



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 47/04
C 07 C 145/02



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

628 209

⑳ Gesuchsnummer: 3363/77

㉔ Anmeldungsdatum: 17.03.1977

㉔ Priorität(en): 20.03.1976 DE 2611902

㉔ Patent erteilt: 26.02.1982

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 26.02.1982

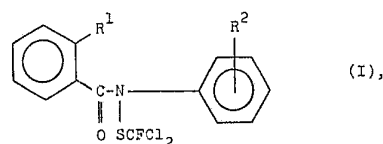
㉔ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

㉔ Erfinder:
Dr. Sabine Thym, Heidelberg (DE)
Dr. Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof (DE)
Dr. Bernd Zeeh, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
Dr. Friedrich Linhart, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

㉔ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

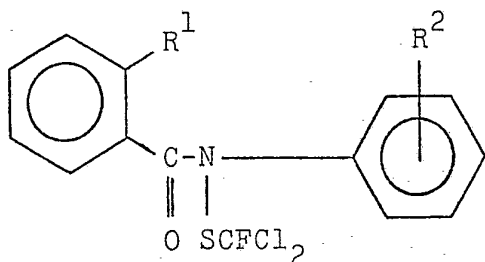
⑤④ **Fungizides Mittel.**

⑤⑦ Das Fungizid enthält als aktive Komponente ein N-(Fluordichlormethylthio)-benzoesäureanilid der Formel I. Die Substituenten in Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.



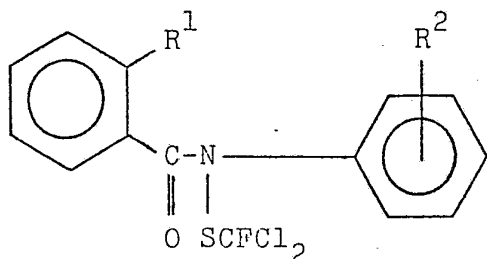
PATENTANSPRÜCHE

1. Fungizid, enthaltend als aktive Komponente ein N-(Fluordichlormethylthio)-benzoesäureanilid der Formel I



worin R¹ Halogen oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R² Wasserstoff, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeuten.

2. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände oder die Pilze selbst mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I

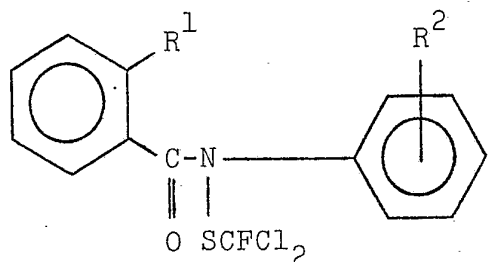


worin R¹ Halogen oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R² Wasserstoff, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeuten, behandelt.

Die Erfindung betrifft neue N-(Fluordichlormethylthio)-benzoesäureanilide enthaltende Fungizide und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Pilzen.

Es ist bekannt, 2-substituierte Benzanilide, wie 2-Methyl-, 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodbenzanilid, zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen zu verwenden (DT-OS 1 642 224). Ihre Wirkung ist jedoch nicht befriedigend.

Es wurde gefunden, dass N-(Fluordichlormethylthio)-benzanilide der Formel I



worin R¹ Halogen, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R² Wasserstoff, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Alkoxyrest bedeuten, eine bessere

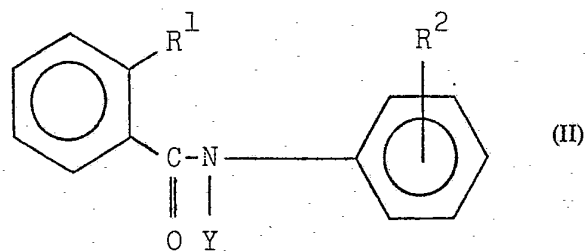
und breitere fungizide Wirkung als die bekannten Wirkstoffe haben.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Fungizid, welches eine Verbindung der Formel I als aktive Komponente enthält.

R¹ bedeutet beispielsweise einen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butylrest.

R² bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Jod oder insbesondere einen gegebenenfalls durch -O-, -S- oder -N-A in der Alkylkette oder -CN substituierten Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei A einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Die neuen Verbindungen erhält man allgemein, wenn man Benzanilide der Formel II



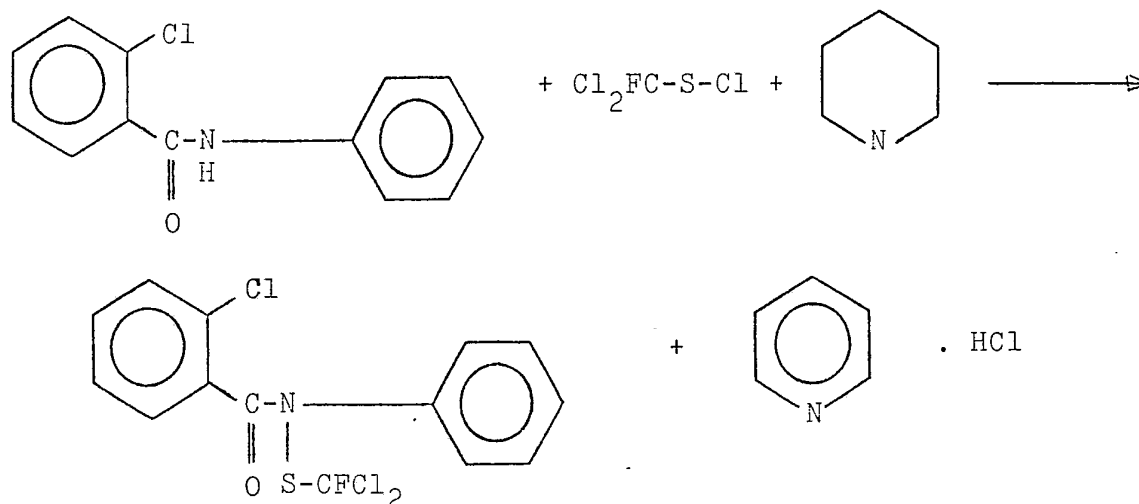
worin Y Wasserstoff oder ein Metallatom, z.B. Natrium oder Kalium, bedeutet, mit einem Sulfensäurechlorid der Formel III



vorzugsweise in stöchiometrischer Menge oder einem geringen Überschuss an Sulfensäurechlorid umgesetzt. Für Y=H ist zur Erleichterung und Beschleunigung der Reaktion die Gegenwart eines säurebindenden Mittels zweckmässig.

Der Reaktionsverlauf des oben beschriebenen Verfahrens lässt sich bei der Verwendung von 2-Chlor-benzoesäureanilid, Fluordichlormethylsulfenylchlorid und Pyridin durch das folgende Schema wiedergeben:

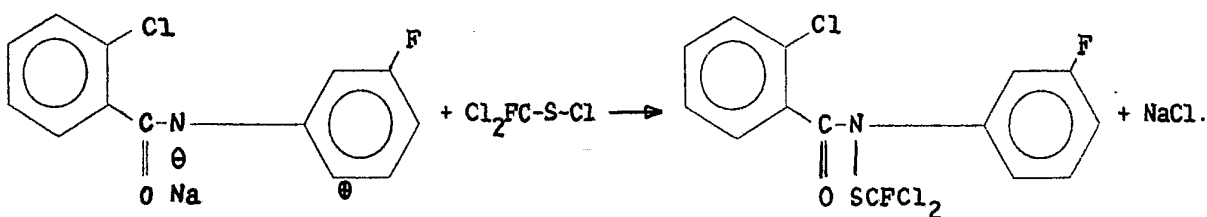
Reaktion 1:



oder bei Verwendung des Natriumsalzes des 2-Chlorbenzoesäure-3'-fluoranilids durch

Reaktion 2:

25



Die Reaktionstemperaturen für diese Umsetzungen können in einem grösseren Bereich variiert werden; vorzugsweise arbeitet man zwischen -10 und $+100^\circ\text{C}$.

An Verdünnungsmitteln kommen neben Wasser inerte organische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Cyclohexan, Petroläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid, Chloroform, Essigester und Aceton oder ein Gemisch dieser Lösungsmittel in Frage. Für $Y = \text{Metallatom}$ empfehlen sich gelegentlich zur homogenen Reaktionsführung polare aprotische Verdünnungsmittel wie Acetonitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Zur Bindung des bei der Reaktion 1 frei werdenden Chlorwasserstoffs setzt man vorteilhaft eine tertiäre organische Base wie Pyridin, Chinolin, Triäthylamin, Dialkylcyclohexylamin oder Alkalihydrogencarbonat, Alkalicarbonat bzw. Alkalihydroxid, beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid in einer für die Umsetzung erforderlichen Menge zu.

Die neuen Wirkstoffe haben eine starke fungitoxische Wirkung gegenüber Schadpilzen, beispielsweise phytopathogenen Pilzen, insbesondere aus der Pilzklasse der Basidiomyceten, z.B. Puccinia-Arten in Getriebe, Uromyces-Arten an Bohnen, Hemileia vastatrix an Kaffee, Exobasidium vexans an Tee, Rostpilze an Pappeln, Rostpilze an Zierpflanzen, Rhizoctonia-Arten, Sclerotium rolfsii, Corticium-Arten, Coniophora puteana, Merulius-Arten, Polystoctus versicolor, Lentinus lepideus.

Aus anderen Pilzklassen sind beispielsweise zu nennen: Plasmopara viticola an Reben, Erysiphe graminis an Getreide, Botrytis cinerea an Reben, Erdbeeren, Zierpflanzen und Solanaceen, Aspergillus niger, Pullularia pullulans, Chaeto-

mium globosum, Humicola grisea, Sclerophoma pityophila, sowie Pilze, die Holz zerstören oder verfärben.

Die neuen Wirkstoffe, insbesondere die im Anilinrest durch Fluor substituierten Verbindungen, zeigen auch eine herbizide Wirkung gegenüber dikotylen Unkräutern.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95% (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90%. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,001 und 3 kg oder mehr, vorzugsweise jedoch zwischen 0,01 und 1 kg Wirkstoff/ha.

Die Anwendung erfolgt z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemässen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate zum Beispiel Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern),

Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylaryl-sulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyäthylen-octylphenoläther, äthoxyliertes Isooctylphenol, -Octylphenol, -Nonylphenol, Alkylphenol-polyglykoläther, Tributylphenylpolyglykoläther, Alkylaryl-polyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxyd-Kondensate, äthoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylen-alkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkohol-polyglykolätheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitaugen und Methylcellulose.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Talkum, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nusschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Bei der Anwendung der Wirkstoffe im Materialschutz, z.B. als Fungizide für Anstrichfarben, betragen die Aufwandsmengen 0,5-5% Wirkstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu konservierenden Farben. Die neuen Wirkstoffe können auch als fungizid wirksame Bestandteile öliger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz gegen holzerstörende oder holzverfärbende Pilze eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt in der Weise, dass man das Holz mit diesen Mitteln behandelt, beispielsweise tränkt oder anstreicht.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Fungiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist grösser als die der addierten Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den neuen N-(Fluordichlormethylthio)-benzoesäureaniliden kombiniert werden können, sind beispielsweise:

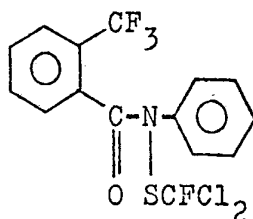
- Ferridimethyldithiocarbamat (Ferbam),
- Zinkdimethyldithiocarbamat (Ziram),
- Manganäthylenbisdithiocarbamat (Maneb),
- Mangan-zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat (Mancoceb),
- 5 Zinkäthylenbisdithiocarbamat (Zineb),
- Tetramethylthiuramdisulfid (Thiram),
- 3,5-Dimethyl-1,3,5-2H-tetrahydrothiadiazin-2-thion,
- Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-äthylen)-bis-dithiocarbamat und
- 10 N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid (Metiram),
- Zink-(N,N'-propylen)-bis-dithiocarbamat (Propineb),
- Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen)-bis-dithiocarbamat und
- N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid (Methyl-Metiram),
- 15 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenyl-crotonat (Dinocap),
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat (Binapacryl),
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat,
- 20 2,4,5-Trichlorphenol,
- Pentachlorphenol (PCP),
- Barium-Salz von Pentachlorphenol (5 B),
- Pentachlorphenyl-acetat,
- Pentachlorbenzylalkohol,
- 25 Di-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-methan (Dichlorophen),
- Phenyl-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-methan,
- N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (Captan),
- N-Trichlormethylthio-phthalimid (Folpet),
- N-Fluordichlormethylthio-phthalimid,
- 30 N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid (Captafol),
- 2-Heptadecyl-2-imidazolinacetat (Glyodin),
- 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin (Anilazin),
- Diäthylphthalimidophosphorohioat (Plondrel),
- 35 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,
- 5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
- 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon (Dithianon),
- Chinoxalin-2,3-cycl.-trithiocarbonat (Thioquinox),
- 40 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester (Benomyl),
- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
- 2-Rhodanmethylthio-benzthiazol (Busan),
- 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon,
- 45 1-(1,2,4-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on (Triadimefon),
- 1-(1-Imidazolyl)-2-allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthan (Imazalil),
- 2-(O,O-Diäthyl-thionophosphoryl)-5-methyl-6-carbäthoxy-
- 50 -pryzolo-(1,5a)-pyrimidin (Pyrazophos),
- Pyridin-2-thiol-1-oxid,
- 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfer-Salz,
- 5,5-Dimethyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
- 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
- 55 2-[Furyl-(2)]-benzimidazol,
- Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-äthyl)-formamid (Triforine),
- 2-[Thiazolyl-(4)]-benzimidazol,
- 60 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin (Dimethirimol),
- Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol (Thiophanat),
- 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-1-thioureido)-benzol (Thiophanat M),
- 65 Dodecylguanidinacetat (Dodine),
- 3-[2-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl]-glutarimid (Cycloheximide),

Hexachlorbenzol,
 N-Dichlorfluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid (Dichlorfluanid),
 N-Dichlorfluormethylthio-N-methyl-N'-methyl-N'-phenyl-schwefelsäurediamid,
 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalonitril (Daconil),
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan (Chloraniformethan),
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 p-Dimethylaminobenzol-diazonatriumsulfonat,
 2-Chlor-1-nitro-propan,
 Polychlornitrobenzole wie Pentachlornitrobenzol,
 Methylisothiocyanat,
 Triphenyl-zinn-acetat (Fentin-acetat),
 fungizide Antibiotika wie Griseofulvin oder Kasugamycin,
 Tetrafluordichloraceton,
 1-Phenylthiosemicarbazid,
 N-Nitroso-cyclohexylhydroxylamin und das Aluminium-Salz (Fungol),
 Bordeauxmischung,
 nickelhaltige Verbindungen und Schwefel.

Die Zumischung dieser Mittel zu den erfindungsgemäßen Fungiziden kann im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 erfolgen. Sie können gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmischung) zugesetzt werden.

Herstellungsvorschriften 1 bis 4

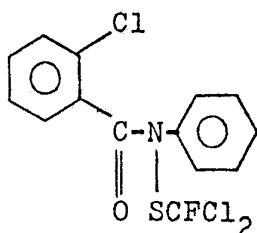
Vorschrift 1



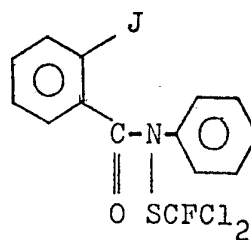
N-(Fluordichlormethylthio)-2-trifluormethyl-benzoesäureanilid

Zu 20 Teilen (Gewichtsteilen) 2-Trifluormethyl-benzoesäureanilid in 200 Teilen Methylenchlorid werden 14 Teile Fluordichlormethylsulfenylchlorid in 50 Teilen Methylenchlorid und 8 Teile Pyridin in 50 Teilen Methylenchlorid unter Eiskühlung so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5°C steigt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt mit Wasser aus, trocknet und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand (27 Teile) wird aus n-Hexan umkristallisiert. Fp.: 91-92°C.

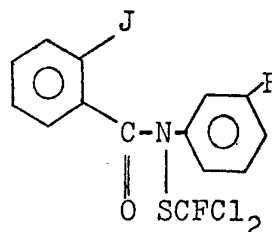
In entsprechender Weise erhält man beispielsweise aus den entsprechenden Benzaniliden die folgenden Verbindungen:



Fp.: 68-70°C
 (aus Petroläther)

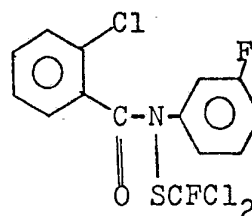


F.: 73-75°C
 (aus Petroläther)



Fp.: 66-69°C
 (aus n-Hexan)

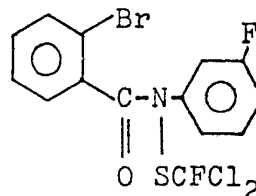
Vorschrift 2



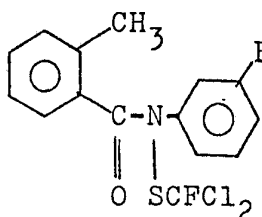
N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-fluoranilid

20 Teile 2-Chlorbenzoesäure-3'-fluoranilid werden in 200 Teilen Toluol auf 90-100°C erhitzt. Man versetzt mit 3 Teilen Natriumhydrid und erhitzt noch weitere 2 Stunden auf 90°C. Anschliessend wird auf 0°C abgekühlt und man tropft unter Eiskühlung 17 Teile Fluordichlormethylthiosulfenylchlorid so zu, dass die Temperatur nicht über 5°C steigt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, saugt ab und engt im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand (30 Teile) wird aus n-Hexan umkristallisiert. Fp.: 81-84°C.

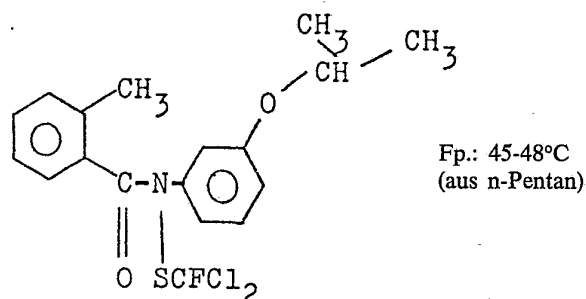
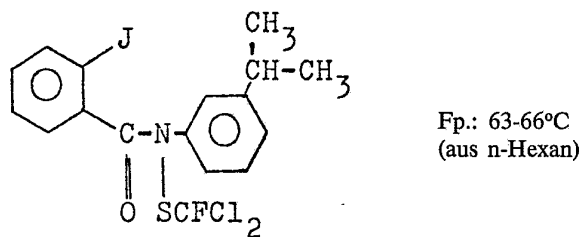
In entsprechender Weise erhält man beispielsweise aus den Natrium-Salzen der entsprechenden Benzanilide die folgenden Verbindungen:



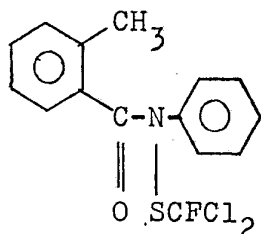
Fp.: 88-91°C
 (aus n-Hexan)



Fp.: 46-48°C
 (aus n-Pentan)



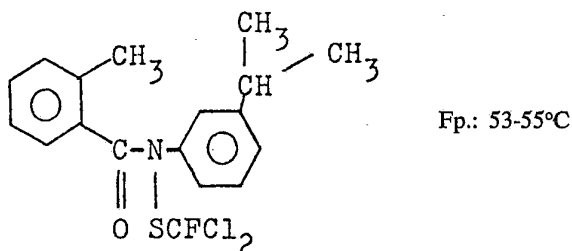
Vorschrift 3



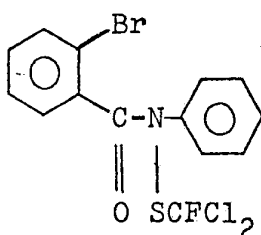
N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäureanilid

21 Teile 2-Methylbenzoesäureanilid sowie 10 Teile Pyridin werden in 150 Teilen Toluol gelöst. Man tropft 17 Teile Fluordichlormethylsulfenylchlorid so zu, dass die Temperatur auf 30°C ansteigt. Nach 3 Stunden Erwärmen auf 60°C wird abgekühlt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Es hinterbleibt das Reaktionsprodukt als kristalliner Rückstand (33 Teile) vom Fp.: 56-58°C.

In entsprechender Weise erhält man beispielsweise aus dem entsprechenden Benzanilid die folgende Verbindung:



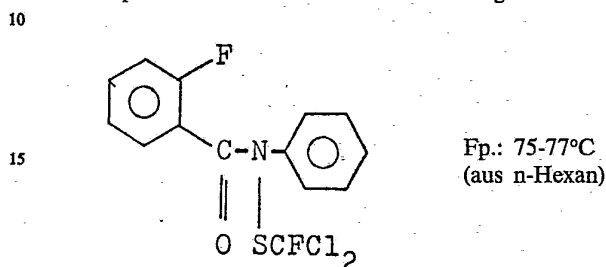
Vorschrift 4



N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäureanilid

55 Teile 2-Brombenzanilid werden in 150 Teilen Toluol gelöst und mit 51 Teilen N,N-Dimethylcyclohexylamin versetzt. Unter Eiskühlung werden zwischen 20 und 30°C langsam 51 Teile Fluordichlormethylsulfenylchlorid zugetropft. Man saugt ab, engt im Vakuum zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand (93 Teile) aus Petroläther um. Fp.: 80-83°C.

In entsprechender Weise erhält man beispielsweise aus dem entsprechenden Benzanilid die Verbindung



In der folgenden Tabelle sind beispielsweise einige der neuen N-(Fluordichlormethylthio)-benzoesäureanilide aufgeführt:

Wirkstoff Nr.	R ¹	R ²	Fp (°C)
1	CH ₃	H	56 - 58
2	CH ₃	3-i-C ₃ H ₇	53 - 55 (aus n-Pentan)
3	CH ₃	3-t-C ₄ H ₉	65 - 66 (aus n-Pentan)
4	CH ₃	3-O-i-C ₃ H ₇	45 - 48 (aus n-Pentan)
5	CH ₃	2-F	68 - 70 (aus n-Pentan)
6	CH ₃	3-F	46 - 48 (aus n-Pentan)
7	CH ₃	4-F	71 - 73 (aus n-Pentan)
8	F	H	61 - 63 (aus Cyclohexan)
9	F	3-F	73 - 75 (aus n-Hexan)
10	Cl	H	68 - 70 (aus Petroläther)
11	Cl	3-i-C ₃ H ₇	60 - 63 (aus n-Pentan)
12	Cl	3-t-C ₄ H ₉	63 - 65 (aus n-Pentan)
13	Cl	3-O-i-C ₃ H ₇	
14	Cl	2-F	90 - 91 (aus n-Hexan)
15	Cl	3-F	81 - 84 (aus n-Hexan)
16	Cl	4-F	89 - 91 (aus n-Hexan)
17	Br	H	80 - 83 (aus Petroläther)
18	Br	3-i-C ₃ H ₇	76 - 80 (aus n-Hexan)
19	Br	3-t-C ₄ H ₉	76 - 80 (aus n-Pentan)

Wirkstoff Nr.	R ¹	R ²	Fp (°C)
20	Br	3-O-i-C ₃ H ₇	
21	Br	2-F	90 - 91 (aus n-Hexan)
22	Br	3-F	88 - 91 (aus n-Hexan)
23	Br	4-F	64 - 66 (aus n-Hexan)
24	J	H	73 - 75 (aus Petroläther)
25	J	3-i-C ₃ H ₇	63 - 66 (aus n-Hexan)
26	J	3-t-C ₄ H ₉	79 - 83 (aus n-Pentan)
27	J	3-O-i-C ₃ H ₇	91 - 93 (aus n-Pentan)
28	J	2-F	77 - 79 (aus n-Hexan)
29	J	3-F	66 - 69 (aus n-Hexan)
30	J	4-F	74 - 75 (aus n-Hexan)
31	CF ₃	H	91 - 92 (aus n-Hexan)
32	CF ₃	3-i-C ₃ H ₇	
33	CF ₃	3-t-C ₄ H ₉	
34	CF ₃	3-O-i-C ₃ H ₇	
35	CF ₃	2-F	
36	CF ₃	3-F	
37	CF ₃	4-F	
38	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-methylanilid		
39	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-äthylanilid		
40	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-propylanilid		
41	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-butylanilid		
42	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-tert-pentylanilid		
43	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-methoxyanilid		
44	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-äthoxyanilid		
45	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-propoxyanilid		
46	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-butoxyanilid		
47	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-sek.-butoxyanilid		
48	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-n-pentyloxyanilid		
49	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-octyloxyanilid		
50	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-dodecyloxyanilid		
51	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-allyloxyanilid		
52	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-propargyloxyanilid		
53	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-benzyloxyanilid		
54	N-(Fluordichlormethylthio)-2-methylbenzoesäure-3'-2-chlorbenzyloxyanilid		
55	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-methylanilid		
56	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-äthylanilid		
57	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-tert-pentylanilid		
58	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-äthoxyanilid		
59	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-n-propoxyanilid		
60	N-(Fluordichlormethylthio)-2-chlorbenzoesäure-3'-allyloxyanilid		
61	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-methylanilid		
62	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-äthylanilid		
63	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-tert-pentylanilid		
64	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-methoxyanilid		
65	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-äthoxyanilid		
66	N-(Fluordichlormethylthio)-2-brombenzoesäure-3'-allyloxyanilid		
67	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-methylanilid		
68	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-äthylanilid		
69	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-tert-pentylanilid		
70	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-allylanilid		
71	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-isopropenylanilid		
72	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-methoxyanilid		
73	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-äthoxyanilid		
74	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-n-propoxyanilid		
75	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-n-butoxyanilid		
76	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-isobutoxyanilid		
77	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-sek.-butoxyanilid		
78	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-n-pentyloxyanilid		
79	N-(Fluordichlormethylthio)-2-jodbenzoesäure-3'-n-hexyloxyanilid		

In den folgenden Beispielen wurden als Vergleichssubstanzen gemäss DT-OS 1 642 224 Verbindungen der folgenden Formel verwendet:

Wirkstoff Nr.	R ¹
80	CH ₃
81	Cl
82	Br
83	J

Beispiel 1
Aspergillus niger

Die Wirkstoffe werden einer für das Wachstum des Pilzes *Aspergillus niger* optimal geeigneten Nährlösung in Mengen von 100, 50, 25 und 10 Gewichtsteilen pro Million Teile Nährlösung zugesetzt. Es werden jeweils 20 ml der so behandelten Nährlösung in 100 ml Glaskolben mit 0,3 mg *Aspergillus*-Pilzsporen beimpft. Die Kolben werden 120 Stunden lang bei 36°C erwärmt und anschliessend das Ausmass der Pilzentwicklung, das bevorzugt auf der Nährlösungsoberfläche erfolgt, beurteilt.

0 = kein Pilzwachstum, abgestuft bis 5 = ungehemmtes Pilzwachstum (Pilzdecke auf der Nährlösungsoberfläche geschlossen).

Wirkstoff	Wirkstoffmenge in der Nährlösung ... Teile pro Million Teile Nährlösung			
	100	50	25	10
1	0	0	0	0
2	0	1	1	2
10	0	0	0	0
17	0	1	1	2
24	0	0	0	2
80	4	5	5	5
81	4	5	5	5
82	3	4	5	5
83	3	4	5	5
unbehandelt (Kontrolle)	5	5	5	5

Beispiel 2

Plasmopara viticola an Reben

Blätter von Topfreben der Sorte Müller-Thurgau werden mit wässrigen Dispersionen, die 80% (Gewichtsprozent) des zu prüfenden Wirkstoffs und 20% Natriumligninsulfonat in der Trockensubstanz enthalten, besprüht. Es werden 0,1%iger Spritzbrühen (bezogen auf die Trockensubstanz) verwendet. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* infiziert. Die Pflanzen kommen dann zuerst für 16 Stunden in eine wasserdampfgesättigte (feuchte) Kammer bei 20°C und anschliessend 8 Tage in ein Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung und Verstärkung des Sporangienträgersbruchs abermals während 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Auszählung der Sporenlager auf den Blattunterseiten. Als Vergleich dienen unbehandelte infizierte Kontrollpflanzen.

Wirkstoff		% befallene Blätter nach Spritzung mit 0,1%iger Spritzbrühe
5	1	0
	2	0
	10	0
10	17	0
	24	0
	80	4
	81	4
15	82	4
	83	4
unbehandelt (Kontrolle)		5

20 0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall.

Beispiel 3

Botrytis cinerea an Paprika

Paprikasämlinge der Sorte «Neusiedler Ideal Elite» wurden, nachdem sich 4-5 Blätter gut entwickelt haben, mit 0,1%igen (Gew.-%) wässrigen Spritzbrühen, die 80% Wirkstoff und 20% Natriumligninsulfonat in der Trockensubstanz enthalten, tropfnass gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes *Botrytis cinerea* besprüht und bei 22-24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt, um optimale Bedingungen für die Pilzentwicklung zu erhalten. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass die entstandenen Blattnekrosen an den überwiegenden Teil der Blätter bedecken.

Wirkstoff		Blattnekrosen nach Spritzung mit 0,1%iger Spritzbrühe
40	1	1
	2	1
45	10	1
	17	0
50	24	0
	6	1
	11	0
55	12	0
	15	1
	18	1
60	19	1
	80	4
	81	3
65	unbehandelt (Kontrolle)	5

0 = keine Nekrosen, abgestuft bis 5 = $\frac{2}{3}$ der Blattfläche mit Nekrosen bedeckt.

Beispiel 4*Puccinia coronata an Hafer*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Haferpflanzen werden mit Sporen des Haferkronenrostes (*Puccinia coronata*) künstlich infiziert und 48 Stunden lang bei 20-25°C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wässrigen Spritzbrühen, die in dem Wasser gelöst oder emulgiert eine Mischung aus 80% des zu prüfenden Wirkstoffes und 20% Natriumligninsulfonat enthalten, besprüht und im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und bei 75-80% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmass der Rostpilzentwicklung beurteilt.

Wirkstoff	Ausmass des Befalls auf den Blättern nach Spritzung mit ... %iger Wirkstoffbrühe		
	0,1	0,05	0,025
2	0	1	2
10	0	0	2
17	0	0	2
24	0	0	2
15	0	1	2
25	0	1	1
80	1	2	3
81	1	2	4
82	0	1	3
unbehandelt (Kontrolle)	5	5	5

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall.

Beispiel 5*Puccinia hordei an Gerste*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenpflanzen werden mit Sporen des Gerstenzwergrostes (*Puccinia hordei*) künstlich infiziert und 48 Stunden lang bei 20-25°C in einer wasserdampfgesättigten Kammer aufgestellt. Danach werden die Pflanzen mit wässrigen Spritzbrühen, die in dem Wasser gelöst oder emulgiert eine Mischung aus 80% des zu prüfenden Wirkstoffes und 20% Natriumligninsulfonat enthalten, besprüht und im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und bei 75-80% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmass der Rostpilzentwicklung beurteilt.

Wirkstoff	Ausmass des Befalls auf den Blättern nach Spritzung mit ... %iger Wirkstoffbrühe		
	0,1	0,05	0,025
1	0	1	3
2	0	0	0
17	0	1	0
24	0	0	1
3	0	0	0
4	0	0	0
5	0	2	3
11	0	0	2
12	0	0	0
15	0	1	1
18	0	0	0
19	0	0	0
22	0	0	0
25	0	0	0
28	0	0	1
30	0	1	1
unbehandelt (Kontrolle)	5	5	5

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall.

Beispiel 6

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinerer Tropfen geeignet ist.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Verbindung 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 8

20 Gewichtsteile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 9

20 Gewichtsteile der Verbindung 16 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65

Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingiessen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 10

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 22 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 11

3 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 12

30 Gewichtsteile der Verbindung 2 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufarbeitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

Beispiel 13

40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 10 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

Beispiel 14

20 Teile des Wirkstoffs 16 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykoläther, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.