



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 47/32

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

630 233

⑮① Gesuchsnummer: 8953/77

⑮② Anmeldungsdatum: 19.07.1977

⑮③ Priorität(en): 20.07.1976 JP 51-85582

⑮④ Patent erteilt: 15.06.1982

⑮⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.06.1982

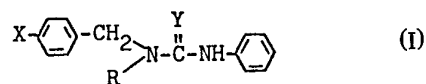
⑮⑦ Inhaber:  
Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K., Tokyo (JP)

⑮⑦ Erfinder:  
Yasuo Yamada, Hino-shi/Tokyo (JP)  
Junichi Saito, Mitaka-shi/Tokyo (JP)  
Tatsuo Tamura, Nishitama-gun/Tokyo (JP)  
Yoshio Kurahashi, Hachioji-shi/Tokyo (JP)

⑮④ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑮④ Fungizides Mittel und Verfahren zu dessen Herstellung.

⑮⑦ Das erfindungsgemäss fungizide Mittel enthält eine neue Harnstoff- oder Thioharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel I



in welcher

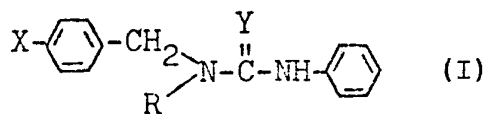
R für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclo-alkyl steht,

X für Halogen steht, und

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,  
als mindestens eine aktive Komponente.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine neue Harnstoff- oder Thioharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel I



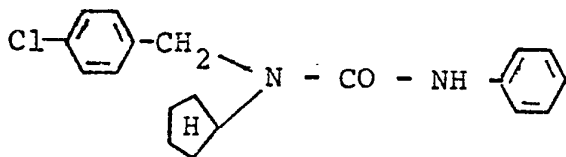
in welcher

R für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cycloalkyl steht,

X für Halogen steht und

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, als mindestens eine aktive Komponente enthält.

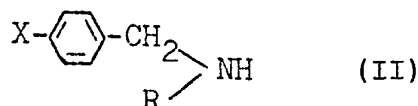
2. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als mindestens eine aktive Komponente die Verbindung der Formel



enthält.

3. Verfahren zur Herstellung des fungiziden Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) ein Amin der allgemeinen Formel II

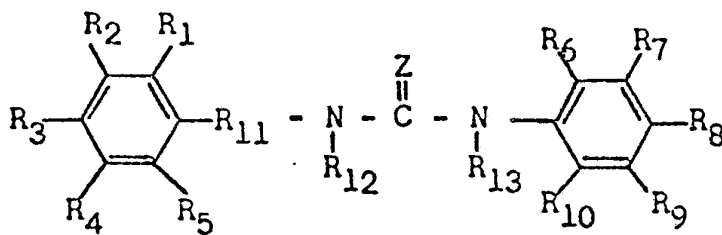


in welcher

R für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cycloalkyl steht und

X für Halogen steht,

mit Phenylisocyanat oder Isothiocyanat der Formel III



insektizide, akarizide, fungizide und bzw. oder herbizide Wirksamkeit besitzen. In dieser allgemeinen Formel bedeutet Z Sauerstoff oder Schwefel, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub>, die gleich oder verschieden sein können, stehen jeweils für Wasserstoff, eine Niederalkylgruppe, eine Niederalkoxygruppe oder für eine Nitrogruppe, mit der Massgabe, dass wenigstens zwei der Gruppen R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> und wenigstens zwei der Gruppen R<sub>6</sub>-R<sub>10</sub> nicht für Wasserstoff stehen dürfen, R<sub>11</sub> bedeutet eine geradkettige Alkylengruppe und R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> stehen jeweils für Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe.

Das erfindungsgemässe fungizide Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine neue Harnstoff- oder Thioharnstoff-Verbindung der allgemeinen Formel I

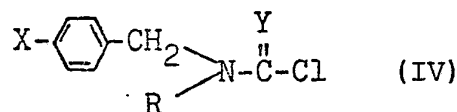
2

in welcher

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,

umsetzt, oder

(b) ein Carbamoyl- (oder Thiocarbamoyl)chlorid der allgemeinen Formel IV

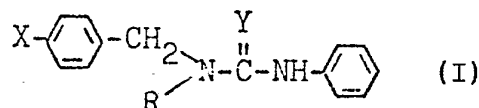


10

in welcher

R, X und Y die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzen mit einem Anilin umgesetzt und anschliessend die neuen Harnstoff- oder Thioharnstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel I

15



20

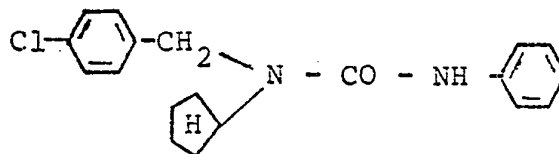
in welcher

R, X und Y die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

25

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Verfahrensvariante (a) oder (b) eine Verbindung der Formel

30



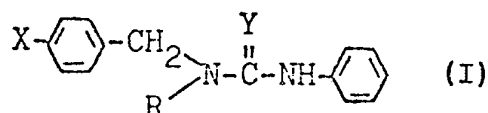
35

herstellt und diese anschliessend mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein fungizides Mittel und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Aus der JA-Patentveröffentlichung 29 252/1969 ist bekannt, dass Harnstoffverbindungen der allgemeinen Formel

55



in welcher

R für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cycloalkyl steht,

X für Halogen steht und

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,

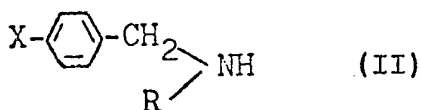
als mindestens eine aktive Komponente enthält.

60

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung des oben genannten fungiziden Mittels ist dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) ein Amin der allgemeinen Formel II

65



in welcher

R für gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cycloalkyl steht, und

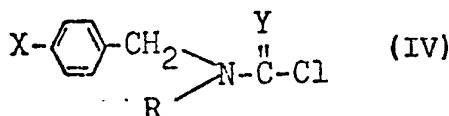
X für Halogen steht, mit Phenylisocyanat oder Isothiocyanat der Formel III



in welcher

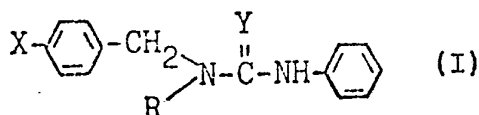
Y für Sauerstoff oder Schwefel steht, umgesetzt, oder

(b) ein Carbamoyl- (oder Thiocarbamoyl)chlorid der allgemeinen Formel IV



in welcher

R, X und Y die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Anilin umgesetzt, und anschließend die neuen Harnstoff- oder Thioharnstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel I



in welcher

R, X und Y die weiter oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Im allgemeinen bedeutet R gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. X steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Wie in der allgemeinen Formel (I) dargestellt, sind die neuen erfindungsgemäss herstellbaren N-4-Halogenbenzyl-N-cycloalkyl-(oder durch Methyl substituierten Cycloalkyl)-N'-phenylharnstoff-(oder Thioharnstoff)verbindungen strukturell dadurch gekennzeichnet, dass ein Stickstoffatom an einen Benzylrest gebunden ist, der in p-Stellung durch Halogen substituiert ist und auch an ein gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cycloalkyl gebunden ist, während das andere Stickstoffatom an ein nichtsubstituiertes Phenyl gebunden ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass diese Verbindungen eine bemerkenswerte fungizide Wirksamkeit besitzen, die auch von den ähnlichsten bekannten Verbindungen nicht erwartet werden konnte.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Verbindungen, die sehr wirksam bei der Bekämpfung von verschiedenen Arten von phytopathogenen Pilzen sind und deren Vermehrung hemmen, können zum Schutz der Pflanzen gegen Pilzschäden verwendet werden. Diese Verbindungen sind be-

sonders wirksam bei der Bekämpfung von phytopathogenen Basidiomyceten, z. B. jenen, die Blattscheidentrockenfäule und Keimlingsfäulebefall bei Reispflanzen verursachen.

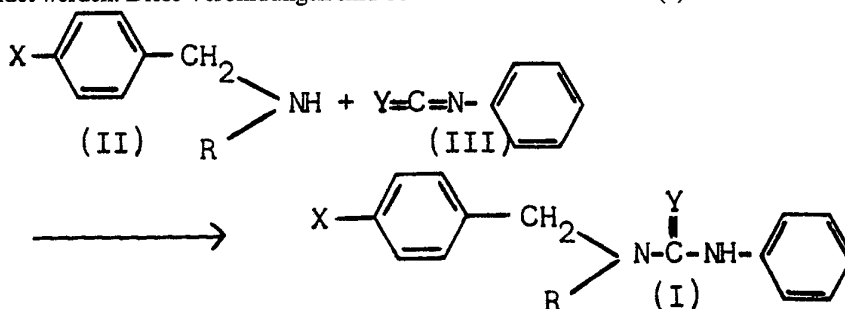
Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können gegen parasitische Pilze, welche den über dem Erreich befindlichen Teil der Pflanzen befallen, gegen pathogene Pilze, welche die Pflanzen durch das Erdreich befallen und Tracheomykose verursachen, und gegen von Samen und vom Erdreich übertragenen Befall mit pathogenen Pilzen eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können mit gutem Erfolg als in der Landwirtschaft und im Gartenbau wirksame Chemikalien gegen pathogene Pflanzenkrankheiten verwendet werden, da sie geringe Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und hervorragende Verträglichkeit mit höheren Pflanzen besitzen. Sie weisen bei den üblichen Konzentrationen keine nachteilige Wirkung auf die Ackerbauprodukte auf.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können daher mit gutem Erfolg zur Bekämpfung verschiedener phytopathogener Pilze wie Archimycetes, Phycomyces, Ascomycetes, Basidiomycetes, Fungi Imperfecti und dergleichen eingesetzt werden. Insbesondere weisen die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe eine hervorragende Wirkung bei der Bekämpfung von Pilzen auf, die Trockenfäule an Blattscheiden (*Pellicularia sasakii*) und Keimlingsfäule (*Pellicularia filamentosa*) verursachen, welche beide schwere Krankheiten bei Reispflanzen sind. Ausserdem besitzen die Wirkstoffe gute Wirkung bei der Bekämpfung folgender Krankheiten der Ackerbauprodukte: Sklerotiumfäule (*Corticium centrifugum*), Mehltau (*Pycularia oryzae*), bakterielle Trockenfäule an den Blättern der Reispflanzen (*Xanthomonas oryzae*), bakterielle Weichfäule bei Chinakohl (*Erwinia aroidae*), Baumkrebs (Rost) an Zitrusbäumen (*Xanthomonas citri*), Grindfäule auf Reispflanzen (*Cochliobolus myabeanus*), Grindfäule an Bananenblättern (*Mycosphaerella musicola*), Schimmelpilz auf Erdbeeren und anderen Pflanzen (*Botrytis cinerea*), Mehltau an Weinstöcken (*Plasmopara viticola*), Anthrakose (Schwarzer Brenner) an Weinstöcken, Apfel- und Birnbäumen (*Glomella cingulata*), Sclerotinia an Gemüse (*Sclerotinia sclerotiorum*), Anthrakose an Melonen (*Colletotrichum lagenarium*), Zitrusmelanose (*Diaporthe citri*), Pulvermehltau an Apfelbäumen (*Podosphaera leucotricha*), Pulvermehltau an Gurken (*Sphaeroteca fuliginea*), Korkflecken auf Äpfeln (*Alternaria mali*), Frühfäule bei Kartoffeln (*Alternaria solani*), Schwarzfäule bei Birnen (*Alternaria kikuchiana*), Apfelschorf (*Venturia inaequalis*) und Birnenschorf (*Venturia pirina*).

Aufgrund ihrer ausgezeichneten fungiziden Eigenschaften sind die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe auch sehr gut für die Bekämpfung von Krankheiten geeignet, die durch phytopathogene Pilze hervorgerufen werden, welche bisher mit Schwermetalle, Arsen oder Quecksilber enthaltenden Fungiziden behandelt wurden, die einen nachteiligen Einfluss auf Menschen und Haustiere ausüben.

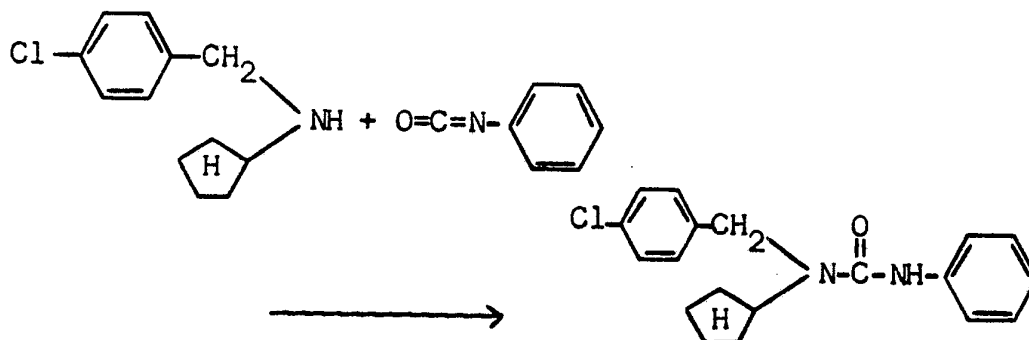
Nachstehend werden die Varianten (a) und (b) des erfindungsgemässen Verfahrens beschrieben:  
Verfahrensvariante (a)



Als Beispiele für Amine der allgemeinen Formel (II) seien  
 N-[4-Chlor(oder Brom)benzyl]-N-cyclopentylamin,  
 N-(4-Chlorbenzyl)-N-cyclohexylamin,  
 N-(4-Chlorbenzyl)-N-2(oder 4-)methylcyclohexylamin und

N-(4-Chlorbenzyl)-N-cycloheptylamin genannt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat. Die Verfahrensvariante (a) kann durch nachstehendes Reaktionsschema dargestellt werden:



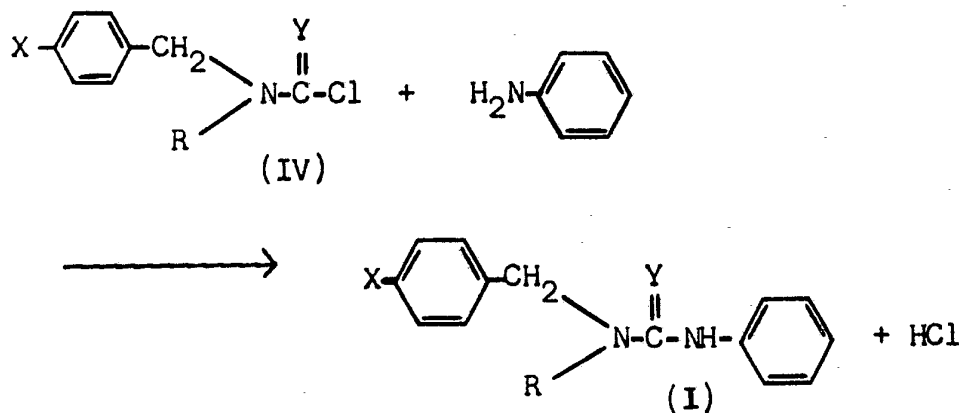
Das Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt. Zu diesem Zweck ist im allgemeinen jedes beliebige Lösungs- oder Verdünnungsmittel geeignet.

Beispiele für derartige Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind: Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können), wie z. B. Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Trichloräthylen und Chlorbenzol; Äther, wie z. B. Diäthyläther, Methyläthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone, wie z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile, wie z. B. Aceto-

nitril, Propionitril und Acrylnitril; Ester, wie z. B. Äthylacetat und Amylacetat; Säureamide, wie z. B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide, wie z. B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie z. B. Pyridin.

Die Verfahrensvariante (a) kann innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen wird diese Umsetzung bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise innerhalb eines Bereichs von  $0$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei atmosphärischem Druck vorgenommen, sie kann aber auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

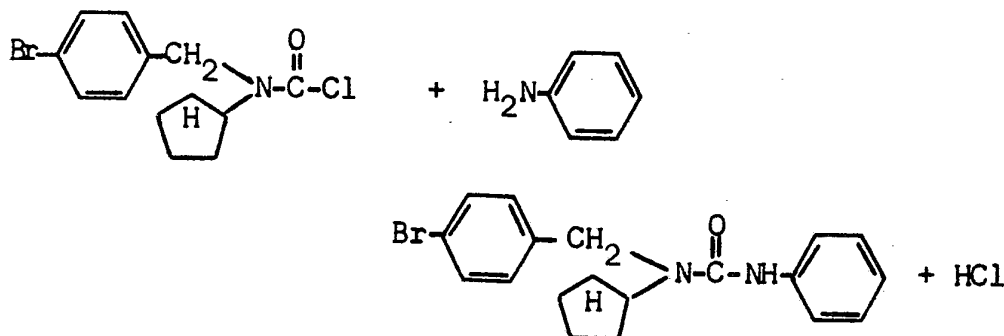
Verfahrensvariante (b)



Als Beispiele für die Carbamoylchloride oder Thiocarbamoylchloride der allgemeinen Formel (IV) seien  
 N-[4-Chlor(oder Brom)benzyl]-N-cyclopentyl-,  
 N-(4-Chlorbenzyl)-N-cyclohexyl-,  
 N-(4-Chlorbenzyl)-N-2(oder 4-)methylcyclohexyl-, und

N-(4-Chlorbenzyl)-N-cycloheptyl-carbamoylchlorid oder -thiocarbamoylchlorid genannt.

Die Verfahrensvariante (b) kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden:



In dieser Verfahrensvariante können die im Zusammenhang mit Verfahrensvariante (a) angeführten Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Die Verfahrensvariante (b) kann in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Beispiele dafür sind herkömmliche Säurebindemittel, wie z. B. Alkalihydroxide, Carbonate, Bicarbonate, Alkoholate und tertiäre organische Basen wie z. B. Triäthylamin, Dimethylanilin und Pyridin.

Wie die Verfahrensvariante (a) kann auch die Verfahrensvariante (b) innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen wird sie innerhalb eines Temperaturbereichs von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von  $0-100^{\circ}\text{C}$ , vorgenommen.

Die Verfahrensvariante (b) wird vorzugsweise bei atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck vorgenommen werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen wie z. B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate übergeführt werden. Diese können auf herkömmliche Weise, z. B. durch Mischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. flüssigen, festen oder verflüssigten, gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermitteln, gegebenenfalls unter Zugabe von oberflächenaktiven Mitteln, wie z. B. Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumbildnern, hergestellt werden. Bei der Verwendung von Wasser als Streckmittel können z. B. organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel eingesetzt werden.

Als flüssige Verdünnungs- oder Trägermittel, insbesondere als Lösungsmittel, sind vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenechlorid, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Cyclohexan, Paraffine, wie z. B. Erdölfraktionen, Alkohole wie z. B. Butanol oder Glykol sowie deren Ester und Äther, Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie z. B. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid und auch Wasser geeignet.

Unter verflüssigten, gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermitteln sind solche Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normalen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig sind, wie z. B. Aerosoltreibmittel, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan.

Als feste Trägermittel werden vorzugsweise gemahlene natürliche Mineralien wie z. B. Kaoline, Tone, Talk, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Kieselgur und gemahlene synthetische Mineralien wie z. B. hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate verwendet.

Bevorzugte Beispiele für Emulgatoren und Schaumbildner sind nichtionische und anionische Emulgatoren wie z. B. Polyoxyäthylenfettsäureester, Polyoxyäthylenfettalkoholäther, wie z. B. Alkylaryl polyglycoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfonate sowie Albuminhydrolyseprodukte. Als bevorzugte Beispiele für Dispergiermittel seien Ligninsulfitaugen und Methylcellulose genannt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können nach verschiedenen, bei der Zubereitung von Schädlingsbekämpfungsmitteln üblichen Verfahren in verschiedene Formulierungen übergeführt werden.

Als Zubereitungsformen seien beispielsweise Sprühmittel, Emulsionen, benetzbare Pulver, Granulate, Tabletten, wässrige Lösungen und Suspensionen, Stäube, Granulate, Räuchermittel, Verräucherungsmittel, Pasten und dergleichen genannt.

Die erfindungsgemässen landwirtschaftlichen (einschliesslich gartenbauwirtschaftlichen) fungiziden Kompositionen enthalten im allgemeinen 0,1–95, vorzugsweise 0,5–90 Gew.-%, Wirkstoff. Die Kompositionen können für die tatsächliche Anwendung verdünnt werden. Die genannten gebrauchsfertigen Kompositionen enthalten im allgemeinen 0,0001–20, vorzugsweise 0,005–10 Gew.-% Wirkstoff.

Die Wirkstoffkonzentrationen können je nach Art der Formulierung, des Anwendungsverfahrens, des Zweckes, Zeitpunktes und Ortes der Anwendung und dem Befallsgrad mit pathogenen Pilzen variiert werden.

Nach Bedarf können die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe vermischt mit anderen landwirtschaftlichen Schädlingsbekämpfungsmitteln, wie z. B. Insektiziden, anderen Fungiziden, Akariziden, Nematiziden, Antivirumitteln, Herbiziden, Pflanzenwachstumsregulatoren oder Lockstoffen wie organischen Phosphorverbindungen, Carbamaten, Dithio- oder Thiolcarbamaten, organischen chlorhaltigen Verbindungen, Dinitroverbindungen, Organo-schwefel- oder Organometallverbindungen, antibiotischen Substanzen, substituierten Diphenylätherverbindungen, Harnstoffverbindungen und Triazinverbindungen und/oder Düngemitteln eingesetzt werden.

Als Anwendungsverfahren kann jedes auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfungsmittel übliche Verfahren wie z. B. Verstreuen, Sprühen, Vernebeln, Zerstäuben, Bestäuben, Aufbringen auf die Wasseroberfläche oder Aufschütten, Verräuchern, Bodenbehandlung wie z. B. Besprengen, Verdampfen oder Bewässern, Oberflächenbehandlung wie z. B. Bestreichen, Anbringen von Streifen oder Bedecken oder Behandlung der Samen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Verbindungen können auch nach dem sogenannten Ultra-Low-Volume-Verfahren eingesetzt werden, das die Verwendung von Formulierungen mit einem Wirkstoffgehalt von 95–100 Gew.-% ermöglicht.

Die Dosierungsmengen pro Flächeneinheit betragen im allgemeinen 3–1000 g, vorzugsweise 30–600 g/10 a, nach Bedarf können diese Mengen jedoch über- oder unterschritten werden.

Gemäss der Erfindung wird daher eine fungizide Komposition bereitgestellt, welche als Wirkstoff eine erfindungsgemäss herstellbare neue Verbindung vermischt mit beispielsweise einem festen oder verflüssigten gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermittel oder vermischt mit einem flüssigen Verdünnungs- oder Trägermittel enthält, dem ein oberflächenaktives Mittel zugegeben wurde.

Ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzschädlingen kann darin bestehen, dass eine erfindungsgemäss herstellbare neue Verbindung allein oder in Form einer Komposition, die als Wirkstoff eine erfindungsgemäss herstellbare neue Verbindung vermischt mit einem Verdünnungs- oder Trägermittel enthält, auf die Schädlinge oder deren Lebensraum aufgebracht wird.

Ein Schutz für Ackerbauprodukte gegen Befall mit Pilzschädlingen kann darin bestehen, dass eine erfindungsgemäss herstellbare neue Verbindung allein oder vermischt mit einem Verdünnungs- oder Trägermittel unmittelbar vor und/oder während der Wachstumszeit auf das Gebiet aufgebracht wird. So können die üblichen Ernteverfahren für Ackerbauprodukte verbessert werden.

Die neuen aktiven Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung werden anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

In den Beispielen (i) bis (vii) und A und B werden die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Verbindungen mit Zah-

len bezeichnet, welche den in Tabelle A und den Beispielen 1–12 verwendeten Zahlen entsprechen. Unter Teilen sind Gewichtsteile zu verstehen.

#### Beispiel (i) Benetzbares Pulver

50 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 1, 45 Teile einer 1 : 5 Mischung (bezogen auf Gewicht) aus Kieselgur und Kaolinit und 5 Teile eines Emulgators (Polyoxyäthylenalkylphenyläther) wurden vermischt und zu einem benetzbaren Pulver vermahlen. Das Pulver wurde mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 0,05% eingestellt und auf die Pilzschädlinge und/oder deren Lebensraum versprüht.

#### Beispiel (ii) Emulsion

30 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 2, 30 Teile Xylol, 30 Teile hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe und 10 Teile Polyoxyäthylenalkylphenyläther wurden durch inniges Vermengen in eine Emulsion übergeführt. Diese wurde mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 0,05 Gew.-% verdünnt und auf die Pilze und/oder deren Lebensraum versprüht.

#### Beispiel (iii) Staub

2 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 12 und 98 Teile eines Gemisches 1 : 3 von Talk und Ton wurden zu einem Staub vermischt, welcher auf die Pilze und/oder deren Lebensraum aufgebracht wurde.

#### Beispiel (iv) Staub

1,5 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 3, 0,5 Teile Isopropylhydrogenphosphat (PAP) und 98 Teile eines 1 : 3 Gemisches (bezogen auf Gewicht) aus Talk und Ton wurden zu einem Staub vermischt, welcher auf die Pilze und/oder deren Lebensraum aufgebracht wurde.

#### Beispiel (v) Granulat

Ein Gemisch von 10 Teilen der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 4, 10 Teilen Bentonit, 78 Teilen einer 1 : 3 Mischung von Talk und Ton und 2 Teilen Ligninsulfonat wurde mit 25 Teilen Wasser versetzt und innig vermengt, mittels Extrusionsgranulator in Teilchen von 840–420 µ und durch Trocknen bei einer Temperatur von 40–50 °C in ein Granulat übergeführt, welches auf die Pilze und/oder deren Lebensraum verstreut wurde.

#### Beispiel (vi) Granulat

95 Teile Tonteilchen mit einer Korngrössenverteilung von 0,2–2 mm wurden in einen Drehmixer eingebracht und während des Drehens gleichmässig mit 5 Teilen der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 5 (gelöst in einem organischen Lösungsmittel) besprüht. Das Gemisch wurde dann durch Trocknen bei einer Temperatur von 40–50 °C in ein Granulat übergeführt, welches auf die Pilze und/oder ihren Lebensraum verstreut wurde.

#### Beispiel (vii) Öliges Mittel

0,5 Teile der erfindungsgemässen Verbindung Nr. 11, 20 Teile hochsiedende aromatische Verbindungen und 79,5 Teile Kerosin wurden unter Rühren in ein öliges Mittel überge-

6

führt, das auf die Pilze und/oder deren Lebensraum verteilt wurde.

Im Vergleich zu bekannten Wirkstoffen ähnlicher Struktur oder Wirkung weisen die neuen, erfindungsgemässen Verbindungen wesentlich verbesserte technische Eigenschaften auf und sind von sehr geringer Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind daher von grossem Nutzen.

#### Beispiel A

Versuch auf Wirkung gegenüber *Pellicularia sasakii* (Trockenfäule an Blattscheiden):  
Topftestpräparat der fungiziden Komposition.  
Wirkstoff: 50 Gew.-Teile

15 Trägermittel: 45 Teile eines 1 : 3 Gemisches aus Kieselgur und Kaolin

Emulgator: 5 Gew.-Teile Polyoxyäthylenalkylphenyläther

Die oben angeführten Mengen an Wirkstoff, Trägermittel und Emulgator wurden zu einem benetzbaren Pulver vermischt, das durch Verdünnen mit Wasser in die gewünschte Konzentration übergeführt wurde.

#### Testverfahren:

Reispflanzen (Varietät Kinmaze) wurden in Wagnertöpfe ( $1/500$  a) eingepflanzt und unter den Bedingungen von überfluteten Reisfeldern gehalten. Kurz nach dem Ansetzen von Ähren wurde das flüssige Präparat, welches den Wirkstoff in der gewünschten Konzentrationsmenge enthält, in Mengen von 100 ml pro 3 Töpfe auf diese aufgebracht.

Einen Tag nach dem Aufbringen des Wirkstoffes auf die Töpfe wurden die unteren Teile der Pflanzen mit *Pellicularia sasakii* (die zur Bildung der Sclerotia 10 Tage lang auf einem Gerstennährboden gehalten worden war) beimpft. Darauf wurden die Pflanzen in einem Treibhaus bei einer Temperatur von 28–30 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von wenigstens 95% gehalten. Darauf wurde der Befallsgrad bewertet und die Phytotoxizität des Wirkstoffes überprüft. Bei der Bewertung wurde das Ausmass des Befalls vom Impfpunkt am unteren Teil der Pflanzen aus bemessen und folgende Berechnung angestellt:

$$\text{Befallsgrad: \%} = \frac{3n_3 + 2n_2 + n_1 + n_0}{3N} \times 100$$

45 worin

N die Gesamtzahl der beobachteten Pflanzenstengel,

$n_0$  die Anzahl der nicht befallenen Stengel,

$n_1$  die Anzahl der Stengel, die nur vom unteren Abschnitt der ersten Blattscheide an befallen waren,

50  $n_2$  die Anzahl der Stengel, die nur vom unteren Abschnitt bis zum zweiten Blattscheidenabschnitt befallen waren, und

$n_3$  die Anzahl der Stengel bedeutet, die vom unteren Abschnitt bis wenigstens zum dritten Blattscheidenabschnitt befallen waren.

Die Testergebnisse sind aus Tabelle A ersichtlich. Das in der Spalte «Phytotoxizität» der Tabelle aufscheinende Symbol «-» bedeutet, dass keine Phytotoxizität beobachtet wurde.

Tabelle A  
Ergebnisse des Versuchs auf Wirkung gegenüber *Pellicularia sasakii*

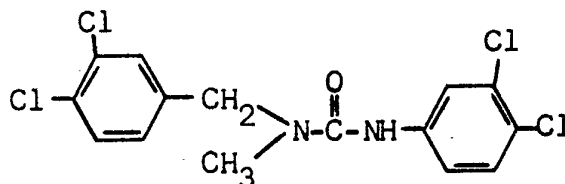
| Verbindung<br>Nr. | Wirkstoffkonzentration<br>(%) | Befallsgrad<br>(%) | Phytotoxizität |
|-------------------|-------------------------------|--------------------|----------------|
| 1                 | 0,0125                        | 0                  | —              |
|                   | 0,025                         | —                  | —              |
|                   | 0,05                          | 0                  | —              |

Tabelle A (Fortsetzung)  
Ergebnisse des Versuchs auf Wirkung gegenüber *Pellicularia sasakii*

| Verbindung<br>Nr.                                      | Wirkstoffkonzentration<br>(%) | Befallsgrad<br>(%) | Phytotoxizität |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------|
| 2                                                      | 0,0125                        | 0                  | —              |
|                                                        | 0,025                         | —                  | —              |
|                                                        | 0,05                          | 0                  | —              |
| 3                                                      | 0,025                         | 1,0                | —              |
|                                                        | 0,05                          | 0                  | —              |
| 4                                                      | 0,05                          | 17,3               | —              |
|                                                        | 0,1                           | 9,5                | —              |
| 5                                                      | 0,05                          | 20,6               | —              |
|                                                        | 0,1                           | 11,0               | —              |
| 6                                                      | 0,1                           | 18,7               | —              |
| 7                                                      | 0,05                          | 25,3               | —              |
|                                                        | 0,1                           | 8,5                | —              |
| 8                                                      | 0,1                           | 20,0               | —              |
| 9                                                      | 0,1                           | 17,0               | —              |
| 10                                                     | 0,1                           | 20,3               | —              |
| 11                                                     | 0,1                           | 12,7               | —              |
| 12                                                     | 0,025                         | 3,5                | —              |
|                                                        | 0,5                           | 0                  | —              |
| «V-1»                                                  |                               |                    |                |
| Vergleichsver-<br>bindung                              | 0,05                          | 73,6               | —              |
|                                                        | 0,1                           | 54,8               | —              |
| «Polyoxine»<br>handelübliches<br>Produkt zum Vergleich | 0,0045                        | 21,5               | —              |
| «Monzent»<br>handelsübliches<br>Produkt zum Vergleich  | 0,008<br>(Urbazid)            | 2,0                | +              |
| keine Behandlung                                       |                               | 78,3               | —              |

Anmerkung:

1. «V-1»:



Diese Verbindung ist in der JA-Patentveröffentlichung 29252/1969 geoffenbart.

2. «Polyoxine» – ein Polyoxinkomplex

3. «Monzent»: als Monzent 80 wp.

#### Beispiel B

Test auf Wirkung gegenüber *Rhizoctonia solani* (Umfallkrankheit der Keimlinge)

Dieser Test betrifft die Behandlung des Erdreichs mit dem Wirkstoff zur Bekämpfung des vom Erdreich übertragenen Pilzes *Rhizoctonia solani*, der die Umfallkrankheit der Keimlinge verschiedener Ackerbaupflanzen verursacht.

Für die Herstellung eines geeigneten Präparates wurden 3 Gew.-Teile Wirkstoff mit 97 Teilen Talk zu einem Pulver vermischt.

Testverfahren:

*Rhizoctonia solani*, der 10 Tage lang auf einem Kleieboden kultiviert worden war, wurde zum Beimpfen eines Hochlandfeldes mit Ton-Lehm-Erdreich verwendet. Dann wurde das genannte Wirkstoffpräparat mit der ge-

wünschten Wirkstoffkonzentration in das Erdreich eingebracht und gründlich vermischt. Behandeltes Erdreich und unbehandeltes Erdreich zur Kontrolle wurden in Kunststoffkästen mit einem Flächenausmass von 27 × 18 cm und einer Tiefe von 9 cm eingebracht. In diese Kästen wurden die Samen von Gurken und Auberginen in einer Menge von 50 Samenkörnern pro Kasten eingesät. Die Kästen wurden in einem Treibhaus unter normalen Pflanzenwachstumsbedingungen gehalten. In regelmässigen Zeitabständen wurden die Pflanzen beobachtet, um die Anzahl der vom Pilz befallenen Keimlinge und die Phytotoxizität des Wirkstoffes zu ermitteln. 25 Tage nach dem Einsäen wurde die Gesamtzahl der befallenen Keimlinge festgestellt.

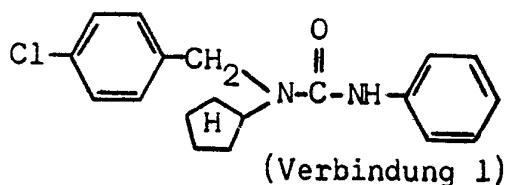
Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle B ersichtlich. Das Symbol «—», das in der Spalte «Phytotoxizität» der Tabelle aufscheint, bedeutet, dass keine Phytotoxizität zu beobachten war.

Tabelle B  
Ergebnisse des Tests auf Wirkung gegenüber *Rhizoctonia solani*

| Verbindung<br>Nr.     | Wirkstoff-<br>konzentration<br>(ppm) | Gurke<br>Befallsgrad<br>(%) | Phytotoxizität | Aubergine-<br>Befallsgrad<br>(%) | Phytotoxizität |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| 1                     | 12,5                                 | 0                           | —              | 0                                | —              |
|                       | 25                                   | 0                           | —              | 0                                | —              |
|                       | 50                                   | 0                           | —              | 0                                | —              |
| 2                     | 50                                   | 6,5                         | —              | 3,8                              | —              |
| 4                     | 25                                   | 8,5                         | —              | 5,0                              | —              |
|                       | 50                                   | 0                           | —              | 0                                | —              |
| «V-1»                 |                                      |                             |                |                                  |                |
| Vergleichsverbindung  | 50                                   | 100                         | —              | 100                              | —              |
| «PCNB»                |                                      |                             |                |                                  |                |
| handelsübliches       |                                      |                             |                |                                  |                |
| Produkt zum Vergleich | 50                                   | 10,0                        | —              | 5,0                              | —              |
| keine Behandlung      |                                      | 100                         |                | 100                              |                |

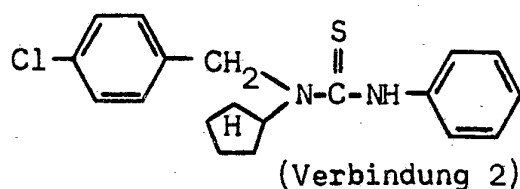
1. Wirkstoffkonzentration = ppm Wirkstoff, bezogen auf das Volumen des Erdreichs.
2. «V-1» hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle A.
3. «PCNB» – Pentachlornitrobenzol.

Beispiel 1



Eine Lösung von 12 g (0,1 Mol) Phenylisocyanat in 50 ml Hexan wurde einer Lösung von 21 g (0,1 Mol) N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentylamin in 400 ml Hexan unter Kühlung und Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich gesteigert und die Lösung wurde dann bei 50 °C etwa 7 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde aus einem Lösungsmittelgemisch von Hexan-Äthylalkohol umkristallisiert, dieses Verfahren ergab eine Ausbeute von 31 g N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-N'-phenylharnstoff (95%). Schmelzpunkt: 129–134 °C.

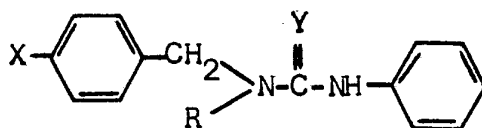
Beispiel 2



Analog Beispiel 1 wurden 21 g (0,1 Mol) N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentylamin mit 13,5 g (0,1 Mol) Phenylisothiocyanat umgesetzt. Es wurden 32 g N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-N'-phenylthioharnstoff erhalten, was einer Ausbeute von 92% entspricht. Schmelzpunkt: 129–132 °C.

Beispiele 3–11

Die Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen in der nachstehenden Tabelle wurden analog Beispiel 1 hergestellt.

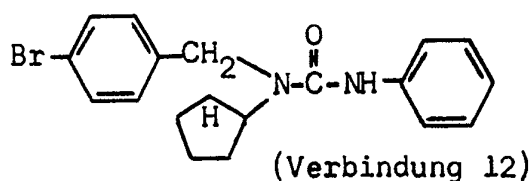


| Verbindung<br>Nr. | R | X  | Y | Physikalische<br>Konstante<br>(Schmelzpunkt) |
|-------------------|---|----|---|----------------------------------------------|
| 3                 |   | Br | S | 129–131 °C                                   |
| 4                 |   | Cl | O | 155,0 °C                                     |
| 5                 |   | Cl | S | 140–143 °C                                   |
| 6                 |   | Cl | O | 195–196 °C                                   |

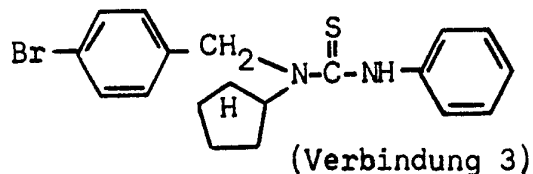
(Fortsetzung)

| Verbindung<br>Nr. | R | X  | Y | Physikalische<br>Konstante<br>(Schmelzpunkt) |
|-------------------|---|----|---|----------------------------------------------|
| 7                 |   | Cl | S | 179–180,5 °C                                 |
| 8                 |   | Cl | O | 138–140 °C                                   |
| 9                 |   | Cl | S | 146–149 °C                                   |
| 10                |   | Cl | O | 143–145 °C                                   |
| 11                |   | Cl | S | 145–147 °C                                   |

Beispiel 12



Beispiel 13



Analog Beispiel 12 wurden 19 g (0,2 Mol) Anilin mit N-

4-Brombenzyl-N-cyclopentylthiocarbamoylchlorid umgesetzt, es wurden 34 g (0,1 Mol) N-4-Brombenzyl-N-cyclopentyl-N'-phenylthioharnstoff erhalten, was einer Ausbeute von 80% entspricht. Schmelzpunkt: 129–131 °C.

Eine Lösung von 32 g (0,1 Mol) N-4-Brombenzyl-N-cyclopentylcarbomoylchlorid in 100 ml Toluol wurde einer Lösung von 19 g (0,2 Mol) Anilin in 400 ml Toluol unter Kühlung und Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich gesteigert und hierauf wurde etwa 10 Stunden lang bei 70–80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Anilinhydrochlorid abfiltriert. Die Toluolschicht wurde mit Wasser, 1%igem, wässrigem Natriumcarbonat, 1%iger Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Darauf wurde das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem Lösungsmittelgemisch von Hexan und Äthylalkohol umkristallisiert, es wurden 29 g N-4-Brombenzyl-N-cyclopentyl-N'-phenylthioharnstoff erhalten, was einer Ausbeute von 78% entspricht. Schmelzpunkt: 130–132 °C.