

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 103/78
A 01 N 37/40

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(11)

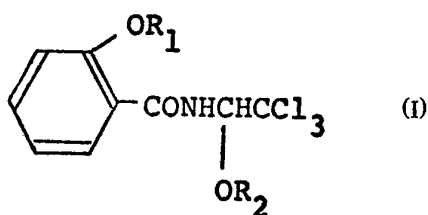
(12) PATENTSCHRIFT A5

636 600

(21) Gesuchsnummer:	9174/78	(73) Inhaber:	Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Tokyo (JP)
(22) Anmeldungsdatum:	31.08.1978		
(30) Priorität(en):	01.09.1977 JP 52-104226	(72) Erfinder:	Taizo Nakagawa, Ageo-shi/Saitama-ken (JP) Kaoru Ohmori, Okegawa-shi/Saitama-ken (JP) Seiji Michizuki, Ageo-shi/Saitama-ken (JP) Eiichi Tanaka, Ageo-shi/Saitama-ken (JP) Osamu Yamada, Ageo-shi/Saitama-ken (JP)
(24) Patent erteilt:	15.06.1983		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.06.1983	(74) Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

(54) 2-Hydroxybenzamidderivate und Verwendung derselben als Fungizide.

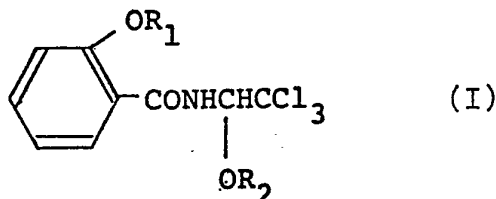
(57) Verbindungen der Formel:



worin R₁ Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet und R₂ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet, sind brauchbar als Fungizide, insbesondere gegen Kohlhernie von Kreuzblütlern. Die Verbindungen können hergestellt werden, indem man eine entsprechende Verbindung, worin R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, mit einer Verbindung der Formel R₂OH veräthert, um eine Verbindung der Formel I herzustellen, worin R₁ Wasserstoff bedeutet, die man dann gewünschtenfalls zu einer Verbindung der Formel I verestern kann, worin R₁ Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel:



worin R_1 Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 4 oder 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet.

3. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff oder Acetyl bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet.

4. Verbindung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet und R_2 Phenyl bedeutet.

5. Verbindung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 Wasserstoff bedeutet und R_2 Methyl bedeutet.

6. Fungizides Mittel für die Landwirtschaft, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 bis 95 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1 und 99,5 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe enthält.

7. Fungizides Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als Verbindung der Formel I eine Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 enthält.

8. Verfahren zur Verhinderung oder Heilung von durch die Erde übertragenen Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Erde, die die Pilze enthält, mit einer wirksamen Menge einer Verbindung nach Anspruch 1 behandelt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel I eine Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Erde übertragene Pflanzenkrankheit Kohlhernie und der Pilz *Plasmodiophora brassicae* ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verbindung der Formel I eine Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 verwendet.

Bisher war die Verhinderung von durch die Erde übertragenen Pflanzenkrankheiten sehr schwierig, und es bestand der besondere Wunsch nach der Entwicklung eines guten Fungizides. Beispielsweise haben die Schäden an Kreuzblütlern, die von Kohlhernie befallen wurden, von Jahr zu Jahr zugenommen.

Kohlhernie ist eine sehr ernste Krankheit, wenn empfindliche Varietäten von beliebigen Kreuzblütlern, wie Blumenkohl, Senf, Rettich, Kohl, Raps und Rüben, in versuchten Feldern gezüchtet werden, und die dadurch verursachten Verluste sind manchmal sehr schwer. Wenn Felder einmal mit dem Kohlherniepathogen verseucht sind, bleiben sie während unbeschränkter Zeit verseucht und werden

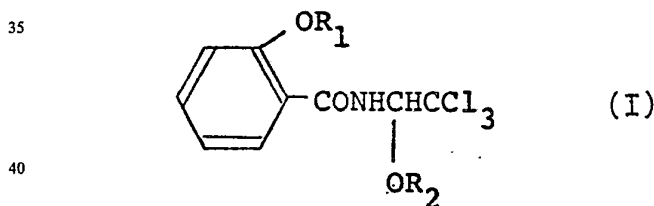
praktisch für immer oder bis zur Anwendung von teuren Methoden und Materialien zur Sterilisierung der Erde für die Züchtung von Kreuzblütlern ungeeignet.

Verschiedene Vorbeugungsmassnahmen gegen die durch die Erde übertragenen Pflanzenkrankheiten mit Hilfe von Fungiziden werden zur Zeit ausprobiert; jedoch werden mit herkömmlichen Wirkstoffen keine befriedigenden Ergebnisse erhalten, weshalb diese für die praktische Anwendung nicht günstig sind. Somit ist zur Zeit kein befriedigendes Bodenfungizid im Handel erhältlich, weil manche Fungizide den Nachteil haben, dass mit ihnen keine genügende Vorbeugungswirkung erzielt wird, wenn nicht eine hohe Konzentration des Fungizides angewandt wird, was dazu führt, dass das Fungizid dazu neigt, in dem Pflanzenkörper und/oder in der Erde zurückzubleiben, während andere Fungizide eine hohe Toxizität für Menschen und/oder Tiere haben, wieder andere dazu neigen, phytotoxische Wirkungen hervorzurufen, und noch andere einen Geruch mit Reizwirkung oder einen unangenehmen Geruch haben.

Beispielsweise werden Umweltverunreinigungsprobleme verursacht, weil Quecksilberverbindungen eine hohe Toxizität haben und Chlorpikrin toxisch ist und einen Geruch mit Reizwirkung hat.

Es wurden nun Untersuchungen unternommen, um ein Bodenfungizid zu entwickeln, das frei von den oben erwähnten Mängeln ist; dabei wurde gefunden, dass die Verbindungen der weiter unten angegebenen Formel I eine hohe Vorbeugungswirkung gegen durch die Erde übertragene Pflanzenkrankheiten haben und insbesondere selbst bei niedrigen Konzentrationen eine ausgeprägte Wirkung gegen Kohlhernie der Kreuzblütler zeigen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue 2-Hydroxybenzamidderivate der Formel:



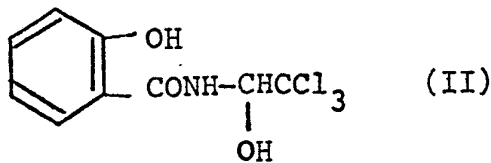
worin R_1 Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein fungizides Mittel, das 0,5 bis 95 Gew.-% der neuen 2-Hydroxybenzamidderivate der Formel I sowie 99,5 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe enthält, und auf ein Verfahren zur Verhinderung oder Heilung von durch die Erde übertragenen Pflanzenkrankheiten, die durch Pilze verursacht werden, durch Behandlung der Erde, die die Pilze enthält, mit einer wirksamen Menge der neuen 2-Hydroxybenzamidderivate der Formel I.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I haben eine extrem niedrige Toxizität für Menschen und Tiere, schädigen die Pflanzen nicht, haben weder einen Geruch mit Reizwirkung noch einen unangenehmen Geruch, sind wirksam zur Bekämpfung von durch die Erde übertragenen Pflanzenkrankheiten, insbesondere Kohlhernie, selbst wenn sie in kleinen Mengen verwendet werden und somit keine Umweltverunreinigungsprobleme verursachen, und können als ideale Bodenfungizide verwendet werden.

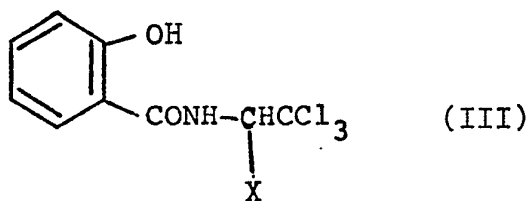
Bevorzugt werden diejenigen Verbindungen der Formel I, worin R_1 Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 4 oder 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet, insbesondere diejenigen, worin R_1 Wasserstoff oder Acetyl bedeutet und R_2 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

oder Phenyl bedeutet, und ganz besonders diejenigen, worin R_1 Acetyl bedeutet und R_2 Methyl oder Äthyl oder Phenyl bedeutet.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können nach folgenden Verfahren hergestellt werden: Eine Verbindung der Formel:



wird mit einem Halogenierungsmittel zu einer Verbindung der Formel:



worin X Halogen bedeutet, umgesetzt und diese mit einer Verbindung der Formel:



zu einer Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff bedeutet, umgesetzt. Diese Verbindungen können auch durch direkte Umsetzung von Verbindungen der obigen Formel II mit einem Überschuss einer Verbindung der Formel IV erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel I, worin R_1 Alkylcarbonyl, dessen Alkylrest 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, bedeutet, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff bedeutet, mit einem Säurehalogenid oder dem Säureanhydrid einer Carbonsäure der Formel:



worin R_3 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, in Gegenwart einer Base hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel II sind in Chemical Abstracts, Bd. 34, 7882 bis 7889 beschrieben und können durch Umsetzung von Salicylamid mit Chloral nach dem in Beilstein E-II, 10, 57 erwähnten Verfahren hergestellt werden.

Als Halogenierungsmittel für die Verbindungen der Formel II können z.B. Thionylchlorid oder Phosphorhalogenide verwendet werden, wobei Thionylchlorid besonders bevor-

zugt wird. Die Umsetzung der Verbindung der Formel II mit dem Halogenierungsmittel kann in einem inerten Lösungsmittel bei 0 bis 150 °C 30 Minuten bis mehrere Stunden lang ausgeführt werden. Beispiele von inerten Lösungsmitteln sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die in beliebigem Ausmass halogeniert sein können, wie Benzol, Toluol, Xylol, Benzin, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol, Äther, wie Diäthyläther, Dibutyläther oder Dioxan, und Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, sowie andere Lösungsmittel.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einer Verbindung der Formel IV kann in einem der genannten inerten Lösungsmittel, erforderlichenfalls in Gegenwart einer Base, bei 0 bis 150 °C mehrere Stunden lang ausgeführt werden. Zu den Verbindungen der Formel IV gehören verzweigte oder unverzweigte aliphatische Alkohole, z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol und Octadecanol, oder Phenol. Als Basen kann man Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallalkoholate, z.B. Natriumcarbonat, Natriummethylat, Natriumäthylat, Kaliumcarbonat, Kaliummethylat und Kaliumäthylat, sowie aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, z.B. Triäthylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin, verwenden.

Wenn man einen Überschuss einer Verbindung der Formel IV mehrere bis 20 Stunden lang bei 60 bis 150 °C direkt mit einer Verbindung der Formel II umsetzt, erhält man eine Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff bedeutet. Dabei wird es bevorzugt, einen geeigneten Katalysator, wie Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, zuzusetzen, um die Reaktion zu beschleunigen.

Als Säurehalogenid einer Carbonsäure der Formel V kann z.B. Acetylchlorid oder Propionylchlorid verwendet werden. Die Umsetzung einer Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff bedeutet, mit einem derartigen Säurechlorid kann in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei einer Temperatur von 0 bis 100 °C 30 Minuten bis mehrere Stunden lang ausgeführt werden, wobei man eine Verbindung der Formel I erhält, worin R_1 Alkylcarbonyl bedeutet. Als inerte Lösungsmittel kann man ausser den oben genannten Beispielen Ketone, z.B. Aceton, Methyläthylketon oder Methylisopropylketon, Ester, z.B. Methylacetat oder Äthylacetat, und Pyridin verwenden.

Die Umsetzung des Säureanhydrides einer Carbonsäure der Formel V mit einer Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff bedeutet, wird vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Triäthylamin, Pyridin oder Schwefelsäure, bei 60 bis 120 °C ausgeführt und kann in mehreren Stunden beendet werden.

Typische erfindungsgemässe Verbindungen, die nach den obigen Verfahren hergestellt werden können, sind in Tabelle I wiedergegeben.

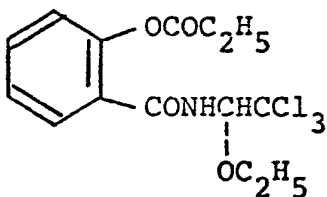
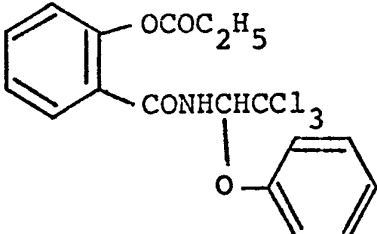
Tabelle I

Verbindung	Formel	Smp. oder Brechungsindex
1		Smp. 115–117 °C
2		Smp. 123–124 °C

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Formel	Smp. oder Brechungsindex
3	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(O)ccc1C(=O)OCC</chem>	Smp. 121–121,5 °C
4	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(O)ccc1C(=O)OC(C)C</chem>	Smp. 121–121,5 °C
5	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(O)ccc1C(=O)OCC</chem>	Smp. 73–74 °C
6	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(O)ccc1C(=O)OCCCCC</chem>	n_D^{25} 1,5270
7	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(O)ccc1C(=O)OCC1=CC=CC=C1</chem>	Smp. 143–145 °C
8	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(OC(=O)C)ccc1C(=O)OC</chem>	Smp. 145–146 °C
9	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(OC(=O)C)ccc1C(=O)OCC</chem>	Smp. 93,5–94 °C
10	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(OC(=O)C)ccc1C(=O)OCC</chem>	Smp. 76–77 °C
11	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(OC(=O)C)ccc1C(=O)OCCCCC</chem>	n_D^{25} 1,5085
12	<chem>CC(C)(C)C(=O)Nc1cc(OC(=O)C)ccc1C(=O)OCC1=CC=CC=C1</chem>	Smp. 156–157 °C

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	Formel	Smp. oder Brechungsindex
13		Smp. 56–57 °C
14		Smp. 133–134 °C

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen.

Beispiel 1

N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid (Verbindung Nr. 1)

2.500 ml Benzol wurden zu 1,423 g N-(1'-Hydroxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid gegeben, worauf 833 g Thionylchlorid zugesetzt wurden und das Gemisch 4 Stunden lang bei 70 bis 80 °C zum Rückfluss erhitzt wurde. Dabei wurde N-(1',2',2',2'-Tetrachloräthyl)-2-hydroxybenzamid in Form von weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 113 bis 113,5 °C erhalten.

Analyse für $C_9H_7Cl_4NO_2$:

Gef.: C 35,74 H 2,12 N 4,70

Ber.: C 35,68 H 2,33 N 4,62

Das resultierende Reaktionsgemisch wurde ohne Abtrennung der Kristalle auf eine Temperatur unter 30 °C abgekühlt, mit 1,250 g Methanol vermischt und 2 Stunden lang bei 55 bis 60 °C zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Wasser gegossen, abfiltriert und getrocknet, wobei 1,380 g (Ausbeute 92,4%) weisse Kristalle von N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid vom Schmelzpunkt 117 bis 118 °C erhalten wurden.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 40,23% H = 3,38% N = 4,69%

Gef.: C = 40,41% H = 3,38% N = 4,73%

Die Verbindungen Nr. 2 bis Nr. 7 wurden nach ähnlichen Verfahren hergestellt.

Beispiel 2

N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-acetoxybenzamid (Verbindung Nr. 8)

2,5 g N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid wurden mit 20 g Pyridin versetzt und bei einer Temperatur unter -10 °C gehalten. 1,5 g Acetylchlorid wurden zugetropft, worauf man das Gemisch etwa 30 Minuten lang bei Raumtemperatur stehen liess und dann in Wasser goss. Dabei wurden Kristalle gebildet, die unter Verwendung von Methanol umkristallisiert wurden und 2,2 g weisse Kristalle von N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-acetoxybenzamid vom Schmelzpunkt 145 bis 146 °C ergaben.

Elementaranalyse:

Ber.: C = 42,32% H = 3,55% N = 4,11%

Gef.: C = 42,66% H = 3,52% N = 4,31%

Die Verbindungen Nr. 9 bis Nr. 14 wurden nach ähnlichen Verfahren hergestellt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können manchmal allein als Bodenfungizide verwendet werden, gewöhnlich aber in Form verschiedener Formulierungen mit Trägern oder anderen Hilfsstoffen, wie Emulsionen, Spritzpulver, Stäubemittel, Granulate und Mikrogranulate je nach den Anforderungen des speziellen Verwendungszweckes. In diesem Falle beträgt der Gehalt an Verbindungen der Formel I als Wirkstoffkomponente in herkömmlichen Formulierungen 0,5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%. Der Gehalt an Hilfsstoffen in den Formulierungen beträgt somit 99,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 98 bis 30 Gew.-%.

Es können sowohl feste als auch flüssige Träger verwendet werden. Beispiele von festen Trägern sind Ton, Kaolin, Talkum, Diatomeenerde, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Beispiele von flüssigen Trägern sind Benzol, Alkohole, Aceton, Xylol, Methylnaphthalin, Cyclohexan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, tierische oder pflanzliche Öle, aliphatische Säuren, aliphatische Ester und oberflächenaktive Mittel. Auch andere Hilfsstoffe als Träger, die gewöhnlich in landwirtschaftlichen Chemikalien verwendet werden, wie Spreitungsmittel, Emulgatoren, Netzmittel, Dispergiermittel und Fixierungsmittel, können beigemischt werden, um die Wirkung zu verbessern. Die Verbindungen der Formel I können auch im Gemisch mit anderen Herbiziden, Insektiziden, Akariziden, landwirtschaftlichen und gartenbaulichen Fungiziden, Bodenfungiziden, Bodenstabilisatoren oder Düngemitteln verwendet werden.

Die folgenden Formulierungsbeispiele, worin Teile Gew.-Teile bedeuten, erläutern die erfindungsgemässen Mittel. Selbstverständlich können aber die Art der Additive und die Mischungsverhältnisse abgeändert werden.

Formulierungsbeispiel 1 Stäubemittel

10 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 1, nämlich N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid, und 41 Teile Talkum sowie 49 Teile Ton wurden gemischt und pulverisiert, um ein Stäubemittel zu erhalten.

Formulierungsbeispiel 2 Spritzpulver

80 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 8, nämlich N-(1'-Methoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-acetoxybenzamid, 15 Teile Kaolin, 3 Teile eines höheren Natriumalkyl-

sulfates und 2 Teile eines Natriumpolyacrylates wurden gemischt und pulverisiert, um ein Spritzpulver herzustellen.

Formulierungsbeispiel 3

Granulat

3 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 3, nämlich N-(1'-n-Propyloxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid, 35 Teile Diatomeenerde, 23 Teile Bentonit, 37 Teile Talkum und 2 Teile eines Zusatzes, der verhindert, das sich Granulate oder Mikrogranulate im Boden zu Krümeln verkitten, wurden gemischt. Darauf wurden 18 Teile Wasser zugesetzt, um das Gemisch homogen zu befeuchten. Das Gemisch wurde dann durch einen Spritzgiesser extrudiert, um ein Granulat herzustellen, das getrocknet und zerkleinert wurde. Danach wurde es mit Hilfe eines Granulators wieder zu einem Granulat mit einer Partikelgrösse von 0,6 bis 1 mm granuliert.

Formulierungsbeispiel 4

Mikrogranulat

5 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 13, nämlich N-(1'-Äthoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-propionylbenzamid, wurden homogen mit 6 Teilen Bentonit und 9 Teilen Ton gemischt, um ein konzentriertes Pulvergemisch herzustellen. Getrennt wurden 80 Teile eines nicht adsorptionsfähigen, groben Mineralpulvers mit einer Teilchengrösse von 105 bis 74 µm in eine geeignete Mischmaschine gegeben. Während die Maschine rotierte, wurden 20 Teile Wasser hineingegeben, um sie zu befeuchten, worauf das oben erwähnte konzentrierte Pulvergemisch zugesetzt wurde, um es zu überziehen. Durch Trocknen erhielt man ein Mikrogranulat.

Formulierungsbeispiel 5

Emulsion

20 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 7, nämlich N-(1'-Phenoxy-2',2',2'-trichloräthyl)-2-hydroxybenzamid, wurden in 63 Teilen Xylol gelöst. Darauf wurden 17 Teile eines Gemisches aus einem Alkylphenol-Äthylenoxyd-Kondensat und einem Calciumalkylbenzolsulfonat (8:2) eingemischt und gelöst, um eine Emulsion herzustellen. Diese Emulsion kann nach Verdünnen mit Wasser verwendet werden.

Obgleich die erfindungsgemässen Verbindungen sogar für sich für die Bodenbehandlung verwendet werden können, werden sie gewöhnlich in der oben beschriebenen Weise formuliert und für die Bodenbehandlung verwendet.

Die für die Bodenbehandlung verwendete Menge der erfindungsgemässen Verbindungen hängt von der Art der Verbindungen, dem Anwendungsverfahren und der Formulierung ab und lässt sich nur schwer allgemein festlegen. Gewöhnlich werden aber, wenn der gesamte Boden behandelt wird, 1 bis 8 kg/10 a, vorzugsweise 2 bis 8 kg/10 a, wenn die Furchen behandelt werden, 0,5 bis 6 kg/10 a, vorzugsweise 1 bis 5 kg/10 a, und wenn die Pflanzlöcher behandelt werden, 0,1 bis 2 g/Pflanze, vorzugsweise 0,3 bis 0,7 g/Pflanze, verwendet.

Die vorteilhaften Wirkungen der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Testbeispiele erläutert.

Testbeispiel 1

Bekämpfung von Kohlhernie bei Chinakohl

Töpfe von 15 cm Durchmesser wurden mit Erde gefüllt, die mit den die genannte Krankheit hervorrufenden pa-

6

thogenen Pilzen (*Plasmodiophora brassicae*) infiziert war, und gut mit einem nach Formulierungsbeispiel 1 hergestellten 10%igen Stäubemittel in einer Menge von 2 g je Topf vermischt. Danach wurden Samen von Chinakohl (Varietät Taibyo 60-nichi) in einer Menge von 15 Samen pro Topf ausgesät. Die Töpfe wurden im Feld eingegraben, damit die Pflanzen von den Pathogenen angegriffen wurden.

Ein Stäubemittel, das 20% PCNB (Wirkstoffkomponente Pentachlornitrobenzol) enthielt, wurde als Vergleich verwendet und auf gleiche Weise getestet.

Vier Wochen nach der Aussaat wurden die Chinakohlpflanzen herausgenommen und der Befall durch die pathogenen Pilze beobachtet. Der Prozentsatz an gesunden Sämlingen wurde berechnet, indem man die Anzahl der gesunden Pflanzen in jedem Topf durch die Anzahl der beobachteten Pflanzen in jedem Topf dividierte und das Ergebnis mit 100 multiplizierte. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

Verbindung Nr.	Menge der Wirkstoffkomponente pro Topf (g)	Gesunde Sämlinge (%)	Phytotoxizität
Erfindungsgemäss:			
1	0,2	93	keine
2	0,2	90	keine
3	0,2	85	keine
4	0,2	87	keine
5	0,2	83	keine
7	0,2	98	keine
8	0,2	90	keine
12	0,2	95	keine
14	0,2	93	keine
Vergleich:			
20% PCNB enthaltendes Stäubemittel	0,4	78	keine
Unbehandelt	—	7	—

Testbeispiel 2

Bekämpfung von Kohlhernie des Kohls

In einem Testfeld, das mit den diese Krankheit verursachenden pathogenen Pilzen (*Plasmodiophora brassicae*) infiziert war, wurden Mikrogranulate, die 5% einer erfindungsgemässen Verbindung enthielten, in einer Menge von 40 kg/10 a in die Furchen aufgebracht, worauf man Kohlpflanzen (Varietät Kinsyu) im 5blättrigen Stadium pflanzte. Die Fläche einer Parzelle betrug 4,8 m².

Ein Stäubemittel, das 20% PCNB (Wirkstoffkomponente Pentachlornitrobenzol) enthielt, wurde als Vergleich verwendet und in der gleichen Weise getestet.

Zwei Monate nach dem Pflanzen wurden die Kohlpflanzen herausgenommen, worauf der Grad des Befalls durch die pathogenen Pilze beobachtet wurde. Der Prozentsatz der erkrankten Pflanzen und der Erkrankungsindex wurden berechnet.

$$\text{Erkrankungsindex} = \frac{(8 \times A) + (6 \times B) + (4 \times C) + (2 \times D) + (1 \times E)}{8 \times (A + B + C + D + E + F)} \times 100$$

worin A die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen das Wachsen der Kohlhernie an den Hauptwurzeln und Nebenwurzeln bemerkenswert ist, wobei deren Zerfall beginnt, B die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen ein Teil der Hauptwurzel durch die Kohlhernie-Infektion geschwollen ist und die Nebenwurzeln bemerkenswert geschwollen sind, C die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen die Nebenwurzeln durch die Kohlhernie-Infektion bemerkenswert geschwollen sind, D die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen die Nebenwurzeln durch die Kohlhernie-Infektion geschwollen sind, E die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen die Nebenwurzeln durch die Kohlhernie-Infektion geringfügig geschwollen sind, und F die Anzahl der gesunden Pflanzen bedeutet.

Die Testresultate sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III

Verbindung	Wirkstoffmenge pro 10 a (kg)	Erkrankte Pflanzen (%)	Erkrankungsindex	Phytotoxizität
Erfindungsgemäss:				
Nr. 1	2	65,4	36,7	keine
Nr. 7	2	30,5	21,3	keine

$$\text{Erkrankungsindex} = \frac{(A \times 4) + (B \times 3) + (C \times 2) + (D \times 1)}{4 \times (A + B + C + D + E)} = 100$$

worin A die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen ein bemerkenswertes Wachstum von Hernien beobachtet wird, B die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen Hernien am oberen Teil der Hauptwurzeln gebildet werden, C die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen Hernien am unteren Teil der Hauptwurzeln gebildet werden, D die Anzahl der Pflanzen bedeutet, bei denen Hernien an den Seitenwurzeln gebildet werden, und E die Anzahl der gesunden Pflanzen bedeutet.

Die Testergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Verbindung	Wirkstoffmenge pro Liter infizierte Erde (g)	Erkrankte Sämlinge (%)	Erkrankungsindex	Phytotoxizität
Erfindungsgemäss:				
Nr. 7	0,1	3	3	keine
	0,2	0	0	keine
Vergleich:	0,2	25	21	keine
20% enthaltendes Stäubemittel	0,4	7	4	keine
Unbehandelt	–	55	38	–

Testbeispiel 4

Bekämpfung von Kohlhernie der kleinen Rüben
Töpfe von 15 cm Durchmesser wurden mit Erde gefüllt, die mit den diese Erkrankung verursachenden pathogenen

Verbindung	Wirkstoffmenge pro 10 a (kg)	Erkrankte Pflanzen (%)	Erkrankungsindex	Phytotoxizität
Vergleich:				
20% PCNB enthaltendes Stäubemittel	5	87,5	61,9	keine
Unbehandelt	–	100,0	87,6	–

Testbeispiel 3

Bekämpfung von Kohlhernie des Chinakohls
(Test auf Restwirkung)

Töpfe von 15 cm Durchmesser wurden mit Erde gefüllt, die mit den diese Erkrankung verursachenden pathogenen Pilzen (*Plasmodiophora brassicae*) infiziert war. Stäubemittel, die 10% einer erfindungsgemässen Verbindung enthielten und nach dem Verfahren von Formulierungsbeispiel 1 hergestellt waren, wurden in einer Menge von 1 oder 2 g pro Liter infizierte Erde zugesetzt. Nach gutem Mischen wurden die Töpfe in der Erde in einem Gewächshaus vergraben. 40 Tage nach dieser Behandlung mit den Testverbindungen wurden Samen von Chinakohl (Varietät Taibyo 60-nichi) in einer Menge von 20 Samen pro Topf ausgesät.

Ein 20% PCNB enthaltendes Stäubemittel wurde als Vergleich verwendet und in gleicher Weise getestet. 31 Tage nach der Aussaat wurden die Chinakohlpflanzen herausgenommen und untersucht, um den Prozentsatz an erkrankten Sämlingen und den Erkrankungsindex zu berechnen. Der Erkrankungsindex ist durch die folgende Gleichung gegeben:

Pilzen (*Plasmodiophora brassicae*) infiziert war. Stäubemittel, die 10% einer erfindungsgemässen Verbindung enthielten und nach dem Verfahren von Formulierungsbeispiel 1 hergestellt waren, wurden in einer Menge von 1 oder 2 g pro Topf zugesetzt. Nach gutem Mischen wurden die Samen von kleinen Rüben in einer Menge von 20 Samen pro Topf ausgesät, worauf die Töpfe in die Erde in einem Gewächshaus vergraben wurden.

Ein 20% PCNB enthaltendes Stäubemittel wurde als Vergleich verwendet und in gleicher Weise getestet.

Am 49. Tag nach der Aussaat wurden die kleinen Rüben herausgenommen und untersucht, um die Anzahl der erkrankten Sämlinge und den Erkrankungsindex festzustellen. Die Testresultate sind in Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V

Verbindung	Wirkstoffmenge pro Liter infizierte Erde (g)	Erkrankte Sämlinge (%)	Erkrankungsindex	Phytotoxizität
Erfindungsgemäss:				
Nr. 7	0,1	8	4	keine
	0,2	2	1	keine
Vergleich:	0,2	89	70	keine
20% PCNB enthaltendes Stäubemittel	0,4	79	55	keine
Unbehandelt	–	89	70	–

Testbeispiel 5

Bekämpfung des Wurzelbrandes der Gurkenkeimpflanzen

Töpfe mit 12 cm Durchmesser wurden mit Felderde gefüllt, die durch Zugabe von 3 g einer Erde infiziert war, die mit *Rhizoctonia solani* geimpft worden war.

Nach der Aufbringung der pathogenen Pilze wurden Gurkensamen (Varietät Ohyashima) in einer Menge von 10 Samen pro Topf ausgesät. Danach wurden die Töpfe in Mengen von je 50 ml pro Topf mit verdünnten Suspensionen von 80%igen Spritzpulvern, die erfindungsgemässe Verbindungen enthielten und nach dem Verfahren von Formulierungsbeispiel 2 hergestellt waren, getränkt. Der Angriff durch die Erkrankung erfolgte in einem Gewächshaus.

Ein Spritzpulver, das 50% PCNB (Wirkstoffkomponente Pentachlornitrobenzol) enthielt, wurde als Vergleich verwendet und in der gleichen Weise getestet.

10 Tage nach der Aussaat wurden die Gurkensämlinge ausgegraben und der Prozentsatz der gesunden Sämlinge berechnet, indem man die Anzahl der gesunden Sämlinge in jedem Topf durch die Anzahl der gekeimten Sämlinge in den unbehandelten und nicht mit Pilzen infizierten Töpfen dividierte und das Ergebnis mit 100 multiplizierte.

Die Testergebnisse sind in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI

Verbindung	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Gesunde Sämlinge (%)	Phytotoxizität
Erfindungsgemäss:			
1	1.000	100	keine
2	1.000	100	keine
3	1.000	100	keine
4	1.000	100	keine
5	1.000	95	keine
6	1.000	85	keine
8	1.000	100	keine
9	1.000	100	keine
10	1.000	95	keine
11	1.000	85	keine
12	1.000	85	keine

Tabelle VI (Fortsetzung)

Verbindung	Wirkstoffkonzentration (ppm)	Gesunde Sämlinge (%)	Phytotoxizität
Vergleich: 50% PCNB enthaltendes Spritzpulver	1.000	95	keine
Mit Pilzen infiziert, unbehandelt	—	0	—
Nicht mit Pilzen infiziert, unbehandelt	—	100	—

Testbeispiel 6

Test auf die Schädigung von Kreuzblütlern durch das Fungizid

Ein Stäubemittel, das 10% einer erfindungsgemässen Verbindung enthielt und nach dem Verfahren von Formulierungsbeispiel 1 hergestellt war, wurde in einer Menge von 40 kg bzw. 60 kg bzw. 100 kg pro 10 a auf ein Feld aufgebracht, worauf die Samen von kleinen Rüben (Varietät Someya-kanamachi), Chinakohl (Varietät Taibyō 60-nichi) und Rutabaga (Varietät mazestic-No. 1) ausgesät wurden. 34 Tage nach der Aussaat wurde die Phytotoxizität durch äussere visuelle Beobachtung hinsichtlich der Pflanzengrösse und anderer Faktoren untersucht. Die Testergebnisse sind in Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII

Verbindung	Wirkstoffmenge	Phytotoxizität		
		kleine Rüben	Chinakohl	Rutabaga
Nr. 7	4 kg/10 a	keine	keine	keine
	6 kg/10 a	keine	keine	keine
	8 kg/10 a	keine	keine	keine
	10 kg/10 a	keine	keine	keine