in 90 ml Dimethylformamid gelöst, mit 5,8 g 1,2,4-Triazol (0,084 Mol) und 11,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und unter Rühren 6 Stunden bei 100 °C gehalten. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Eingießen in Eiswasser wurde mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Methylenchlorids unter Vakuum hinterblieben 23,6 g bernsteinfarbenes semikristallines Produkt, das gemäß der Dünnschichtchromatographie zu etwa gleichen Teilen aus 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-zimtsäure-N-isopropyl-2,6'-dimethylanilid cis-trans Isomeren bestand.

Ausbeute: 23,6 g = 93,5 % d. Th.

Dünnschichtchromatogramm: R_f 0,4 und 0,5
(DC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄-Merck)
Laufmittel: Äthylacetat

Analyse: C₂₂H₂₄N₄O MG 360,4
ber.: C 73,30 %; H 6,71 %; N 15,54 %
gef.: C 73,2 %; H 6,7 %; N 15,5 %

Umkristallisieren einer Probe aus Toluol/Benzin ergab farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 160 ° - 161 °C

213 657 - 8 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

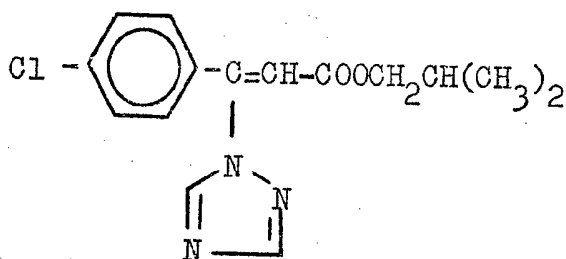
55 412/11

und korrekten Analysenwerten.

NMR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm zeigen eine starke Anreicherung eines der beiden Isomeren.

Beispiel 2:

3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-4'-chlor-zimtsäureisobutylester



0,07 Mol 3-Chlor-4'-chlor-zimtsäureisobutylester (19,1 g) wurden analog Beispiel 1 mit 1,2,4-Triazol umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man einen honigfarbenen, zähen Sirup, der im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Toluol/Äthylacetat = 2/1) mit R_F -Werten von 0,38 und 0,45 das Vorliegen eines 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-4'-chlor-zimtsäureisobutylester cis/trans-Gemisches anzeigt.

Ausbeute: 19,5 g = 91 % d. Th.

Analyse: $C_{15}H_{16}ClN_3O_2$ MG 305,7

ber.: C 58,92 %; H 5,27 %; N 13,74 %

gef.: C 58,6 %; H 5,0 %; N 13,5 %

Beispiel 3:

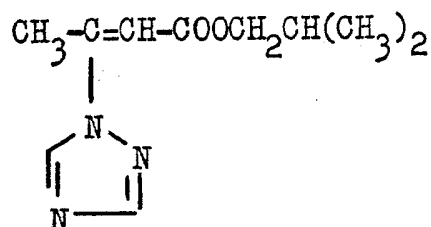
3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-crotonsäureisobutylester

213 657 - 9 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11



0,1 Mol 3-Chlor-crotonsäureisobutylester (17,7 g) wurden in 100 ml Acetonitril mit 0,12 g 1,2,4-Triazol (8,3 g) und 0,12 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat (16,5 g) 5 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids unter Vakuum hinterbleibt der 3-(1,2,4-Triazol-1-yl)-crotonsäureisobutylester als ein schwach gelb gefärbtes Öl.

Ausbeute: 18,2 g = 87 % d. Th.

Dünnschichtchromatogramm (Toluol/Äthylacetat = 2 : 1):

R_f 0,2

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ MG 209,2

ber.: C 57,40 %; H 7,23 %; N 20,08 %

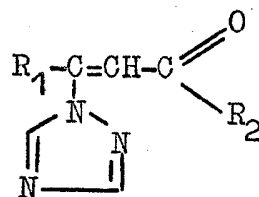
gef.: C 57,1 %; H 7,3 %; N 19,8 %

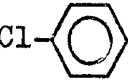
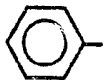
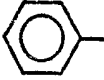
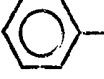
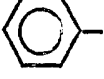
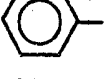
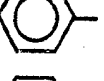
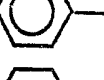
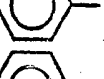
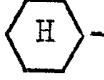
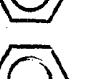
Beispiele 4-90:

In analoger Weise, wie in Beispiel 3 beschrieben, wurden die Beispiele 4 bis 6 ausgeführt, während die Beispiele 7 bis 90 analog dem Beispiel 1 ausgeführt wurden. In der Tabelle 1 sind die Reste R_1 und R_2 in Formel I der nach den Beispielen 4 bis 90 aus den entsprechenden Verbindungen der Formel II hergestellten Verbindungen und deren Schmelzpunkte bzw. deren Brechungsindex aufgeführt.

Tabelle 1

Formel I:

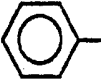
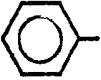
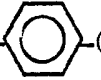
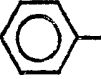
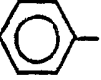
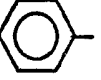
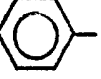
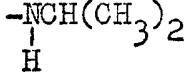
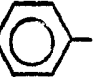
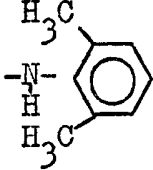
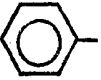
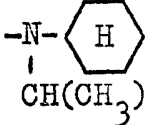
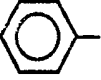
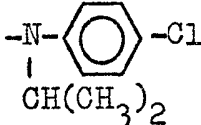
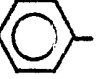
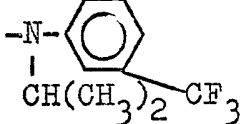
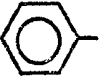
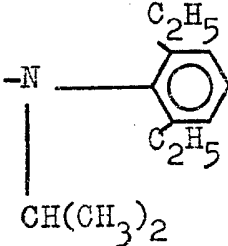


Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
4	-CH ₃	Cl-  -O-	106-107
5	-CH ₃	(CH ₃) ₂ CHO-	42-44 0,3/105
6	-CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ O-	Öl
7		CH ₃ O-	74-88
8		C ₂ H ₅ O-	Öl
9		(CH ₃) ₂ CHO-	0,3/147
10		CH ₃ CH ₂ CH ₂ O-	Öl
11		(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O-	Öl
12		CH ₃ (CH ₂) ₃ O-	Öl
13		(CH ₃) ₃ CO-	semikristallin
14		 -O-	Öl
15		H ₅ C ₂ OOC-CH(OCH ₃)-O-	Öl
16		CH≡C-CH ₂ O-	Öl

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

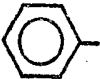
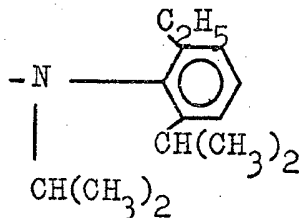
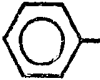
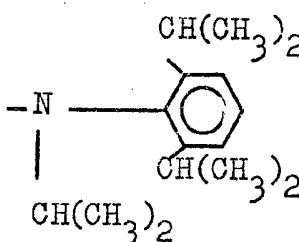
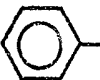
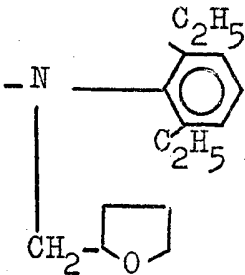
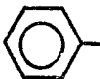
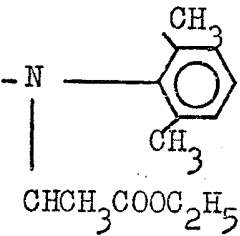
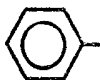
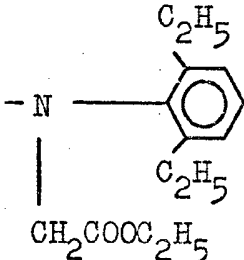
Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
17		 -O-	99-115
18		Cl-  -O-	108-121 (138-140) ⁺
19		-N(C ₂ H ₅) ₂	Öl
20		-N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	Öl
21		-N[CH(CH ₃) ₂] ₂	150-151
22			160-162
23			243-255 (265-266) ⁺
24			Sirup
25			Öl
26			Öl
27			Sirup

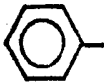
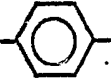
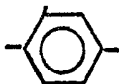
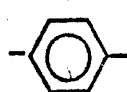
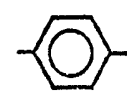
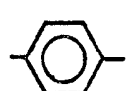
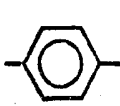
213 657 - 12 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

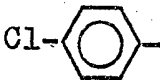
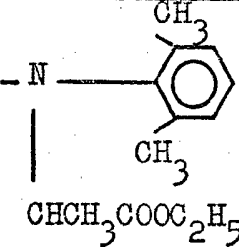
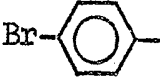
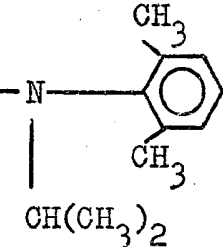
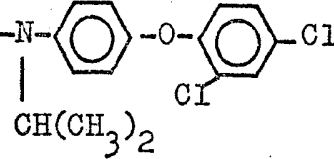
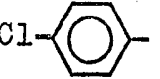
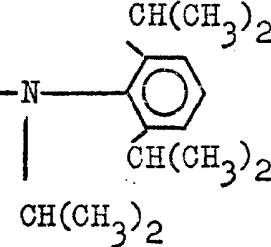
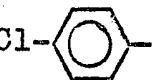
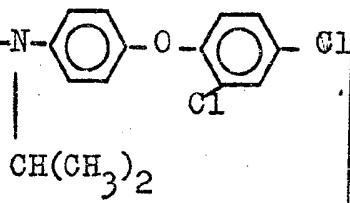
Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
28			Sirup
29			113-119
30			Sirup
31			semi- kristallin
32			Sirup

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
33		$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \\ \text{CHCH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	Sirup
34	Cl- 	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	semi- kristallin
35	Cl- 	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	Öl
36	Cl- 	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	semi- kristallin (100-104) ⁺
37	Cl- 	$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Sirup
38	Cl- 	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	104-122 (122-133) ⁺
39	Cl- 	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	Sirup

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

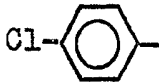
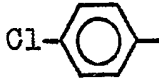
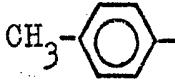
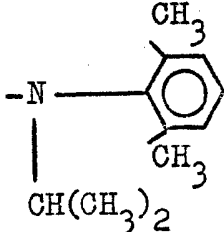
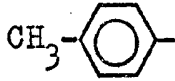
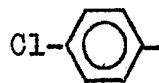
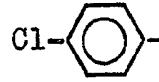
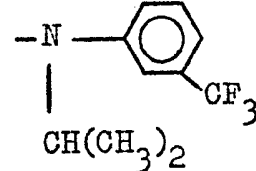
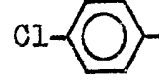
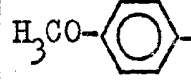
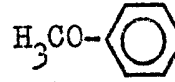
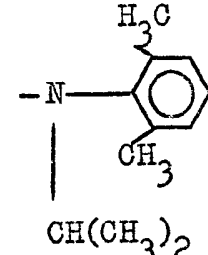
Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
40			Sirup
41			semi- kristallin (163-164) ⁺
42			Sirup
43			129-157
44			Sirup

213 657 - 15 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
45		-OCH ₃	117-122
46		-OC ₂ H ₅	semi- kristallin
47			105-135
48		-O(CH ₂) ₃ CH ₃	Sirup
49		-O- 	Sirup
50			Sirup
51		-N(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	117-120
52		-O-(CH ₂) ₃ CH ₃	Öl
53			Sirup

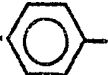
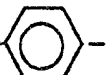
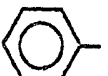
213 657

- 16 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Beispiel Nr.	R ₁	R ₂	Schmp. (°C)
54	Cl- 	-O-(CH ₂) ₄ -CH ₃	Sirup
55	Cl- 	-O-(CH ₂) ₅ -CH ₃	semi- kristallin
56	Cl- 	-O-(CH ₂) ₂ -CH-CH ₃ CH ₃	Sirup

+) Schmelzpunkt der aus Toluol/Hexan umkristallisierten Proben

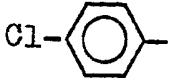
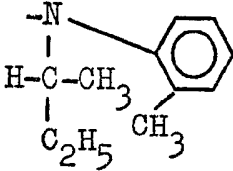
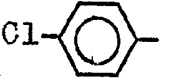
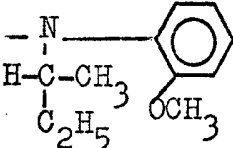
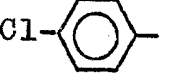
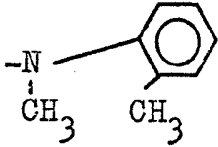
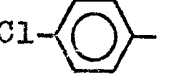
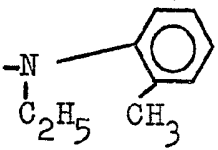
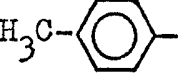
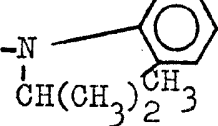
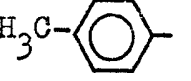
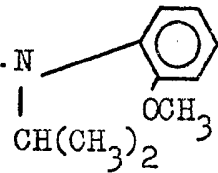
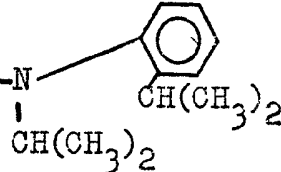
213 657

- 17 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	n _D ³⁰ (Brechungsindex) [bei zähen, sirupartigen Produkten nicht ge- messen]
57			1,5779
58			1,5798
59			1,5926
60			1,5859
61			1,5688
62			1,5755
63			1,5768

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

213 657 - 18 -

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	n _D ³⁰ (Brechungsindex) [bei zähen, sirupartigen Produkten nicht ge- messen]
64			1,5843
65			1,5532
66		$-OCH(CH_3)_2$	1,5587
67		$-OCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$	1,5501
68		$-O(CH_2)_2CH_3$	1,5602
69		$-OCH(CH_3)_2$	1,5583
70		$-OCH_2CH(CH_3)_2$	1,5372
71		$-O(CH_2)_2CH_3$	1,5682
72			1,5812

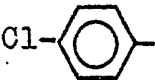
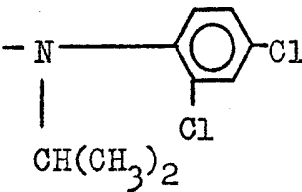
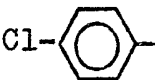
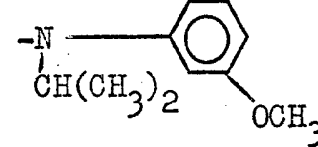
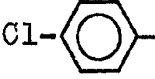
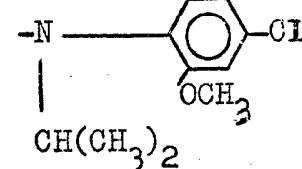
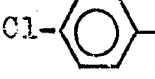
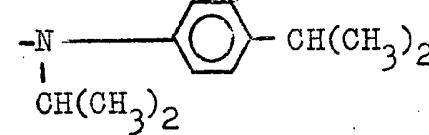
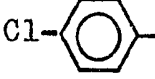
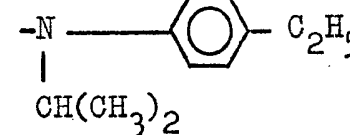
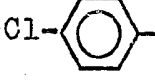
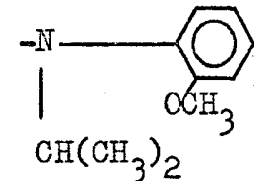
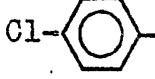
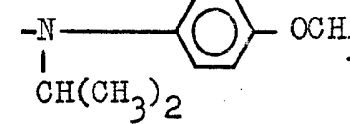
213 657

- 19 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

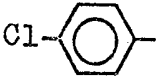
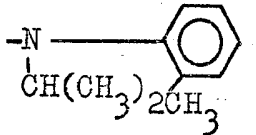
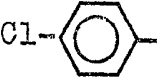
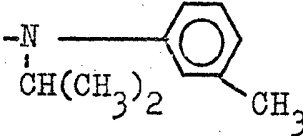
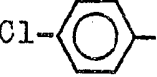
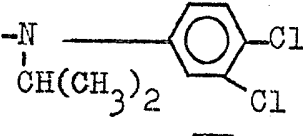
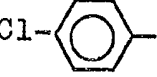
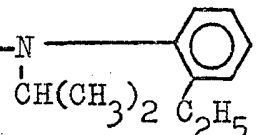
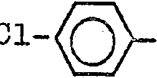
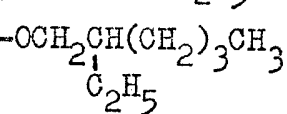
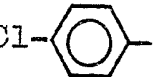
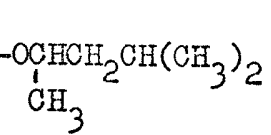
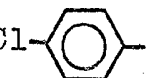
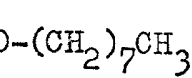
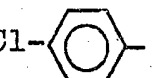
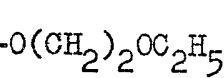
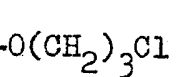
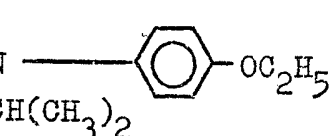
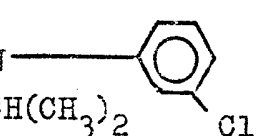
55 412/11

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	n _D ³⁰ (Brechungsindex) [bei zähen, sirupartigen Produkten nicht ge- messen]
73			1,5863
74			Sirup
75			Sirup
76			Sirup
77			semi- kristallin
78			semi- kristallin
79			Sirup

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Beisp. Nr.	R ₁	R ₂	n _D ³⁰ (Brechungsindex) [bei zähen, sirupartigen Produkten nicht ge- messen]
80			1,5328
81			Sirup
82			semi- kristallin
83			Sirup
84			Sirup
85			Sirup
86			semi- kristallin
87			Sirup
88			Sirup
89			1,5789
90			semi- kristallin

B. FormulierungsbeispieleBeispiel A:

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man

10 Gewichtsteile Wirkstoff
und 90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff

mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel B:

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver
wird erhalten, indem man

25 Gewichtsteile Wirkstoff
64 Gewichtsteile kaolinhaltiger Quarz als Inertstoff
10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium
und 1 Gewichtsteil oleoymethyltaurinsaures Natrium als
Netz- und Dispergiermittel

mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C:

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat
wird erhalten, indem man

20 Gewichtsteile Wirkstoff mit
6 Gewichtsteilen Nonylphenolpolyglykoläther (10 AeO)
3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykoläther (8 AeO)
und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl
(Siedebereich 255 bis 377 °C/Normal-
druck)

213 657 - 22 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

Beispiel D:

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus

15 Gewichtsteilen	Wirkstoff
75 Gewichtsteilen	Cyclohexanon als Lösungsmittel
und 10 Gewichtsteilen	oxäthyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

Biologische Beispiele

Beispiel I:

Weizenpflanzen wurden im 3-Blattstadium mit Konidien des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis*) stark inokuliert und in einem Gewächshaus bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 90 - 95 % aufgestellt. 3 Tage nach Inokulation wurden die Pflanzen mit den in Tabelle I aufgeführten Verbindungen in den Wirkstoffkonzentrationen von 500, 250, 125, 60, 30 und 15 mg/Liter Spritzbrühe tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindung wurde Maneb eingesetzt. Nach einer Inkubationszeit von 10 Tagen wurden die Pflanzen auf Befall mit Weizenmehltau untersucht. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle I zusammengefaßt.

213 657 - 23 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Tabelle I

Verbindung gemäß Beispiel	mit Weizenmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe					
	500	250	125	60	30	15
13	0	5	15	25		
11	0	5	15	25		
9	0	3-5	10	15		
10	0	5	15	25		
12	0-3	5	15	25		
20	0-3	3	10	15		
14	0-3	3	5	10		
27	0	0	0	5	10-15	
1	0	0	3-5	10	15	
2	0	0	0	3-5	10	
35	0	0	0	0	5	
34	0	0	0	0	0-3	3-5
37	0	0	0	0	3	5
81	0	0	0	0	3	5
89	0	0	0	0	3	5
80	0	0	0	0	0	0
78	0	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0-3	5	15
74	0	0	0	0	5	10
73	0	0	0-3	5-10	15	25
90	0	0	0	0	3	5
Maneb*)	5	10	15	25		
unbeh. infiz. Pflanzen	100					

*) Maneb = Mangan(II)-(N,N'-äthylen-bis-(dithiocarbamat))

213 657

- 24 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Beispiel II:

Gurkenpflanzen (Sorte Delikateß) wurden im 2-Blattstadium mit einer Konidiensuspension von Gurkenmehltau (*Erysiphe cichoracearum*) stark inokuliert. Nach einer Antrocknungszeit der Sporensuspension von 30 Minuten wurden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 22 °C und 90 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. 3 Tage nach Infektion wurden die Pflanzen mit den in Tabelle II genannten Verbindungen und Wirkstoffkonzentrationen tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindung wurde Maneb eingesetzt. Nach 10 Tagen erfolgte die Bonitur. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II

Verbindung gemäß Beispiel	mit Gurkenmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe					
	500	250	125	60	15	8
13	0	3-5	10	15		
11	0	3-5	5-10	15		
9	0	3-5	10	15-25		
10	0	3-5	15	25		
12	0	3	3	5-10		
20	0-3	5	10	15		
14	0	0-3	5	10-15		
25	0	0-3	5	10-15		
27	0	0	0	0-3	5-10	
1	0	0	0	0	0-3	
2	0	0	0	0	3	
35	0	0	0	0	0	5
90	0	0	0	0	3	
81	0	0	0	0	3	
89	0	0	0	0	3	

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung gemäß Beispiel	mit Gurkenmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe					
	500	250	125	60	15	8
80	0	0	0	0	0	
78	0	0	0	0	0	
75	0	0	0	0	0-3	
74	0	0	0	0	0-3	
73	0	0	0	0	0-3	
Maneb*)	15	25	35	60	100	
unbeh. infiz. Pflanzen	100					

*) vgl. Tabelle I

Beispiel III:

Gurkenpflanzen (Sorte Delikateß) wurden im 2-Blattstadium mit einer Konidiensuspension eines Benomyl-resistenten Gurkenmehltaustammes (*Erysiphe cichoracearum*) stark inokuliert. Nach einer Antrocknungszeit der Sporensuspension von 30 Minuten wurden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 22 °C und 90 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. 3 Tage nach Infektion wurden die Pflanzen mit den in Tabelle III genannten Verbindungen und Wirkstoffkonzentrationen tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindung wurde Maneb eingesetzt. Nach 10 Tagen erfolgte die Bonitur. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle III zusammengefaßt.

213 657

- 26 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Tabelle III

Verbindung gemäß Beispiel	mit Gurkenmehltau (Benomyl-resistenter Stamm) befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/ Liter Spritzbrühe					
	500	250	125	60	150	7
13	0	3-5	10	15		
11	0	5	5-10	15		
9	0	5	10	15		
10	0	3-5	15	25		
12	0	0	0-3	15-25		
20	0	0-3	3-5	15		
14	0	3	5-10	15		
25	0	0	3-5	5-10		
27	0	0	0	3	5	10
1	0	0	0	0	3-5	5
2	0	0	0	0	3-5	5
35	0	0	0	0	0	3
90	0	0	0	0	3-5	
81	0	0	0	0	3	
89	0	0	0	0	3	
80	0	0	0	0	0	
78	0	0	0	0	0-3	
75	0	0	0	0	3-5	
74	0	0	0	0	3-5	
73	0	0	0	0	3	
Maneb *)	15	25	35	60	100	100
unbeh. infiz. Pflanzen	100					

*) vgl. Tabelle I

Beispiel IV:

Gerstenpflanzen wurden im 3-Blattstadium mit Konidien des
Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* sp. *hordei*) stark in-

213 657

- 27 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

okuliert und in einem Gewächshaus bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 90 - 95 % aufgestellt. 3 Tage nach Inokulation wurden die Pflanzen mit den in Tabelle IV aufgeführten Verbindungen in den Wirkstoffkonzentrationen von 500, 250, 125, 60 und 30 mg/Liter Spritzbrühe tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindung wurde Maneb eingesetzt. Nach einer Inkubationszeit von 10 Tagen wurden die Pflanzen auf Befall mit Gerstenmehltau untersucht. Der Befallsgrad wurde ausgedrückt in % befallener Blattfläche bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Verbindung gemäß Beispiel	mit Gerstenmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe				
	500	250	125	60	30
13	0	5-10	15	25	
11	0	3	5-10	15	
9	0	3- 5	10	25	
10	0	3	10-15	25	
8	0-3	10	15	25	
12	0	5-10	15	25	
20	0-3	5-10	15	25	
14	0	5-10	15	25	
25	0-3	10-15	25	35	
27	0	0	0	3-5	10
1	0	0	0	0	3-5
2	0	0	0	0	3-5
35	0	0	3	3-5	5
34	0	0	0-3	5-10	15
37	0	0- 3	3-5	10	15-25
90	0	0	0	0	3

213 657

- 28 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Fortsetzung Tabelle IV

Verbindung gemäß Beispiel	mit Gerstenmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe				
	500	250	125	60	30
81	0	0	0	0	0-3
89	0	0	0	0	3-5
80	0	0	0	0	0
78	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0-3	5
74	0	0	0	0-3	3-5
73	0	0	0	0-3	3
Maneb*)	25	35	60	100	100
unbeh. infiz. Pflanzen	100				

*) vgl. Tabelle I

Beispiel V:

Apfelunterlagen der Sorte EM IX wurden im 4-Blattstadium mit einer Konidiensuspension von Apfelmehltau (*Podosphaera leucotricha*) stark infiziert. Anschließend kamen die Pflanzen für 16 Stunden in eine Klimakammer mit 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 100 %. Danach wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei 22 °C und einer relativen Luftfeuchte von 85 % aufgestellt. 3 Tage nach Infektion wurden die Pflanzen mit den in Tabelle V genannten Verbindungen und Wirkstoffkonzentrationen tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindung wurde Maneb eingesetzt. Nach 2-3 Wochen wurde der Mehлтаubefall bonitiert und der Befallsgrad ausgedrückt in % befallener Blattfläche bezogen auf unbehandelte, infizierte Kontrollpflanzen (= 100 % Befall). Das Ergebnis ist in der Tabelle V zusammengefaßt.

213 657

- 29 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

Tabelle V

Verbindung gemäß Beispiel	mit Apfelmehltau befallene Blattfläche in % bei mg Wirkstoff/Liter Spritzbrühe			
	1000	500	250	125
12	0	0-3	5	15
14	0	0-3	5	25
27	0-3	3	5	15
1	0-3	3	5 -10	15-25
2	0	0-3	3 -5	5
35	0	0-3	5	5
Maneb*)	25	35	60	100
unbeh. infiz. Pflanzen	100			

*) vgl. Tabelle I

Beispiel VI (Wuchshemmung)

In Schalenversuchen im Gewächshaus wurden junge Getreidepflanzen (Weizen, Gerste und Roggen) im 3-Blatt-Stadium mit der in Tabelle VI genannten Verbindung in den angegebenen Wirkstoffkonzentrationen (kg/ha) tropfnaß gespritzt. Als Vergleichsverbindungen wurden 2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid, Maleinsäurehydrazid und Bernsteinsäure-2,2-dimethylhydrazid eingesetzt. Nachdem die unbehandelten Kontrollpflanzen eine Wuchshöhe von etwa 55 cm erreicht hatten, wurde bei allen Pflanzen der Zuwachs gemessen und die Wuchshemmung in % des Zuwachses der Kontrollpflanzen berechnet. Es wurde außerdem die phytotoxische Wirkung der Verbindungen beobachtet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengefaßt. Bei der Angabe der Wuchshemmung bedeuten 100 % den Stillstand des Wachstums und 0 % ein Wachstum entsprechend dem der unbehandelten Kontrollpflanzen.

213 657 - 30 -

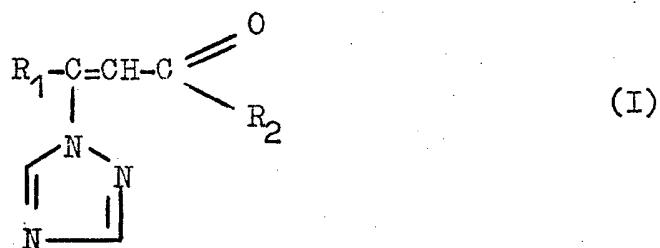
19.10.1979
AP C 07 D/213 657
55 412/11

Tabelle VI
Wuchshemmung bei Getreide

Verbindung gemäß Beispiel	Anwendungs- konzentra- tion (kg/ha)	Wuchshemmung in %			Phytotoxische Wirkung
		Weizen	Gerste	Roggen	
127	2,5 1,25	33 30	29 28	26 10	keine Schäden
Vergleich (2-Chlor- äthyl)-tri- methylnmmo- niumchlorid	2,5 1,25	27 23	8 0	10 0	keine Schäden
Vergleich Maleinsäure- hydrazid	2,5 1,25	37 20	35 20	38 29	starke Schäden
Vergleich Bernstein- säure-2,2- dimethyl- hydrazid	2,5 1,25	0 0	0 0	0 0	keine Schäden

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel I,



in der

R_1 Methyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, (C_1-C_4) -Alkylreste oder (C_1-C_4) -Alkoxyreste substituiert ist, und

R_2 eine R_3O -Gruppe, in der R_3 Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen, das gegebenenfalls zusätzlich durch Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder Alkoxycarbonylreste mit bis zu 8 C-Atomen substituiert ist, Alkinyl mit bis zu 3 C-Atomen, Cycloalkyl mit bis zu 6 C-Atomen, das gegebenenfalls zusätzlich durch (C_1-C_4) -Alkylreste substituiert ist, Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder die F_3C -Gruppe substituiert ist, oder

R_2 eine $\text{R}_4-\text{N}-\text{R}_5$ -Gruppe,

in der R_4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, das gegebenenfalls durch Alkoxycarbonyl mit bis zu 8 C-Atomen substituiert ist, und R_5 (C_1-C_4) -Alkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogenatome, F_3C -Reste, (C_1-C_4) -Alkyl- oder (C_1-C_4) -Alkoxyreste oder durch Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert ist, bedeutet,

213 657 - 32 -

19.10.1979

AP C 07 D/213 657

55 412/11

als Wirkstoff neben üblichen Formulierungshilfsmitteln.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2 bis 95 Gew.-% an einer Verbindung der Formel I gemäß Punkt 1 als Wirkstoff sowie üblichen Formulierungshilfsmitteln.
 3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Schädlingsbekämpfung im Pflanzenschutz eingesetzt werden.
 4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Pflanzenwachstumsregulatoren eingesetzt werden.
 5. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Wachstumshemmung in Getreide eingesetzt werden.
-