(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 460 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/40
C 07 D 213/55

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 321 727 5	(22)	11.11.88	(44)	02.05.91
(31)	8715896	(32)	12.11.87	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Lambert, Claude, BE; Pepin, Régis, FR; Latorse, Marie-Pascale, FR
(73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 69009 Lyon, FR
(74) vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

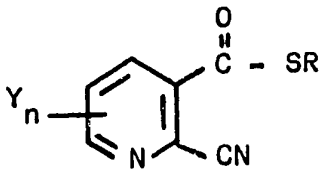
(54) Fungizide Zusammensetzungen

(55) starke systemische fungizide Wirkung, auch gegenüber phytopathogenen Pilzen, die gegenüber bekannten Fungiziden wie Kasugamycin und Iprobenfos resistent sind

(57) Die neuen fungiziden Zusammensetzungen enthalten als Wirkstoff Nikotinsäurederivate der Formel (I) mit
R = C_{1-18}-Alkyl, C_{2-18}-Alkenyl, ggf. substituiert mit
- C_{1-4}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkylthio,
- COOR' mit R' = C_{1-4}-Alkyl, C_{2-4}-Alkenyl oder ggf. substitutiertem Phenyl,
- Phenyl, Naphthyl, Pyridinyl oder Thiazolyl oder
- ggf. substituiertem Amino,
- Y = gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Halogen, C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxy und
- n = 1 bis 3

in Kombination mit Trägerstoffen und/oder ggf. grenzflächenaktiven Mitteln. Diese fungiziden Zusammensetzungen sind für die Landwirtschaft geeignet.

Formel (I)



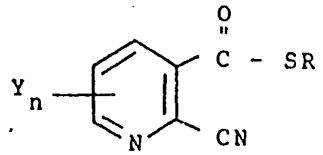
(I)

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Patentansprüche:

1. Fungizide Zusammensetzungen, **gekennzeichnet durch** mindestens ein Nikotinsäurederivat der Formel (I) als Wirkstoff



(I)

wobei bedeuten:

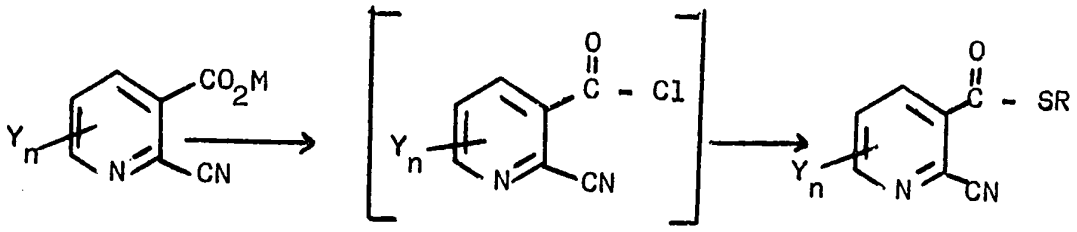
- R geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, je ggf. substituiert mit mindestens einem der folgenden Substituenten:
  - Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
  - COOR' mit R' = C_{1-4}-Alkyl, C_{2-4}-Alkenyl oder Phenyl, je ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen oder C_{1-4}-Alkoxy,
  - Phenyl, Naphthyl, Pyridinyl oder Thiazolyl, ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy oder Nitro,
  - ggf. mit mindestens einem C_{1-4}-Alkyl substituierten Amino,

oder

- Phenyl, ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkylthio, Nitro oder ggf. mit mindestens einem C_{1-4}-Alkyl substituierten Amino,
- Y, gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Halogen, C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxy und
- n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

wobei Y gleich oder verschieden ist, wenn n größer als 1 ist in Kombination mit Trägerstoffen und/oder ggf. grenzflächenaktiven Mitteln.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Verbindung der Formel (I), in der R ggf. substituiertes C_{1-8}-Alkyl, C_{2-4}-Alkenyl, Alkoxycarbonylmethyl oder ggf. substituiertes Phenyl ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Nikotinsäurederivate der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch**
   - Umsetzung einer Verbindung der Formel (II) mit einem Chlorierungsmittel, wie Phosgen, Oxalchlorid oder Thionylchlorid, in einem aliphatischen Lösungsmittel, wie einem Chloralkan, zu einem Säurechlorid der Formel (III) und
   - Umsetzung des Säurechlorids der Formel (III) mit einem Thiol in Gegenwart einer organischen Base, wie Pyridin, zur Verbindung der Formel (I) gemäß folgendem Schema:



II III I

wobei M ein Alkalimetall ist und Y und n wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verwendung der fungiziden Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Bekämpfung von Pilzen bei Pflanzen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizide Zusammensetzungen auf der Basis von Nikotinsäure-Derivaten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen bei Pflanzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

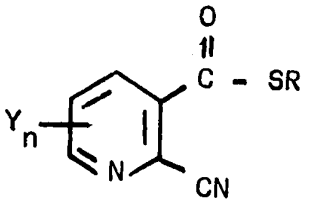
Es ist bekannt, zur Behandlung von Pflanzenkrankheiten, die durch phytopathogene Pilze der verschiedensten Familien hervorgerufen werden, Fungizide zu verwenden, wie z. B. Kasugamycin oder Iprobenfos. Die bekannten Fungizide haben aber den Nachteil, daß einige phytopathogene Pilzarten ihnen gegenüber resistent sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer fungizider Mittel, die den Nachteil der bekannten Mittel nicht aufweisen und eine starke fungizide Wirkung gegenüber allen phytopathogenen Pilzen der verschiedenen Familien besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die als Wirkstoff in fungiziden Zusammensetzungen mit den gewünschten Eigenschaften geeignet sind.
Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff mit starker fungizider Wirkung neue Verbindungen der Formel I zur Verfügung gestellt.
Die Erfindung betrifft insbesondere fungizide Zusammensetzungen, die gekennzeichnet sind durch mindestens ein Nikotinsäurederivat der Formel (I) als Wirkstoff



(I)

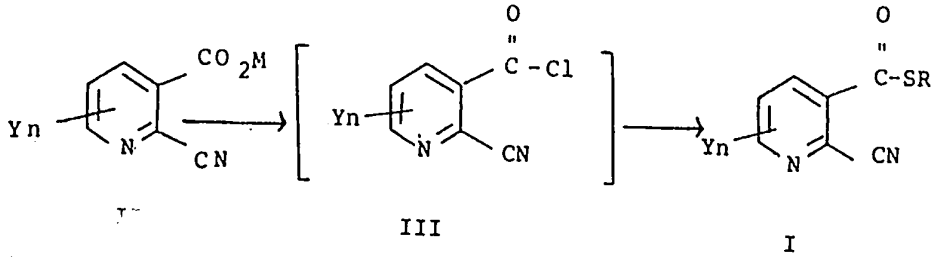
in der bedeuten:

- R geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, je ggf. substituiert mit mindestens einem

der folgenden Substituenton:

- C_{1-4}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkylthio,
- COOR' mit R' = C_{1-4}-Alkyl, C_{2-4}-Alkenyl oder Phenyl, je ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen oder C_{1-4}-Alkoxy,
- Phenyl, Naphthyl, Pyridinyl oder Thiazolyl ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy oder Nitro,
- ggf. mit mindestens einem C_{1-4}-Alkyl substituierten Amino,
  - Phenyl, ggf. substituiert mit mindestens einem Halogen, C_{1-4}-Alkyl, C_{1-4}-Alkoxy oder C_{1-4}-Alkylthio, Nitro, ggf. mit mindestens einem C_{1-4}-Alkyl substituierten Amino,
  - Y, gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Halogen, C_{1-4}-Alkyl oder C_{1-4}-Alkoxy und
  - n eine ganze Zahl von 1 bis 3.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.
Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche, in denen R ggf. substituiertes C_{1-8}-Alkyl und insbesondere Methyl oder Ethyl, C_{2-4}-Alkenyl, Alkoxycarbonylmethyl oder ggf. substituiertes Phenyl ist.
Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) können hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II) mit einem Chlorierungsmittel zu einem Säurechlorid der allgemeinen Formel (III), das mit einem Thiol gemäß folgendem Schema umgesetzt wird:



II III I

wobei M ein Alkalimetall und Y und n die oben angegebene Bedeutung haben.
Die Behandlung der Verbindung der Formel (II) mit einem Chlorierungsmittel, wie Phosgen, Oxalylchlorid oder Thionylchlorid, in einem aliphatischen Lösungsmittel, wie einem Chloralkan, führt zu dem Derivat der Formel (III). Dieses kann in die Verbindung der Formel (I) durch Umsetzung mit einem geeigneten Thiol in Gegenwart einer organischen Base, wie beispielsweise Pyridin, umgewandelt werden.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind wegen ihrer systemischen fungiziden Eigenschaften und insbesondere wegen ihrer bemerkenswerten Wirkung auf den Reisbrand (Reisbräune) besonders interessant.
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jede Art anderer Bestandteile enthalten, wie beispielsweise Schutzkolloide, Klebstoffe, Eindickmittel, Thixotropiermittel, Penetrationshilfsmittel, Stabilisatoren oder Komplexbildner, sowie andere bekannte Wirkstoffe mit pestiziden (insbesondere insektiziden oder fungiziden) Eigenschaften, mit das Wachstum der Pflanzen begünstigenden Eigenschaften (insbesondere Düngemittel) oder mit das Wachstum der Pflanzen regulierenden Eigenschaften. Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit allen festen und flüssigen Zusatzmitteln, die herkömmlicherweise bei der Formulierung solcher Zusammensetzungen üblich sind, kombiniert werden.
Die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen können den Wirkstoff in einem weiten Mengenbereich enthalten, je nach Virulenz der Pilze und der klimatischen Bedingungen.
Im allgemeinen sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit einem Wirkstoffgehalt von 0,5 bis 5000 ppm geeignet. Diese Werte beziehen sich auf anwendungsfertige Zusammensetzungen (ppm bedeutet „Teile je 1 Million"). Der Bereich von 0,5 bis 5000 ppm entspricht 5×10^{-5} bis 0,5 Ma.-%.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die gelagert oder transportiert werden sollen, enthalten zweckmäßigerweise von 0,5 bis 95 Ma.-% Wirkstoff.
Die in der Landwirtschaft verwendbaren erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten den Wirkstoff somit in einem sehr weiten Bereich, der von 5×10^{-5} bis 95 Ma.-% reicht.
Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Verbindungen der Formel (I) werden im allgemeinen mit Trägerstoffen und/oder ggf. grenzflächenaktiven Mitteln kombiniert.
Der Ausdruck „Träger" bedeutet ein organisches oder anorganisches, natürliches oder synthetisches Material, mit dem der Wirkstoff zur leichteren Anwendung auf die Pflanze, die Samen oder den Boden kombiniert wird. Dieser Träger ist im allgemeinen inert und muß für die Landwirtschaft und insbesondere für die zu behandelnde Pflanze verträglich sein. Der Träger kann fest (Tone, natürlich oder synthetische Silikate, Siliciumdioxid, Kunstharze, Wachse oder feste Düngemittel) oder flüssig (Wasser, Alkohole, Ketone, Erdölfraktionen, aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder verflüssigte Gase) sein.
Das grenzflächenaktive Mittel kann ein ionisches oder nichtionisches Emulgier-, Dispergier- oder Anfeuchte- bzw. Benetzungsmittel sein. Beispiele sind Polyacrylsäuresalze, Ligninsulfonsäuresalze, Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäuresalze, Polykondensate von Ethylenoxid und Fettalkoholen, Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole und insbesondere Alkyl- oder Arylphenole, Sulfobernsteinsäureestersalze, Taurinderivate und insbesondere Alkyltaurate, polyoxyethoxylierte Phosphorsäureester von Alkoholen oder Phenolen. Mindestens ein grenzflächenaktives Mittel ist im allgemeinen unbedingt notwendig, wenn der Wirkstoff und/oder der inerte Träger in Wasser nicht löslich sind und als Verdünnungsmittel Wasser verwendet wird.
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in verschiedenen Formen, fest oder flüssig, formuliert werden.
Feste Zusammensetzungen sind beispielsweise Pulver zum Zerstäuben (mit einem Wirkstoffgehalt bis zu 100 %) und Granulat, insbesondere Granulat, das durch Extrusion, Verdichten, Imprägnieren eines granulierten Trägers und/oder Granulieren eines Pulvers erhalten worden ist, wobei der Gehalt an Verbindung der Formel (I) von 0,5 bis 80% beträgt.
Flüssige Zusammensetzungen oder Zusammensetzungen, die bei der Anwendung flüssig sind, sind beispielsweise Lösungen und insbesondere in Wasser lösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, konzentrierte Suspensionen, Aerosole, anfeuchtbare (oder zerstäubbare) Pulver, Granulate oder Pasten.
Emulgierbare oder lösliche Konzentrate enthalten meistens 10 bis 80% Wirkstoff, anwendungsfertige Emulsionen oder Lösungen 0,001 bis 20% Wirkstoff. Außer dem Wirkstoff und dem Lösungsmittel können emulgierbare Konzentrate ggf. ein geeignetes Colösungsmittel und von 2 bis 20% geeignete Zusatzmittel enthalten, wie Stabilisatoren, grenzflächenaktive Mittel und insbesondere Emulgiermittel, Penetrationsmittel, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe oder Klebstoffe.
Durch Verdünnen mit Wasser können aus den Konzentraten Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, die insbesondere für die Anwendung auf Kulturen geeignet sind.
Die konzentrierten Suspensionen, die auch durch Zerstäubung anwendbar sind, werden so hergestellt, daß ein stabiles, flüssiges, sich nicht ablagerndes Produkt erhalten wird; die Suspensionen enthalten im allgemeinen 10 bis 75% Wirkstoff, von 0,5 bis 15% grenzflächenaktive Mittel, von 0,1 bis 10% Thixotropiermittel, von 0 bis 10% geeignete Zusatzstoffe, wie schaumbremsende Mittel, Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Penetrationsmittel und Klebestoffe, und als Träger Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff kaum oder nicht löslich ist: einige organische Feststoffe oder anorganische Salze können in dem Träger gelöst werden, um die Sedimentation zu verhindern oder als Frostschutzmittel für das Wasser zu wirken.
Zur Herstellung der zerstäubbaren oder anfeuchtbaren Pulver werden der Wirkstoff und die Zusatzstoffe in geeigneten Mischern eingehend vermischt und in Mühlen oder anderen Zerkleinerungsvorrichtungen gemahlen. Auf diese Weise werden zerstäubbare Pulver erhalten, deren Anfeuchtbarkeit oder Suspendierbarkeit günstig ist. Die Pulver können mit Wasser zu jeder beliebigen Konzentration suspendiert werden, die Suspension ist insbesondere für die Anwendung auf Pflanzenblättern geeignet.
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Form von Pulver zum Bestäuben verwendet werden; dabei ist eine Zusammensetzung, die 50 g Wirkstoff und 950 g Talkum enthält, geeignet. Auch eine Zusammenstzung, die 20 g Wirkstoff, 10 g feinverteiltes Siliciumdioxid und 970 g Talkum enthält, ist geeignet; die Bestandteile werden vermischt und gemahlen, das Gemisch wird durch Bestäuben aufgebracht.
Das Granulat zum Ausstreuen hat eine Teilchengröße von 0,1 bis 2 mm und kann durch Agglomerieren oder Imprägnieren hergestellt werden. Im allgemeinen enthalten diese Granulate von 0,5 bis 25% Wirkstoff und von 0 bis 10% Zusatzmittel, wie Stabilisatoren, Mittel mit Retardwirkung (Verlangsamung der Wirkstoffabgabe), Bindemittel und Lösungsmittel.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Form organischer eingekapselter Lösungen formuliert werden. Sie werden insbesondere durch Grenzflächenpolymerisation in Kapseln mit Polymerwänden, beispielsweise auf Basis von Polyharnstoffpolyamiden oder Harnstoffpolyamiden eingekapselt. Diese Kapseln liegen als wäßrige konzentrierte Dispersionen vor, die zum Zeitpunkt der Anwendung zu einer Zerstäubungsbrühe verdünnt werden können.
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können günstigerweise in Form eines in Wasser dispergierbaren Granulats formuliert werden.
Dieses dispergierbare Granulat mit einer Scheindichte im allgemeinen von 0,3 bis 0,6 hat eine Teilchengröße von 150 bis 2000 µm und vorzugsweise von 300 bis 1500 µm.
Der Gehalt an Wirkstoff (Verbindung Nr. 4) dieses Granulats beträgt im allgemeinen von etwa 1 bis 90% und vorzugsweise von 25 bis 90%.
Der Restanteil des Granulats besteht im wesentlichen aus einem festen Träger und ggf. grenzflächenaktiven Mitteln, durch die das Granulat in Wasser dispergierbar wird. Das Granulat kann dabei in zwei verschiedenen Arten vorliegen, je nachdem, ob der Träger in Wasser löslich ist oder nicht. Ein wasserlöslicher Träger kann anorganisch oder vorzugsweise organisch sein. Ausgezeichnete Ergebnisse werden mit Harnstoff erhalten. Ein unlöslicher Träger ist vorzugsweise anorganisch, beispielsweise Kaolin oder Bentonit. Er wird von grenzflächenaktiven Mitteln in einer Menge von 2 bis 20%, bezogen auf die Masse des Granulats, begleitet, wovon mehr als die Hälfte aus mindestens einem, im wesentlichen anionischen Dispergiermittel, wie einem Alkali- oder Erdalkalipolynaphthalinsulfonat oder einem Alkali- oder Erdalkalilignin sulfonat und der Rest aus nicht-ionischem oder anionischem Anfeuchtemittel, wie einem Alkali- oder Erdalkalialkylnaphthalinsulfonat, besteht.

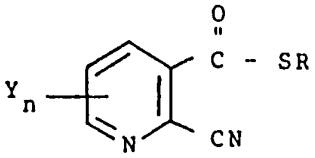
Ferner können dem Granulat, wenn dies auch nicht unbedingt notwendig ist, andere Hilfsstoffe, wie schaumbremsende Mittel, zugegeben werden.
Das erfindungsgemäße Granulat kann durch Vermischen der Bestandteile und folgender, an sich bekannter Granulation (wie Dragiervorrichtung, Fließbett, Zerstäuber oder Extrusion) hergestellt werden. Im allgemeinen wird das Granulat dann zerkleinert und auf die gewünschte Teilchengröße innerhalb der oben angegebenen Grenzen gesiebt.
Vorzugsweise wird das Granulat durch Extrusion erhalten, wobei wie in den Beispielen angegeben vorgegangen wird.
Das erfindungsgemäße Granulat kann als solches, als Lösung oder Dispersion in Wasser in der gewünschten Dosis verwendet werden. Es kann auch mit anderen Wirkstoffen kombiniert werden, insbesondere mit Fungiziden, die in Form von anfeuchtbaren Pulvern, Granulat oder wäßrigen Suspensionen vorliegen.
Die wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen, die beispielsweise aus einem erfindungsgemäßen anfeuchtbaren Pulver oder einem emulgierbaren Konzentrat durch Verdünnen mit Wasser hergestellt werden, können erfindungsgemäß angewendet werden. Die Emulsionen können Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen sein und die Beschaffenheit einer Mayonnaise haben.
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zur Behandlung von Pflanzen und insbesondere von Reis und anderem Getreide gegen Krankheiten verwendet, die von phytopathogenen Pilzen der verschiedensten Familien hervorgerufen werden, insbesondere von Pilzen, die gegenüber verschiedenen Fungiziden, wie Kasugamycin oder Iprobenfos empfindlich oder resistent sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere bei Reisbrand geeignet.
Dabei wird auf die Pflanzen oder ihren Kulturort eine wirksame Menge der den Wirkstoff der Formel (I) enthaltenden Zusammensetzung aufgebracht. Unter „wirksame Menge" wird hier eine ausreichende Menge verstanden, die die Kontrolle und die Zerstörung der auf den Pflanzen vorhandenen Pilze gestattet. Die Anwendungsdosis kann in weiten Grenzen schwanken und hängt von dem zu bekämpfenden Pilz, der Kultur, den klimatischen Bedingungen und dem Wirkstoff ab.
Unter Pflanzen werden hier ganze Pflanzen oder Teile von Pflanzen, wie Blätter, Wurzeln oder Samen, verstanden.
In der Praxis werden Dosen von 1 bis 500 g/hl verwendet, die im wesentlichen Wirkstoffdosen von etwa 10 bis 20000 g/ha entsprechen. Mit diesen Dosen werden im allgemeinen gute Ergebnisse erhalten.

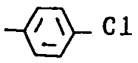
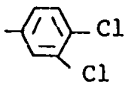
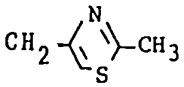
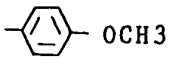
Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die Beispiele erläutert.
Die chemische Struktur der Verbindungen der Formel (I) wird durch MNR-Analyse bestätigt.

Beispiel 1
Zu einer Suspension von 4,1 g (0,022 mol) Kalium-2-cyanonicotinat in 40 ml Dichlormethan werden 2,5 g (0,02 mol) Oxalylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann mit einer Lösung von 4 g (0,02 mol) Dodecanthiol und 1,6 g (0,02 mol) Pyridin versetzt und 2 h bei 20°C stehengelassen. Das Gemisch wird mit Wasser gewaschen, die organische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule gereinigt, es werden 1,9 g Dodecyl-2-cyanothionicotinat erhalten, Fp. 54°C (Verbindung Nr. 4).

Beispiel 2
Gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 1 werden mit Kalium-2-cyanonicotinat und dem entsprechenden Thiol die folgenden Verbindungen erhalten, deren Struktur und physiko-chemischen Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind:



Verbindung Nr.	R	FP (°C) oder Brechungsindex n_D^{20}
1	$n\text{-}C_5H_{11}$	Öl
2	C_2H_5	53
3	$CH(CH_3)_2$	43
4	$n\text{-}C_{12}H_{25}$	54
5		153
6		165
7	$n\text{-}C_8H_{17}$	1,5405
8	$n\text{-}C_6H_{13}$	1,5500
9	$-CH_2CO_2C_2H_5$	69
10		114
11	CH_3 $CH\text{-}C_2H_5$	1,5615
12	$C(CH_3)_3$	59
13		138
14	CH_2	96

Beispiel 3 Glashausversuch mit Reisbrand (Pyricularia oryzae)
10cm hohe Reispflanzen (Art Rosa Marchetti), zu zweit in kleinen Töpfen, werden am Boden mit einer wäßrigen Suspension begossen, die
- 30mg des zu untersuchenden Produkts,
- 15mg grenzflächenaktives Mittel, d.h. ein Kondensat von 20mol Ethylenoxid mit Sorbitanmonooleat, und
- Wasser auf 30ml

enthält.
Diese Suspension, die viereckigen Töpfen mit einer Kantenlänge von 7cm aufgebracht wird, entspricht einer Dosis von etwa 60kg/ha Wirkstoff. Das Produkt wird vom Boden absorbieren gelassen. Ein Teil der Reispflanzen wird zur Kontrolle nicht behandelt. 24h nach der Behandlung werden die Reispflanzen mit einer Sporensuspension von Pyricularia oryzae, die durch Kratzen einer In-vitro-Kultur erhalten worden sind, durch Bestäuben auf die Blätter infiziert, und zwar in einer Menge von 5ml Suspension je Topf. Die Töpfe werden 24h bei 25°C und 100% relativer Feuchtigkeit inkubiert, dann werden die Pflanzen in Beobachtungszellen gebracht. Die Bestimmung erfolgt 7 Tage nach der Ansteckung. Unter diesen Bedingungen wird bei einer Dosis von 60kg/ha eine Hemmung von mindestens 80% des Pilzes mit den Verbindungen 1, 2, 8 und 9 erhalten.
Dieser Versuch zeigt die systemischen fungiziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre bemerkenswerte Wirkung auf den Reisbrand.
Wäßrige Suspensionen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden wie folgt hergestellt:

Beispiel SA1

	g/l
Wirkstoff (Verbindung Nr. 4)	500
Anfeuchtemittel (synthetischer, polyethoxylierter C_{13}-Alkohol)	10
Dispergiermittel (ethoxyliertes Polyarylphenolphosphat)	50
Frostschutzmittel (Propylenglykol)	100
Eindickmittel (Polysaccharid)	1,6
Biozid (Natrium-4-methylhydroxybenzoat)	3,3
Wasser	auf 1l

Auf diese Weise wird eine flüssige konzentrierte Suspension erhalten.

Beispiel SA2

	g/l
Wirkstoff (Verbindung Nr. 7)	100
Anfeuchtemittel (polyethoxyliertes Alkylphenol)	5
Dispergiermittel (Natrium-naphthalinsulfonat)	10
Frostschutzmittel (Propylenglykol)	100
Eindickmittel (Polysaccharid)	3
Biozid (Formaldehyd)	1
Wasser	auf 1l.

Beispiel SA3

	g/l
Wirkstoff (Verbindung Nr. 9)	250
Anfeuchtemittel (synthetischer polyethoxylierter C_{13}-Alkohol)	10
Dispergiermittel (Natriumligninsulfonat)	15
Frostschutzmittel (Harnstoff)	50
Eindickmittel (Polysaccharid)	2,5
Biozid (Formaldehyd)	1
Wasser	auf 1l.

Anfeuchtbare Pulver (oder zerstäubbare Pulver) werden im allgemeinen so hergestellt, daß sie 10 bis 95% Wirkstoff und außer dem festen Träger 0 bis 5% eines Anfeuchtemittels, von 3 bis 10% eines Dispergiermittels und, wenn notwendig, von 0 bis 10% mindestens eines Stabilisators und/oder anderer Zusatzmittel, wie Penetrationsmittel, Klebstoffe, Klumpen verhindernde Mittel oder Farbstoffe, enthalten. Sie werden wie folgt hergestellt:

	%
Wirkstoff (erfindungsgemäße Verbindung Nr. 1)	50
Anfeuchtemittel (ethoxylierter Fettalkohol)	2,5
Dispergiermittel (ethoxyliertes Styrylphenol)	5
Inerter Träger (Kreide)	42,5.

Beispiel PM1 10%iges anfeuchtbares Pulver

	%
Wirkstoff (Verbindung Nr. 4)	10
Anfeuchtemittel (synthetischer, verzweigter C_{13}-Alkohol, mit 8 bis 10 Ethylenoxidgruppen ethoxyliert)	0,75
Dispergiermittel (neutrales Calciumligninsulfonat)	12
Inerter Träger (Calciumcarbonat)	auf 100.

Beispiel PM2 75%iges anfeuchtbares Pulver, mit den gleichen Bestandteilen wie im Beispiel PM 1, jedoch in folgenden Mengen:

	%
Wirkstoff (Verbindung Nr. 7)	75
Anfeuchtemittel	1,50
Dispergiermittel	8
Inerter Träger (Calciumcarbonat)	auf 100.

Beispiel PM3 90%iges anfeuchtbares Pulver

	%
Wirkstoff (Verbindung Nr. 9)	90
Anfeuchtemittel (ethoxylierter Fettalkohol)	4
Dispergiermittel (ethoxyliertes Styrylphenol)	6.

Beispiel PM4 50%iges anfeuchtbares Pulver

	%
Wirkstoff (Verbindung Nr. 4)	50
Anfeuchtemittel (Gemisch von anionischen und nichtionischen grenzflächenaktiven Mitteln)	2,5
Dispergiermittel (neutrales Natriumligninsulfonat)	5
Inerter Träger (kaolinhaltiger Ton)	42,5.

Erfindungsgemäßes Granulat wird wie folgt hergestellt:

Beispiel G1 und G2

	g	g
Wirkstoff (2)	50	200
Propylenglykol	50	50
Cetyl-polyglykolether	2,5	2,5
Polyethylenglykol	35	35
Kaolin (Teilchengröße: 0,3 bis 0,8 mm)	910	760.

Beispiel GD1 Dispergierbares Granulat mit 90% Wirkstoff
In einem Mischer werden 90 Ma.-% Wirkstoff (Verbindung Nr. 7) und 10% Harnstoff in Perlenform vermischt. Das Gemisch wird in einer Spindelmühle gemahlen, wobei ein Pulver erhalten wird, das mit etwa 8 Ma.-% Wasser angefeuchtet wird. Das feuchte Pulver wird mit einer Extrudiervorrichtung mit Lochwalze zu einem Granulat extrudiert, das getrocknet, zerkleinert und gesiebt wird, so daß das Granulat eine Teilchengröße von 150 bis 2000 µm hat.

Beispiel GD2 Dispergierbares Granulat mit 75% Wirkstoff
In einem Mischer werden folgende Bestandteile vermischt:

	%
Wirkstoff (Verbindung Nr. 9)	75
Anfeuchtemittel (Natrium-alkylnaphthalinsulfonat)	2
Dispergiermittel (Natrium-polynaphthalinsulfonat)	8
Inerter, in Wasser unlöslicher Träger (Kaolin)	15.

Dieses Gemisch wird im Wirbelbett in Gegenwart von Wasser granuliert, getrocknet, zerkleinert und auf eine Teilchengröße von 0,16 bis 0,40 mm gesiebt.