

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 458 A5**

5(51) C 07 D 241/26
 A 01 N 43/60
 A 01 N 37/34
 A 01 N 33/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

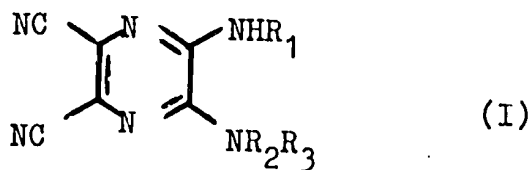
(21)	AP C 07 D / 320 013 8	(22)	21.09.78	(44)	12.09.90
(31)	236210/1987	(32)	22.09.87	(33)	JP

(71) siehe (73)
 (72) Kawada, Hiroshi; Yamaguchi, Katsuya; Tanaka, Kenichi; Endo, Yumi, JP
 (73) Hodoçaya Chemical Co., Ltd., Tokyo, JP
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Dicyanopyrazin-Verbindungen

(55) Verfahren; Herstellung; Dicyanopyrazin-Verbindungen;
 Fungizide; Gartenbau; Landwirtschaft

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Dicyanopyrazinverbindung der Formel (I), wobei R₁, R₂ und R₃ jeweils für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, substituiertes Aralkyl oder Thienylmethyl stehen, mit der Maßgabe, daß R₁, R₂ und R₃ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, bei dem man eine Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III), umsetzt. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen eignen sich als Fungizide im Gartenbau oder in der Landwirtschaft.
 Formel (I)



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, substituiertes Aralkyl oder Thienylmethyl stehen, mit der Maßgabe, daß R_1 , R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



wobei R_1 wie oben definiert ist, mit einer Verbindung der Formel



wobei R_2 und R_3 wie oben definiert sind, umgesetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (I) herstellt, bei der R_1 für Wasserstoff, C_{1-5} -Alkyl, Propenyl oder Propinyl steht; R_2 für C_{1-5} -Alkyl, C_{3-5} -Alkinyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Chlorbenzyl, Methylbenzyl,



oder C_{1-4} -Alkyl bedeutet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Ether-Lösungsmittel oder in einem polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur von 0 bis 150°C durchführt.
4. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel



wobei R_1 , R_2 und R_3 jeweils für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkinyl, Cycloalkyl, Aralkyl, substituiertes Aralkyl oder Thienylmethyl stehen, mit der Maßgabe, daß R_1 , R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, einen Träger oder Verdünnungsstoff enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen, die als Fungizide im Gartenbau oder in der Landwirtschaft brauchbar sind sowie Fungizide mit einem Gehalt der neuen Verbindungen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die moderne Landwirtschaft weist dank des Einsatzes von Düngern, Agrikulturchemikalien und verschiedenen landwirtschaftlichen Geräten und Materialien eine hohe Produktivität auf. Andererseits besteht ein ernstes Problem dahingehend, daß die fortgesetzte Verwendung von Agrikulturchemikalien zur Erzeugung resistenter Mikroorganismen geführt hat. Ferner wurden Pflanzenerkrankungen erzeugt durch die fortgesetzte Kultivierung der gleichen Nutzpflanzen. Es besteht daher ein starker Bedarf hinsichtlich der Entwicklung von neuen und in hohem Maße sicheren Agrikulturchemikalien.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt ein Mittel zur Lösung der im Stand der Technik genannten Probleme zur Verfügung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dicyanopyrazin-Verbindungen bereitzustellen. Die vorliegende Erfindung schafft eine Dicyanopyrazin-Verbindung der folgenden, allgemeinen Formel



wobei jeder der Reste R₁, R₂ und R₃ für Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Alkenyl, niederes Alkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl, substituiertes Aralkyl oder Thienylmethyl steht, mit der Maßgabe, daß R₁, R₂ und R₃ nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten. Erfindungsgemäß wird ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I geschaffen. Das Verfahren umfaßt die Umsetzung einer Verbindung der Formel

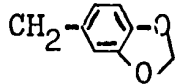


wobei R₁ wie oben definiert ist, mit einer Verbindung der Formel



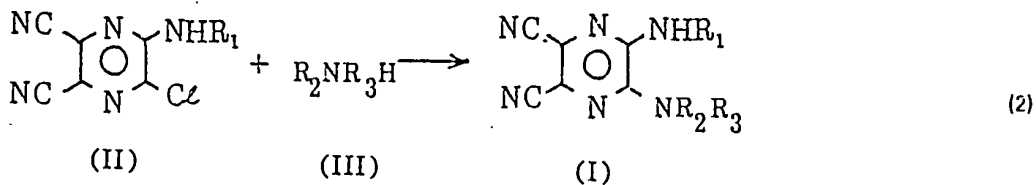
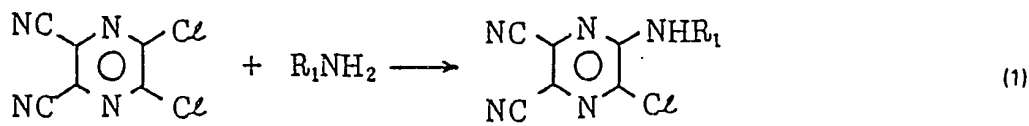
wobei R₂ und R₃ wie oben definiert sind.

Ferner wird erfindungsgemäß ein Fungizid für landwirtschaftliche oder Gartenbauzwecke geschaffen, umfassend eine wirksame Menge der Verbindung der Formel I gemäß der obigen Definition und ein Träger oder Verdünnungsmittel. Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert.

Unter den Verbindungen der Formel I sind solche besonders bevorzugt, bei denen R₁ für Wasserstoff, C₁₋₅-Alkyl, Propenyl oder Propinyl steht; R₂ für C₁₋₅-Alkyl, C₃₋₅-Alkynyl, C₅₋₆-Cycloalkyl, Benzyl, Chlorbenzyl, Methylbenzyl,  oder

Thienylmethyl steht und R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bedeutet.

Die Diamino-dicyanopyrazin-Verbindungen der vorliegenden Erfindung können leicht gemäß dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden.



In den obigen Formeln bedeuten R₁, R₂ und R₃ jeweils Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkenyl, Niederalkynyl, Cycloalkyl, Aralkyl, substituiertes Aralkyl oder Thienylmethyl.

Die nach dem Verfahren der Formel (1) erhaltenen 2-Chlor-3-subst.-amino-5,6-dicyanopyrazin-Verbindungen umfassen bekannte Verbindungen (siehe US-PSen 3879394 und 4054655). Aus einem derartigen Cyanopyrazin kann die Verbindung der Formel I der vorliegenden Erfindung mit dem Verfahren der Formel (2) erhalten werden.

Diese Umsetzung wird vorzugsweise in einem Ether-Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Diethylether, oder in einem polaren Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, durchgeführt. Derartige Lösungsmittel können allein oder in Kombination als ein Gemisch verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 60°C. Geeignete Reaktionsbedingungen können von den Fachleuten leicht ausgewählt werden.

Wenn die Verbindungen der vorliegenden Erfindung als Fungizide verwendet werden sollen, können sie mit verschiedenen Trägermaterialien kombiniert werden, wobei herkömmliche Techniken für die Herstellung von landwirtschaftlichen Wirkstoffformulierungen in Frage kommen. Die Verbindungen können in Form verschiedener Formulierungen eingesetzt werden, z. B. als benetzbares Pulver, als emulgierbare Konzentrate, als Staub, als Granulat oder als Dispersion. Unter den Trägermaterialien kommen flüssige Träger in Betracht, wie gewöhnliche, organische Lösungsmittel. Als feste Träger können gewöhnliche Tonminerale, Bimsstein und dergl. verwendet werden. Ferner kann ein Surfactant zugesetzt werden, um der Formulierung Emulgierbarkeit, Dispergierbarkeit oder Ausbreitbarkeit zu verleihen. Das Mittel kann ferner in Kombination mit einem Düngemittel oder mit anderen Agrikulturchemikalien verwendet werden, wie Insektiziden oder anderen Fungiziden. Bei Verwendung als Fungizid muß der Wirkstoff in einer ausreichenden Menge appliziert werden, so daß die gewünschten Effekte erzielt werden. Die Dosis liegt gewöhnlich in einem Bereich von 50 bis 2000 g/ha, vorzugsweise von 200 bis 1000 g/ha. Die erfindungsgemäße Verbindung wird gewöhnlich in Form einer Formulierung verwendet, wie ein benetzbares Pulver, ein emulgierbares Konzentrat, ein Staub, ein Granulat oder eine Dispersion, enthaltend 0,1 bis 50% Wirkstoff.

Zur Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats wird der Wirkstoff in einem für landwirtschaftliche Zwecke akzeptablen, organischen Lösungsmittel aufgelöst und ein in dem Lösungsmittel löslicher Emulgator zugesetzt. Als geeignete Lösungsmittel seien Xylol, o-Chlortoluol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder ein Gemisch derselben erwähnt. Besonders bevorzugt ist ein Lösungsmittelgemisch, umfassend einen aromatischen Kohlenwasserstoff oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff sowie ein Keton und ein polares Lösungsmittel.

Das als Emulgator verwendete Surfactant macht im allgemeinen 1 bis 20 Gew.-% des emulgierbaren Konzentrats aus. Es kann sich um ein kationisches, anionisches oder nichtionisches Surfactant handeln.

Anionische Surfactantien umfassen Alkylsulfate, Alkyldiphenylether-disulfonate, Naphthylmethansulfonate, Ligninsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkylbenzolsulfonate und Alkylphosphate. Kationische Surfactantien umfassen Alkylamine und quaternäre Ammoniumsalze. Nichtionische Surfactantien umfassen Polyoxyethylen-alkyl-ether, Polyoxyethylen-alkylaryl-ether, Sorbitan-fettsäureester, Polyoxyethylen-sorbitan-fettsäureester, Polyoxyethylen-sorbit-fettsäureester, Glycerin-fettsäureester und Polyoxyethylen-fettsäureester.

Die Konzentration des Wirkstoffs liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%. Das benetzbare Pulver wird formuliert, indem man einen Wirkstoff einem feinpulverisierten, inerten, festen Träger und einem Surfactant zusetzt. Der Wirkstoff wird im allgemeinen in einem Bereich von 2 bis 50 Gew.-% einverleibt und das Surfactant wird gewöhnlich in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-% einverleibt.

Das feste Trägermaterial, das gewöhnlich für die Kombination mit dem Wirkstoff verwendet wird, umfaßt natürlich erzeugten Ton, Silikat, Silika und Erdalkalimetallcarbonat. Typische Beispiele umfassen Kaolin, Zeolith, Talkum, Diatomeenerde, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat und Dolomit.

Als gewöhnlich eingesetzte Emulgatoren, Extender oder Dispersionsmittel kann man anionische Surfactantien, nichtionische Surfactantien oder Mischungen derselben einsetzen. Man kann ähnliche Surfactantien einsetzen, wie die oben für die Verwendung bei einem emulgierbaren Konzentrat erwähnten Surfactantien.

Die Staubformulierung wird hergestellt, indem man den Wirkstoff mit einem inerten Träger vermischt, wie er gewöhnlich für die Herstellung von Staubformulierungen eingesetzt wird, wie Talkum, feinpulverisierter Ton, Pyrophyllit, Diatomeenerde oder Magnesiumcarbonat.

Die Konzentration des Wirkstoffs liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%. Die Granulatformulierung wird hergestellt, indem man den Wirkstoff mit einem feinverteilten, pulverisierten, inerten Träger, wie Bentonit, Kaolinton, Diatomeenerde oder Talkum, mischt, das Gemisch mit Wasser knetet und anschließend mittels einer Granuliermaschine granuliert. Man kann die Granulatformulierung auch dadurch herstellen, daß man ein granulatförmiges Trägermaterial mit dem Wirkstoff, aufgelöst zusammen mit einem Extender, imprägniert, wobei der granulatförmige Träger erhalten wurde durch vorheriges Granulieren unter Schaffung einer Teilchengröße in einem Bereich von 15 bis 30 Maschen/2,54 cm, oder wobei man ein granulatförmiges Mineral verwendet, hergestellt durch Pulverisieren von natürlichem Bimsstein, saurem Ton oder Zeolith und Einstellung des Teilchengrößenbereichs. Der Wirkstoff ist in einer solchen Granulat-Formulierung im allgemeinen in einem Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, enthalten.

Die Dispersion wird hergestellt, indem man den Wirkstoff fein pulverisiert und mit einem Surfactant und Wasser vermischt. Als das hier zu verwendende Surfactant kommen anionische Surfactantien, kationische Surfactantien und nichtionische Surfactantien in Frage, und zwar solche, wie sie oben im Zusammenhang mit der Verwendung in einem emulgierbaren Konzentrat erwähnt wurden. Diese Surfactantien können jeweils allein oder in Kombination verwendet werden. Die verwendete Menge liegt im allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%.

Der Wirkstoff liegt im allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 20 Gew.-%.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

Herstellung von 2-Amino-3-cyclopentyl-5,6-dicyanopyrazin (Verbindung Nr. 19)

(1) Herstellung von 2-Amino-3-chlor-5,6-dicyanopyrazin

5,0 g (0,025 Mol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin werden in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran aufgelöst und 6,1 g (0,050 Mol) 28%iges wäßriges Ammoniak werden tropfenweise bei einer Temperatur von -15 bis 0°C zugesetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Gemisch 1 h gerührt und die Reaktionslösung wird in 500 ml Wasser gegossen. Der präzipitierte Feststoff wird durch Filtration gesammelt und aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 4,2 g leicht gelbe Kristalle (Ausbeute 93,6%; Fp. 205-208°C).

(2) Herstellung von 2-Amino-3-cyclopentylamino-5,6-dicyanopyrazin

Man löst 4,2 g (0,023 Mol) 2-Amino-3-chlor-5,6-dicyanopyrazin in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran und gibt dazu tropfenweise 4,0 g (0,047 Mol) Cyclopentylamin bei Raumtemperatur. Nach beendetem Zutropfen rührt man die Mischung 1 h bei 40°C und gießt die Reaktionslösung in 500 ml Wasser. Der präzipitierte Feststoff wird durch Filtration gesammelt und aus Isobutylalkohol umkristallisiert. Man erhält 4,9 g leicht gelbe Kristalle (Ausbeute 93,4%; Zersetzungspunkt 222°C).

Herstellungsbeispiel 2**Herstellung von 2-Amino-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin (Verbindung Nr. 9)****(1) Herstellung von 2-Chlor-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin**

Man löst 5,0 g (0,025 Mol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran und gibt dazu tropfenweise bei -15 bis 0°C 25 ml einer trockenen Tetrahydrofuranlösung mit einem Gehalt an 3,7 g (0,050 Mol) tert.-Butylamin. Nach beendetem Zutropfen rührt man die Mischung 2 h und gießt die Reaktionslösung in 500 ml Wasser. Der präzipitierte Feststoff wird durch Filtration gesammelt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 4,5 g leicht gelbe Kristalle (Ausbeute 76,4%; Fp. 174 bis 176°C).

(2) Herstellung von 2-Amino-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin

Man löst 2,6 g (0,008 Mol) 2-Chlor-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin in 100 ml trockenem N,N-Dimethylformamid und bläst Ammoniakgas unter Rühren bei Raumtemperatur ein. Nach 2 h wird die Reaktionslösung in 1 l Wasser gegossen und mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert. Der präzipitierte Feststoff wird durch Filtration gesammelt und aus Isobutylalkohol umkristallisiert. Man erhält 1,2 g leicht gelbe Kristalle (Ausbeute 69,4%; Fp. mindestens 250°C).

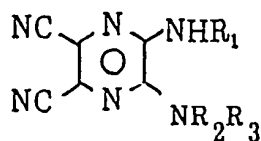
Herstellungsbeispiel 3**Herstellung von 2-Methylamino-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin (Verbindung Nr. 27)**

Man löst 2,0 g (0,008 Mol) 2-Chlor-3-tert.-butylamino-5,6-dicyanopyrazin in 50 ml Tetrahydrofuran und gibt tropfenweise 1,3 g (0,017 Mol) einer 40%igen wäßrigen Methylaminlösung bei Raumtemperatur zu. Man rührt die Mischung 1 h und gießt die Reaktionslösung dann in 500 ml Wasser. Der präzipitierte Feststoff wird durch Filtration gesammelt und aus Isobutylalkohol umkristallisiert. Man erhält 1,4 g leicht gelbe Kristalle (Ausbeute 76,1%; Fp. mindestens 250°C).

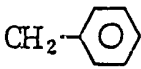
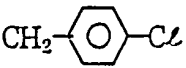
Repräsentative Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. (°C)	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
1	H	CH ₃	H	> 250	3400, 3370, 3330, 3170, 2230, 1660, 1580
2	H	CH ₂ CH ₃	H	238 (Zers.)	3440, 3350, 3310, 3220, 2220, 1630, 1570
3	H	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	204 (Zers.)	3400, 3320, 3140, 2230, 2220, 1660, 1580
4	H	CH(CH ₃) ₂	H	> 250	3470, 3420, 3360, 3320, 3240, 2225, 1660, 1640, 1575
5	H	CH ₂ C≡CH	H	235 (Zers.)	3420, 3350, 3250, 3150, 2240, 1670, 1570
6	H	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	H	> 250	3400, 3320, 3150, 2220, 1660, 1580
7	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	205 (Zers.)	3420, 3380, 3310, 3130, 2210, 1655, 1575
8	H	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	215 (Zers.)	3470, 3440, 3375, 3320, 3240, 2230, 1640, 1570
9	H	C(CH ₃) ₃	H	> 250	3410, 3370, 3310, 3210, 3160, 2230, 1660, 1565
10	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	H	202 (Zers.)	3440, 3370, 3340, 3270, 3230, 2230, 1635, 1565

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. (°C)	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
11	H	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	187 (Zers.)	3400, 3320, 3150, 2210, 1660, 1575
12	H	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	214 (Zers.)	3410, 3325, 3170, 2225, 1665, 1580
13	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	228-230	3460, 3360, 3330, 3230, 2220, 1635, 1575
14	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	201-203	3390, 3320, 3160, 2230, 1660, 1570
15	H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₃	H	192-195	3470, 3410, 3370, 3240, 3150, 2220, 1650, 1630, 1570
16	H	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	196 (Zers.)	3380, 3320, 3150, 2220, 1660, 1570
17	H	CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	197-200	3450, 3420, 3330, 3320, 3150, 2230, 1675, 1640, 1570
18	H	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	214 (Zers.)	3470, 3440, 3380, 3350, 3310, 3230, 2230, 1645, 1570
19	H	cyclo-C ₅ H ₉	H	222 (Zers.)	3440, 3410, 3360, 3310, 3230, 3160, 2230, 1645, 1580
20	H	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	H	184-188	3400, 3325, 3130, 2230, 2220, 1660, 1580
21	H	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	H	169-171	3400, 3330, 3150, 2220, 1660, 1575
22	H	CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	153-157	3410, 3320, 3150, 2220, 1660, 1575
23	H	CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	212 (Zers.)	3455, 3400, 3360, 3230, 3150, 2220, 1660, 1635, 1570
24	H	CH(CH ₃)C(CH ₃) ₃	H	235 (Zers.)	3410, 3330, 3180, 2240, 1660, 1570
25	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	> 250	3475, 3440, 3380, 3350, 3230, 2240, 1630, 1585
26	H	CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	H	173 (Zers.)	3400, 3320, 3160, 2220, 1660, 1580
27	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	> 250	3400, 3375, 2220, 1590
28	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	188-190	3390, 2225, 1590,
29	CH ₃	cyclo-C ₅ H ₉	H	> 250	3380, 3360, 2220, 1590, 1555
30	CH ₂ C≡CH	cyclo-C ₅ H ₉	H	197-199	3370, 3260, 2220, 1580, 1540
31	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	244-248	3400, 3370, 2230, 1590
32	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	224 (Zers.)	3380, 3320, 2230, 1585
33	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	H	126-129	3370, 2220, 1580, 1560
34	H		H	183 (Zers.)	3460, 3380, 3350, 2230, 1630, 1575
35	H		H	199 (Zers.)	3390, 3130, 2220, 1650, 1565

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. (°C)	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
36	H		H	232 (Zers.)	3440, 3370, 3330, 3240, 2230, 1640, 1580, 1100
37	H		H	177 (Zers.)	3480, 3360, 3150, 2230, 1660, 1630, 1580
38	CH ₂ CH ₃	cyclo-C ₅ H ₉	H	202-204	3390, 2230, 1590, 1550
39	CH ₂ CH ₂ CH ₃	cyclo-C ₅ H ₉	H	238-239.5	3400, 2220, 1590, 1550
40	CH(CH ₃) ₂	cyclo-C ₅ H ₉	H	222-223	3395, 3350, 2230, 1590, 1550
41	CH ₂ CH=CH ₂	cyclo-C ₅ H ₉	H	173-175	3390, 2225, 1590, 1550
42	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	cyclo-C ₅ H ₉	H	200-201	3390, 2220, 1590, 1550
43	C(CH ₃) ₃	cyclo-C ₅ H ₉	H	228-230	3390, 2230, 1590, 1550
44	H		H	>250	3470, 3410, 3350, 2230, 1675, 1635, 1580
45			H	80.5-82	3330, 2230, 1560, 1530
46			H	109.5-110	3475, 3290, 3180, 2230, 1635, 1550
47	H	endo-Bicyclo[2,2,1]	H	227	3460, 3320, 3150, 2230, 1650, 1575
48	H	exo-Bicyclo[2,2,1] heptan-2-yl	H	235	3460, 3330, 3140, 2230, 1650, 1575

Formulierungsbeispiel 1**Emulgierbares Konzentrat**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 30	2
o-Chlortoluol	50
Cyclohexanon	38
N-Methylpyrrolidon	5
Sorpol 800 A (Handelsbezeichnung der Toho Chemical Company)	5

Die obigen Komponenten werden einförmig vermischt und aufgelöst, wobei ein erfindungsgemäßes, emulgierbares Konzentrat erhalten wird.

Formulierungsbeispiel 2**Benetzbares Pulver**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 7	15
Kaolinton	78
Sorpol 5039	5
Sorpol 5060	1
Vannox Pulver (Handelsbezeichnung der Nippon Nyukazai K. K.)	1

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man ein erfindungsgemäßes, benetzbares Pulver erhält.

Formulierungsbeispiel 3**Staub**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 16	2
Kaolinton	98

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man einen erfindungsgemäßen Staub erhält.

Formulierungsbeispiel 4**Granulat**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 19	5
Bentonit	45
Talkum	45
Natriumligninsulfonat	5

Die obigen Komponenten werden einförmig vermischt und pulverisiert und dann durch Zugabe von Wasser verknetet. Das Gemisch wird granuliert und getrocknet, wobei man eine erfindungsgemäße Granulatformulierung erhält.

Formulierungsbeispiel 5**Dispersion**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 34	10
Ethylenglykol	5
Sorpol 3078	5
Sorpol 7512	0,5
Wasser	79,5

Die obigen Komponenten werden einförmig vermischt und pulverisiert, wobei man eine erfindungsgemäße Dispersionsformulierung erhält.

Formulierungsbeispiel 6**Benetzbares Pulver**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 13	10
Kaolinton	79,5
Sorpol 5039	7
Natrium-bisnaphthalinsulfonat	3,5

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man ein erfindungsgemäßes, benetzbares Pulver erhält.

Formulierungsbeispiel 7**Benetzbares Pulver**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 19	35
Kaolinton	49
Sorpol 5060	6
Sorpol 5039	6
Natrium-bisnaphthalinsulfonat	4

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man ein erfindungsgemäßes, benetzbares Pulver erhält.

Formulierungsbeispiel 8**Benetzbares Pulver**

	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 38	85
Sorpol 5039	10
Natrium-bisnaphthalinsulfonat	5

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man ein erfindungsgemäßes, benetzbares Pulver erhält.

Formulierungsbeispiel 9

Benetzbares Pulver	Gew.-Teile
Verbindung Nr. 44	10
Kaolinton	78
Sorpol 5039	6
Surfinol (Handelsbezeichnung der Nisshin Kagaku Kogyo K. K.)	1
Vannox Pulver	5

Die obigen Komponenten werden vermischt und pulverisiert, wobei man ein erfindungsgemäßes, benetzbares Pulver erhält. Im folgenden werden die Fungizideffekte und die Krankheitsschutzeffekte der erfindungsgemäßen Fungizide gegen typische Fungi unter Bezugnahme auf Testbeispiele erläutert.

Testbeispiel 1

Direkte Fungizidwirkung in einer Petrischale

In einer Petrischale mit einem Durchmesser von 9cm wird eine Agarplatte hergestellt durch Vermischen einer Dimethylsulfoxid-Lösung der Verbindung und einem Kartoffeldextroseagar-Kulturmedium (PDA-Kulturmedium) (oder einem Gemüsesaftagar-Kulturmedium im Falle von Phytophthora, das gilt auch im folgenden). Dabei wird eine vorbestimmte Konzentration eingestellt. Auf dieser Agarplatte werden zwei Myzelscheiben von 4 mm im Durchmesser, die aus einer Myzelmasse ausgestochen wurden, welche zuvor auf einem PDA-Kulturmedium gewachsen war, angeordnet und 3 Tage bei 25°C im Falle von Phytophthora capsici, 2 Tage im Falle von Pythium graminicola, 5 Tage im Falle von Fusarium oxysporum oder 3 Tage im Falle von Rhizoctonia solani kultiviert. Daraufhin werden die Koloniedurchmesser bestimmt und mit den Koloniedurchmessern verglichen, bei denen kein Fungizid zugesetzt wurde. Die Wachstumsinhibierungsrate wird berechnet. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse als Durchschnittswerte angegeben.

Tabelle 2

Typ des Fungus Konzentration (TpM) Verbindung Nr.	Phytophthora			Pythium				Fusarium		Rhizoctonia	
	50	10	5	100	10	5	2,5	100	10	100	10
1	-	-	-	88	0	-	-	6	-	19	-
2	-	-	-	100	6	-	-	20	-	25	-
3	-	-	-	100	75	-	-	31	-	18	-
4	-	-	-	100	18	-	-	30	-	2	-
5	-	-	-	95	4	-	-	-	-	25	-
6	-	-	-	100	73	-	-	31	38	31	-
7	86	66	49	100	100	100	56	47	-	46	-
8	-	-	-	100	100	45	22	65	-	63	-
9	80	39	20	100	100	4	17	48	-	36	-
10	-	-	-	85	29	-	-	36	-	40	-
11	75	72	55	100	100	95	55	18	30	28	12
12	75	74	62	100	100	100	56	47	-	46	-
13	98	83	76	100	100	100	100	42	-	23	-
14	-	-	-	100	83	71	43	90	-	100	81
15	-	-	-	100	95	68	32	67	-	82	-
16	-	-	-	100	100	80	49	51	-	51	-
17	-	-	-	100	98	70	6	70	-	78	-
18	-	-	-	100	100	100	59	70	-	92	-
19	-	-	-	100	100	100	100	58	-	49	-
20	-	-	-	67	75	-	-	29	21	38	8
21	68	58	37	98	98	86	48	46	-	68	-
22	64	62	45	100	100	83	59	29	-	36	29
23	81	63	39	100	89	83	47	78	-	98	-
24	-	-	-	100	98	86	72	69	-	85	-
25	84	76	47	100	98	85	65	44	-	50	-
26	-	-	-	69	3	-	-	21	-	40	-
27	-	-	-	100	51	-	-	39	-	53	-
28	-	-	-	100	98	-	-	44	-	50	-
29	-	-	-	100	100	80	53	40	-	51	-
30	-	-	-	95	95	-	-	55	-	40	-
31	32	-	-	83	81	-	-	24	-	18	-
32	-	-	-	100	10	-	-	88	62	100	99
33	-	-	-	12	15	-	-	33	33	38	27
34	85	42	27	100	100	43	12	42	-	57	-
35	-	-	-	95	91	83	77	31	-	36	-
36	-	-	-	100	98	90	62	28	-	27	-
37	-	-	-	100	100	75	30	56	-	62	-
38	-	-	-	-	95	83	68	-	-	-	-
39	-	-	-	-	66	65	68	-	-	-	-

Tabelle 2 (Forts.)

Typ des Fungus Konzentration (TpM) Verbindung Nr.	Phytophthora			Pythium				Fusarium		Rhizoctonia	
	50	10	5	100	10	5	2,5	100	10	100	10
40	-	-	-	-	63	64	55	-	-	-	-
41	-	-	-	-	95	95	72	-	-	-	-
42	-	-	-	-	66	64	58	-	-	-	-
43	-	-	-	46	22	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	100	95	68	-	-	-	-
45	-	-	-	100	48	-	-	47	-	78	-
46	-	-	-	-	80	55	35	-	-	-	-
47	-	-	-	100	100	100	100	26	-	14	-
48	-	-	-	100	100	100	100	55	-	44	-

Testbeispiel 2**Bekämpfung von *Pythium graminicola***

500 ml an der Luft getrockneter Naßfeldboden und ein Staub einer Verbindung, der gemäß Formulierungsbeispiel 3 formuliert wurde, werden unter Schaffung einer Wirkstoff-Konzentration von 10 TpM vermischt. Das Ganze wird in einen Kunststoffbehälter mit einer Tiefe von 7 cm und mit einer Fläche von 150 cm² gefüllt. 50 Samen Naßfeldreis (Varietät Koshihikari) werden eingesät, mit homogenisiertem Myzel von *Pythium graminicola* inokuliert und bewässert. Der Behälter wird bei einer Temperatur von 20°C bis 25°C aufbewahrt, und nachdem sich ein Hauptblatt geöffnet hat, wird der Behälter 4 Tage bei 5°C aufbewahrt. Dann wird der Behälter wiederum auf eine Temperatur von 20°C bis 25°C gebracht und 5 Tage später wird die Anzahl der gesunden Keimlinge gezählt. Der Test wird als Duplikat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Verbind. Nr.	Anteil der gesunden Keimlinge (%)	Verbind. Nr.	Anteil der gesunden Keiml. (%)
6	63	16	85
7	88	19	98
8	71	21	68
10	81	25	94
11	88	26	73
12	90	30	96
13	93	34	84
14	76	unbehandelt	34

Testbeispiel 3**Bekämpfung des „damping-off“-Krankheitsbildes bei Reis, verursacht durch *Rhizopus chinensis***

100 ml an der Luft getrockneter Naßfeldboden und ein emulgierbares Konzentrat einer Verbindung, formuliert gemäß Formulierungsbeispiel 1, werden vermischt unter Schaffung einer Wirkstoffkonzentration von 30 TpM und in einen Kunststoffbehälter mit einer Tiefe von 8 cm und einer Fläche von 50 cm² gefüllt. 100 Samen von Naßfeldreis (Varietät Koshihikari) werden eingesät, mit einer Dispersion aus Sporen von *Rhizopus chinensis* okuliert und bewässert. Ein transparenter Kunststoffdeckel wird auf den Behälter gelegt und der Behälter wird bei 30°C aufbewahrt. Sobald sich zwei Hauptblätter geöffnet haben, werden die Wurzeln ausgegraben und hinsichtlich des Vorliegens oder der Abwesenheit einer Abnormalität der Wurzeln aufgrund des Toxins von *Rhizopus chinensis* untersucht. Auf diese Weise wird die Wirksamkeit der Verbindung bestimmt. Der Test wird als Duplikat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Verb. Nr.	Anteil der gesunden Keimlinge (%)	Verb. Nr.	Anteil der gesunden Keimlinge (%)
7	67,5	17	72,0
12	48,5	19	7,5
13	4,5	25	60,5
14	30,0	30	57,5
16	72,0	unbehandelt	8,0

Testbeispiel 4

Bekämpfung des „damping-off“-Krankheitsbildes bei Reis, verursacht durch Fusarium roreum

100 ml an der Luft getrockneter Naßfeldboden und ein emulgierbares Konzentrat einer Verbindung, formuliert gemäß Formulierungsbeispiel 1, werden unter Schaffung einer Wirkstoffkonzentration von 30 Tpm vermischt und in einen Kunststoffbehälter mit einer Tiefe von 8 cm und einer Fläche von 50 cm² gefüllt. 100 Samen von Naßfeldreis (Varietät Koshihikari) werden eingesät, mit homogenisiertem Myzel von Fusarium roreum okuliert und bewässert. Der Behälter wird bei einer Temperatur von 20°C bis 25°C gehalten. Nachdem sich ein Hauptblatt geöffnet hat, wird der Behälter 4 Tage bei 5°C aufbewahrt. Anschließend wird der Behälter bei 25°C gehalten und 5 Tage später wird die Anzahl der gesunden Keimlinge gezählt. Der Test wird als Duplikat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Verb. Nr.	Anteil der gesunden Keimlinge (%)	Verb. Nr.	Anteil der gesunden Keimlinge (%)
7	77,5	19	68,5
14	32,0	30	96,0
16	93,0	unbehandelt	22,5

Testbeispiel 5

Verbesserung beim Anteil der gesunden Keimlinge durch Direktsaat-Kultivierung in bewässertem Naßfeldboden

Mitte Mai werden Samen von Naßfeldreis, die mit Calciumperoxid pulverbeschichtet sind, in vorbereiteten und eingeebneten Naßfeldboden in einer Tiefe von etwa 10 mm eingesät (Varietät Koshihikari; Saatmenge 4 kg/10 a). Das Naßfeld wird bewässert bis zu einer Wassertiefe von etwa 4 cm, und das in Formulierungsbeispiel 4 hergestellte, erfindungsgemäße Fungizid wird in einer Menge appliziert, welche 6 kg/10 a entspricht. Mitte Juni, wenn etwa vier Hauptblätter geöffnet sind, wird der Anteil der gesunden Keimlinge untersucht. Das Experiment wird mit einer Einheitsfläche von 6 m² im Duplikat durchgeführt. Das Experiment wird an zwei verschiedenen Stellen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Fungizid	Anteil der gesunden Keimlinge (%)	
	Stelle A	Stelle B
erfindungsgemäßes Fungizid	80,4	66,4
unbehandelt	56,8	54,0

Testbeispiel 6

Verhinderung der Gurken-Krankheit

Gurken (Varietät Kashu 1 gou) werden in einem porösen Topf mit einem Durchmesser von 9 cm kultiviert. Sobald ein Drei-Blatt-Stadium erreicht ist, wird eine gemäß Formulierungsbeispiel 6 formulierte Verbindung auf 100 Tpm eingestellt und 10 ml der Dispersion der Verbindung werden mittels einer Sprühpistole appliziert. Drei Pflanzen werden mit jeder Testverbindung behandelt.

Nach 4stündigem Trocknen wird eine Suspension von Sporen (2 x 10⁵ Sporen/ml) von Phytophthora capsici, welche die Gurken-Krankheit verursachen, durch Sprühen auf die Pflanze okuliert. Nach der Okulation werden die Gurkenpflanzen 24 h bei 27°C unter Bedingungen gesättigter Feuchtigkeit kultiviert und dann 2 Tage bei 27°C unter einer relativen Feuchtigkeit von 70 bis 80% kultiviert. 3 Tage nach der Okulation werden Krankheitsflecke auf dem ersten Blatt und dem zweiten Blatt untersucht. Der Bekämpfungswert wird, wie unten angegeben, ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

$$\text{Bekämpfungswert (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

wobei A der Anteil der Krankheitsflecke in den unbehandelten Keimlingen ist und B der Anteil der Krankheitsflecke in den behandelten Keimlingen bedeutet.

Tabelle 7

Verbind. Nr.	Kontrollwert (%)	Verbind. Nr.	Kontrollwert (%)
7	64	29	60
13	85	30	70
19	83	35	65
24	55	40	62
25	65	41	70

Testbeispiel 7**Verhinderung der „downy mildew“-Krankheit bei Gurken**

Gurken (Varietät Kashu 1 gou) werden in einem porösen Topf mit einem Durchmesser von 9 cm kultiviert. Sobald ein Drei-Blatt-Stadium erreicht ist, wird die jeweilige Testverbindung, formuliert gemäß Formulierungsbeispiel 6, auf 100 ppm eingestellt und 10 ml der Dispersion der Testverbindung werden mittels einer Sprühpistole appliziert. Drei Pflanzen werden mit jeder Testverbindung behandelt. Nach 4stündigem Trocknen wird eine Suspension von Sporen (2×10^5 Sporen/ml) von *Pseudoperonospora cubensis*, die bei Gurken die downy mildew-Krankheit verursachen, durch Sprühokulation auf die Pflanzen aufgebracht. Die okulierten Gurkenpflanzen werden 24 h bei 20°C unter Bedingungen gesättigter Feuchtigkeit von 70 bis 80% kultiviert. 7 Tage nach der Okulation wird der Anteil der Krankheitsflecke auf dem ersten Blatt und dem zweiten Blatt untersucht, und der Kontrollwert wird gemäß Testbeispiel 6 erhalten. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 8

Verbind. Nr.	Kontrollwert (%)	Verbind. Nr.	Kontrollwert (%)
13	90	30	65
19	87	40	70
29	50	41	75