



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 160 A5

51 Int. Cl.⁶: A 01 N 037/18
A 01 N 043/54

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02155/93

22 Anmeldungsdatum: 16.07.1993

24 Patent erteilt: 31.01.1996

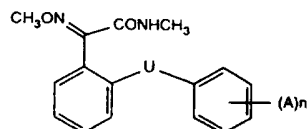
45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1996

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
4002 Basel (CH)

72 Erfinder:
Zeun, Ronald Dr., Neuenburg (DE)
Zurflüh, René Dr., Bülach (CH)

54 Mikrobizide.

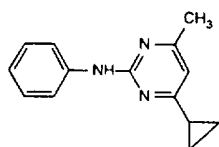
57 Das Pflanzenmikrobizide Mittel enthält zwei Wirkstoff-Komponenten, nämlich als Komponente I eine Verbindung der Formel IC



IC

worin bedeuten:

U Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{O}-$, und A gleich oder verschieden Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl, und n 0 bis 3;
und als Komponente II das 2-Anilinopyrimidin der Formel



II

4-Cyclopropyl-6-methyl-N-phenyl-2-pyrimidinamin oder ei-

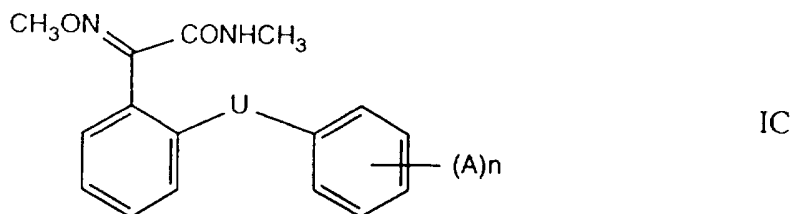
nes ihrer Salze oder ihrer Metallkomplexe. Solche Mischungen zeigen synergistisch gesteigerte Wirkung bei der Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue mikrobizide Zweikomponenten-Gemische mit synergistisch gesteigerter Wirkung und Verfahren zur Anwendung solcher Gemische im Pflanzenschutz.

Die Komponente I ist eine Strobilurin-analoge Verbindung der Formel IC

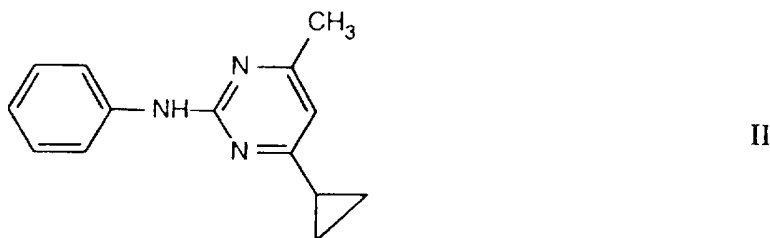


worin bedeuten:

U Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{O}-$, und

A gleich oder verschieden Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl, und n 0 bis 3. (Referenzen: EP-A 398 692; EP-A 547 825)

Die Komponente II ist das 2-Anilinopyrimidin der Formel II



4-Cyclopropyl-6-methyl-2-phenylpyrimidinamin oder eines seiner Salze oder seiner Metallkomplexe (Referenz: EP-A 310 550).

Die Erfindung betrifft auch Salze und Metallkomplexe der Verbindungen I und II.

Unter den Säuren, die zur Herstellung von Salzen der Formel I oder II verwendet werden können, sind zu nennen:

Halogenwasserstoffsäure wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und organische Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thiocysäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Der Begriff Salze schliesst auch Metallkomplexe von basischen Komponenten I und II ein. Diese Komplexe können wahlweise nur eine Komponente oder auch beide Komponenten unabhängig betreffen. Es lassen sich auch Metallkomplexe herstellen, die beide Wirkstoffe I und II miteinander zu einem gemischten Komplex verbinden.

Metallkomplexe bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten usw. der Elemente der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink usw. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein- oder mehrkernig auftreten, d.h. sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Jod; bevorzugt sind Fluor, Chlor und Brom.

Der Alkylteil in den C_1-C_4 -Alkylgruppen und C_1-C_4 -Alkoxygruppen ist Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl und tert. Butyl; bevorzugt sind Methyl und Methoxy.

Die Verbindungen der Formel IC treten aufgrund ihrer aliphatischen bzw. Imino-Doppelbindung in der E- und Z-Form auf. Ferner können Atropisomere auftreten. Die Formel IC soll alle möglichen Isomeren sowie deren Gemische umfassen.

Bevorzugt sind die Verbindungen IC in der E-Form.

Bevorzugte Mischungen sind solche worin in der Verbindung IC

U Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{O}-$,

A Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl, und
n 0, 1 oder 2;

ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen
2-(2-Phenoxyphenyl)-2-methoxyimino-N-methylacetamid und

2-[2-(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]-phenyl]-2-methoxyimino-N-methylacetamid und von diesen beiden
insbesondere die E-Isomeren, die hier und im folgenden IC-1* bzw IC-2* genannt werden sollen.

Dem erfindungsgemässen Wirkstoffgemisch kann man auch weitere agrarchemische Aktivsubstanzen
wie Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Wuchsregulatoren und Düngemittel, insbesondere
aber weitere Mikrobizide, zufügen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass Mischungen der Komponenten I und II in ihrer
fungiziden Wirkung nicht nur additive Wirkung, sondern deutliche synergistisch gesteigerte Wirkung ent-
falten.

Die erfindungsgemässe Mischung hat den besonderen Vorteil, Resistenzbildungen bei Pflanzenkrank-
heiten vorzubeugen, da die mikrobizide Wirkung der beiden Komponenten I und II auf unterschiedliche
biochemische Mechanismen zurückzuführen sind. Während Strobilurin-Analoga vom Typ I die Mitochon-
drien-Atmung durch Blockierung des Elektronentransfers am Cytochrom bc₁ Komplex hemmen, beruht
die Aktivität des Pyrimidinamins II auf der Hemmung der Aminosäure-Synthese.

Die vorliegende Erfindung stellt daher eine ganz wesentliche Bereicherung der Technik dar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist neben dem Zweikomponenten-Gemisch auch ein Verfah-
ren zur Bekämpfung von Pilzen, das gekennzeichnet ist durch Behandlung einer durch Pilze befallenen
oder gefährdeten Stelle in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig mit a) einem Wirkstoff der Formel I
oder einem seiner Salze, und mit b) dem Wirkstoff der Formel II oder einem seiner Salze, wobei die
Salze auch so gewählt sein können, dass beide Wirkstoffe an einem Säurerest oder, im Falle eines
Metallkomplexes, an ein zentrales Metall-Kation gebunden sind.

Günstige Mischungsverhältnisse der beiden Wirkstoffe sind I:II = 1:20 bis 10:1, bevorzugt I:II = 1:6
bis 3:1.

In vielen Fällen sind Mischungen vorteilhaft, bei denen das Mischungsverhältnis der reinen Aktivsub-
stanzen I:II = 1:3 bis 1:1 beträgt, z.B. 1:2, 2:3, 2:5, 3:4.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffmischungen I + II besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive
und systemische Fungizid-Eigenschaften zum Schutz von Pflanzen. Mit den vorliegenden Wirkstoffmi-
schungen können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen,
Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Mikroorganismen eingedämmt oder ver-
schont werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Mikroorganismen ver-
schont bleiben.

Die Wirkstoff-Gemische sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze
wirksam: Ascomyceten (z.B. Venturia, Podosphaena, Erysiphe, Monilinia, Uncinula); Basidiomyceten
(z.B. die Gattung Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); Fungi imperfecti (z.B. Botrytis, Helminthosporium,
Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia und insbesondere Pseudocer-
cospora herpotrichoides). Die Wirkstoffgemische wirken systemisch. Sie können auch als Beizmittel
zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklinge zum Schutz vor Pilzin-
fektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Die erfin-
dungsgemässen Wirkstoff-Gemische zeichnen sich durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit und
durch Umweltfreundlichkeit aus.

Als Zielkulturen für die hierin offenbarten Indikationsgebiete gelten im Rahmen dieser Erfindung z.B.
folgende Pflanzenarten: Getreide (Weizen, Triticale, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Ver-
wandte); Rüben (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (Äpfel, Birnen, Pflaumen,
Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (Bohnen, Linsen,
Erbsen, Soja); Ölkulturen (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüs-
se); Gurkengewächse (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute);
Citrusfrüchte (Orangen, Zitronen, Grapefruit, Mandarinen); Gemüsesorten (Spinat, Kopfsalat, Spargel,
Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (Avocado, Cinnamomum,
Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weinreben, Hopfen, Bana-
nen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen (Blumen, Sträucher, Laubbäume und Nadelbäu-
me wie Koniferen). Diese Aufzählung stellt keine Limitierung dar.

Besonders wirksam sind die erfindungsgemässen Wirkstoffgemische als Fungizide im Getreide, in
Kartoffeln, in Reben und im Obstbau; ganz besonders bevorzugt im Getreide und auf Obst- und Gemü-
sekulturen.

Die Wirkstoff-Gemische der Formeln I und II werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen
verwendet. Die Wirkstoffe der Formel I und der Wirkstoff der Formel II können gleichzeitig, können aber
auch nacheinander am selben Tage auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden, zu-
sammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder
anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulie-
rungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lö-
sungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoff-Gemisches das mindestens je einen dieser Wirkstoffe I und II enthält, ist das Aufbringen auf die oberirdischen Pflanzenteile, vor allem das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich nach den biologischen und klimatischen Lebensbedingungen für den Erreger. Die Wirkstoffe können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung trinkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formeln I und II können zur Saatgutbehandlung z.B. auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Knollen bzw. Körner entweder nacheinander in einer flüssigen Zubereitung eines Wirkstoffs trinkt oder sie mit einer bereits kombinierten feuchten oder trockenen Zubereitung beschichtet. Darüberhinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten bei Pflanzen möglich, z.B. die gezielte Behandlung der Knospen oder der Fruchtstände.

Die Verbindungen der Kombination werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, oder durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen des Wirkstoffgemischs liegen im allgemeinen bei 5 g bis 1000 g AS/ha, bevorzugt bei 50 g bis 700 g AS/ha, besonders bevorzugt bei 60 g bis 500 g AS/ha. Für die Saatgutbehandlung sind die Aufwandmengen 0.5 g–800 g, vorzugsweise 5 g–100 g AS pro 100 kg Saatgut.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylogemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether oder -ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehl verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art der zu formulierenden Wirkstoffe der Formeln I und II nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen erschienen:

– «Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual» MC Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988.

– M. and J. Ash, «Encyclopedia of Surfactants», Vol. I–III, Cherrical Publishing Co., New York, 1980–1981.

Besonders vorteilhafte, applikationsfördernde Zuschlagstoffe sind ferner natürliche oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kepheline und Lecithine, wie z.B. Phosphatidylethanolamin, Phosphatidylserin, Phosphatidylglycerin, Lysolecithin.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95% Wirkstoffe der Formeln I und II, 99,9 bis 1%, insbesondere 99,9 bis 5% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Derartige (agro)chemische Mittel sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, wobei «Wirkstoff» ein Gemisch aus Verbindung I und Verbindung II in einem bestimmten Mischungs-Verhältnis bedeutet.

Formulierungsbeispiele

	Spritzpulver	a)	b)	c)
5	Wirkstoff [I:II = 4:1(a), 1:1(b), 1:2(c)]	25%	50%	75%
	Na-Ligninsulfonat	5%	5%	–
	Na-Laurylsulfat	3%	–	5%
10	Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	–	6%	10%
	Octylphenolpolyethylenglykolether (7–8 Mol Ethylenoxid)	–	2%	–
	Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
	Kaolin	62%	27%	–

15 Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

20	Emulsions-Konzentrat	
	Wirkstoff (I:II = 2:3)	10%
	Octylphenolpolyethylenglykolether (4–5 Mol Ethylenoxid)	3%
25	Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%
	Ricinusölpolyglykolether (35 Mol Ethylenoxid)	4%
30	Cyclohexanon	30%
	Xylolgemisch	50%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Verdünnung hergestellt werden, die sich im Pflanzenschutz, einsetzen lassen.

35	Stäubemittel	a)	b)	c)
	Wirkstoff [I:II = 1:4(a); 1:5(b) und 1:1(c)]	5%	6%	4%
40	Talkum	95%	–	–
	Kaolin	–	94%	–
	Gesteinsmehl	–	–	96%

45 Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird. Solche Pulver lassen sich auch zur Trockenbeize für Saatgut verwenden.

50	Extruder Granulat	
	Wirkstoff (I:II = 3:4)	14%
	Na-Ligninsulfonat	2%
	Carboxymethylcellulose	1%
55	Kaolin	83%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

 Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff (I:II = 3:5)	8%
Polyethylenglykol (MG 200)	3%
Kaolin	89%
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

 Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff (I:II = 3:7)	40%
Propylenglykol	10%
Nonylphenolpolyethylenglykoether (15 Mol Et-oxid)	6%
Na-Ligninsulfonat	10%
Carboxymethylcellulose	1%
Silikonöl (in Form 75%ig. wässriger Emulsion)	1%
Wasser	32%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Verdünnung hergestellt werden können. Mit solchen Verdünnungen kann man lebende Pflanzen sowie pflanzliches Vermehrungsgut durch Besprühen, Begiessen oder Eintauchen behandeln und vor Mikroorganismen-Befall schützen.

Biologische Beispiele

Die folgenden Versuche wurden mit Gemischen der weiter oben genannten Einzelverbindungen IC-1* bzw. IC-2* und II durchgeführt. Ihre Wirkungsverbesserungen in den folgenden sowie weiteren biologischen Versuchen sind weitgehend repräsentativ für die Wirkungsverbesserungen bei anderen Vertretern der Formel I.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombination grösser ist als die Summe aus der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung E für eine gegebene Wirkstoff-Kombination, z.B. zweier Fungizide, gehorcht der sogenannten COLBY-Formel und kann wie folgt berechnet werden, (COLBY, LR. «Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations». Weeds 15, Seiten 20–22, 1967) (LIMPEL and al., 1962 «Weeds control by ... certain combinations». Proc. NEWCL, Vol. 16, pp. 48–53):
(g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz je Hektar)

X = % Wirkung durch Fungizid I bei p g AS/ha

Y = % Wirkung durch Fungizid II bei q g AS/ha

E = die erwartete Wirkung der Fungizide I + II bei p + q g AS/ha Aufwandmenge (additive Wirkung),

$$\text{dann ist nach Colby: } E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Wenn die tatsächlich beobachtete Wirkung (O) grösser ist als die erwartete, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

Beispiel 1: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Reben

5 Wochen alte Rebensämlinge werden mit einer aus der formulierten Prüfsubstanz hergestellten Suspension besprüht und nach 2 Tagen mit einer Konidien suspension von B.cinerea infiziert. Nach 4-tägiger Inkubation bei 21°C und 95–100% rel. Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus wird der Befall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 2: Wirkung gegen *Venturia inaequalis* auf Äpfeln

Apfelstecklinge mit 10 bis 20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus dem formulierten Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombination hergestellten Spritzbrühe tropfnass eingesprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert, anschliessend werden die behandelten Pflanzen während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C inkubiert und während weiteren 10 Tagen im Gewächshaus bei 20–24°C aufgestellt. 15 Tage nach der Infektion wird der Pilzbefall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 3: Wirkung gegen *Pseudocercospora herpotrichoides* auf Weizen

10 Tage alte Weizenpflanzen werden mit einer aus dem formulierten Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombination hergestellten Spritzbrühe tropfnass eingesprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes (Wheat- bzw. Rye-Typ) infiziert, anschliessend werden die behandelten Pflanzen während 2 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C inkubiert und während 8 weiteren Wochen in einer Klimakammer bei 12°C aufgestellt. 9 Wochen nach der Infektion wird der Pilzbefall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 4: Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf Winterweizen

In Töpfen von 16 cm Durchmesser werden im Gewächshaus ca. 20 Pflanzen der Winterweizensorte «Bernina» bei 20°C und 60% relativer Luftfeuchte während 12 Std. bei Tag bzw. bei 16°C und 80% relativer Luftfeuchte während der Nacht herangezogen. Zu Beginn der Bestockung (EC 21) werden die Pflanzen mit einem Isolat von *Erysiphe graminis* f.sp. *tritici* inokuliert.

3 Tage nach der Inokulation wird der Einzelwirkstoff bzw. das Fungizid-Gemisch als wässrige Suspension mit einem Spritzbalken unter Feldbedingungen mit einer Wasseraufwandmenge von 500 l/ha appliziert. 4 Tage bzw. 11 Tage nach der Applikation wird die Veränderung des Befalls auf der bei der Inokulation vorhandenen Blattfläche bestimmt (Auswertung des Primärbefalls). Jeder der Versuche läuft in 3 Wiederholungen. Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 5: Wirkung gegen *Pyrenophora teres* auf Gerste

6 Tage alte Gerstenpflanzen werden mit einer aus dem formulierten Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombination hergestellten Spritzbrühe tropfnass besprüht. Nach 2 Tagen werden die Pflanzen mit Sporensuspension von *Pyrenophora teres* inokuliert und bei 21°C und 90–100% Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus inkubiert. Nach einer Woche wird der Pilzbefall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 6: Wirkung gegen *Phytophthora infestans* auf Tomaten

Tomatenpflanzen werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten wässrigen Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) tropfnass besprüht und 24 Stunden später mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5-tägiger Inkubation bei 21°C und 95–100% rel. Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus wird der Befall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 7: Wirkung gegen *Plasmopara viticola* auf Reben

Rebensämlinge im 4 bis 5 Blatt-Stadium werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten wässrigen Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) tropfnass besprüht und 24 Stunden später mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 6-tägiger Inkubation bei 21°C und 90–100% rel. Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus wird der Befall beurteilt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Beispiel 8: Wirkung gegen *Alternaria solani*

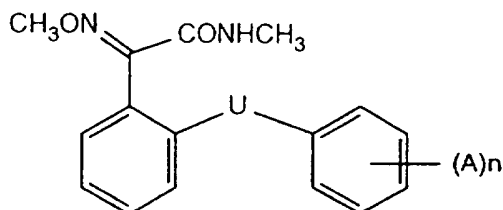
Der *Alternaria*-Stamm wird während einer Woche auf 20%ig. V8-Agar bei 22°C im Dunkeln kultiviert.

Zur Prüfung der Fungizid-Aktivität werden abgestufte Wirkstoffkonzentrationen in V8-Agar eingearbeitet, auf dessen Oberfläche in der Petrischale *A. solani* inoculiert wird. Jede Konzentration läuft in 4 Wiederholungen. Nach 7 Tagen wird das radiale Wachstum des Pilzes bzw. dessen Hemmung bestimmt.

Dabei tritt bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Komponenten I + II eine synergistisch gesteigerte Fungizid-Wirkung auf.

Patentansprüche

1. Pflanzenmikrobizides Mittel enthaltend zwei Wirkstoff-Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente I eine Verbindung der Formel IC

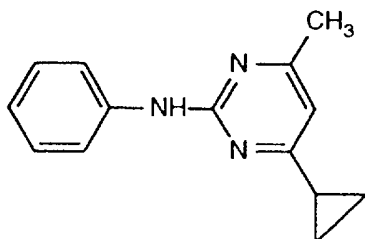


IC

worin bedeuten:

U Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{O}-$, und

A Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl, und n 0 bis 3;
und dass die Komponente II das 2-Anilinopyrimidin der Formel II



II

4-Cyclopropyl-6-methyl-N-phenyl-2-pyrimidinamin oder eines ihrer Salze oder ihrer Metallkomplexe ist.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, worin die Verbindungen der Formeln IC in der E-Form vorliegen.

3. Mittel gemäss Anspruch 1, worin in Verbindung IC

U Sauerstoff oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{O}-$,

A Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl, und

n 0, 1 oder 2 bedeuten.

4. Mittel gemäss Anspruch 3, worin die Verbindung IC

2-(2-Phenoxyphenyl)-2-methoxyimino-N-methylacetamid oder

2-[2-(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]-phenyl]-2-methoxyimino-N-methylacetamid ist.

5. Mittel gemäss Anspruch 4, worin die Verbindungen IC in der E-Form vorliegen.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis I:II = 1:20 bis 10:1 beträgt.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis I:II = 1:6 bis 3:1 beträgt.

8. Verwendung eines Mittels gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung und Verhütung von Pflanzenkrankheiten.

9. Verfahren zur Bekämpfung und Verhütung von Pflanzenkrankheiten, dadurch gekennzeichnet, dass man in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig eine durch Pilze befallene oder gefährdete Stelle mit der Komponente I und der Komponente II gemäss Anspruch 1 behandelt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, wobei als Komponente I eine Verbindung IC gemäss Anspruch 4, verwendet wird.