

PATENTSCHRIFT 144 707

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	144 707	(44)	05.11.80	Int. Cl. ³	
(21)	AP A 01 N / 214 145	(22)	05.07.79	3(51)	A 01 N 43/34
(31)	P 28 30 127.1	(32)	08.07.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

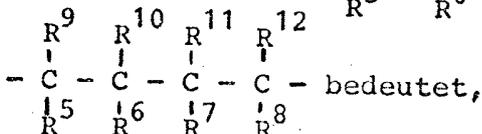
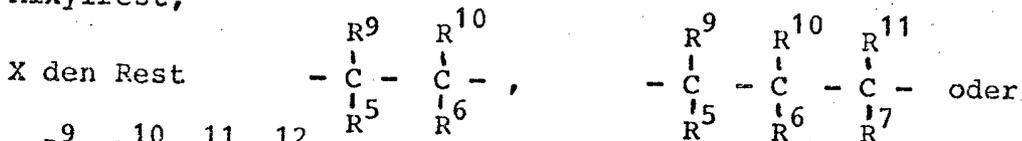
(72) Buschmann, Ernst, Dr.; Zeeh, Bernd, Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.; Goetz, Norbert, Dr., DE

(73) BASF AG, Ludwigshafen, DE

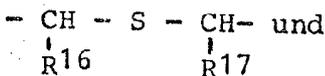
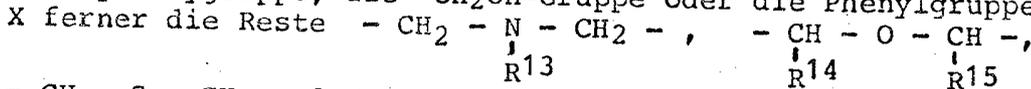
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Fungizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein N-Arylpropylsubstituiertes cyclisches Amin der Formel, in der R¹ einen Alkylrest, Cycloalkylrest, einen Halogenalkylrest, R² einen Alkylrest, einen Alkoxyrest, Halogen, m = 0 bis 3, wobei falls m = 0 ist, R¹ einen Halogenalkylrest bedeutet, R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest,



wobei R⁵ bis R¹² ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest, die Hydroxygruppe, die -CH₂OH-Gruppe oder die Phenylgruppe bedeuten, X ferner die Reste



R¹³ bis R¹⁷ ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest bedeuten, ferner einer der Reste R⁵ bis R¹² und R¹⁴ bis R¹⁷ mit zwei verschiedenen Kohlenstoffen in Form einer Alkylenbrücke verbunden sein kann und ferner zwei der Reste R⁵ bis R¹² und R¹⁴ bis R¹⁷ zusammen eine Kohlenstoffkette in Form eines ankondensierten Cycloalkylrings oder aromatischen Rings bilden können und R¹⁸ ein Wasserstoffatom oder einen Alkoxyrest bedeutet sowie ihre Salze, Molekül- und Additionsverbindungen. - Formel -

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird bei der Bekämpfung von insbesondere pflanzenpathogenen Pilzen angewendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, N-Tridecyl-2,6-dimethyl-morpholin, seine Salze und seine Molekül- und Additionsverbindungen als Fungizide zu verwenden (DE-PS 1 164 152, DE-PS 1 173 722, DE-OS 2 461 513). Seine fungizide Wirkung und Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen wird jedoch nicht allen Anforderungen der Praxis gerecht.

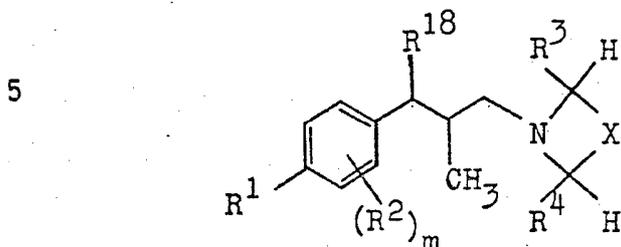
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung fungizider Mittel mit gesteigerter Wirksamkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues fungizides Mittel bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß N-Arylpropyl-substituierte cyclische Amine der Formel



10 in der

R^1 einen tertiären Alkylrest, tertiären Cycloalkylrest, einen Halogenalkylrest mit 1 bis 3 Halogenatomen,

R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Chlor, Brom oder Fluor, einen Alkoxyrest,

15 $m = 0$ bis 3, wobei, falls $m = 0$ ist,

R^1 einen Halogenalkylrest mit 1 bis 3 Halogenatomen bedeutet,

R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest,

20 X den Rest $\begin{array}{c} R^9 \quad R^{10} \\ | \quad | \\ -C - C- \\ | \quad | \\ R^5 \quad R^6 \end{array}$, $\begin{array}{c} R^9 \quad R^{10} \quad R^{11} \\ | \quad | \quad | \\ -C - C - C- \\ | \quad | \quad | \\ R^5 \quad R^6 \quad R^7 \end{array}$ oder

25 $\begin{array}{c} R^9 \quad R^{10} \quad R^{11} \quad R^{12} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ -C - C - C - C- \\ | \quad | \quad | \quad | \\ R^5 \quad R^6 \quad R^7 \quad R^8 \end{array}$ bedeutet,

wobei R^5 bis R^{12} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest, die Hydroxygruppe, die $-CH_2OH$ -Gruppe oder die Phenylgruppe bedeuten,

30 X ferner die Reste $\begin{array}{c} -CH_2-N-CH_2- \\ | \quad | \\ R^{13} \quad R^{15} \end{array}$, $\begin{array}{c} -CH-O-CH- \\ | \quad | \\ R^{14} \quad R^{15} \end{array}$

$\begin{array}{c} -CH-S-CH- \\ | \quad | \\ R^{16} \quad R^{17} \end{array}$ und

35 R^{13} bis R^{17} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest bedeuten,

ferner einer der Reste R^5 bis R^{12} und R^{14} bis R^{17} , wenn er einen Alkylrest bedeutet, gleichzeitig mit zwei verschiedenen Kohlenstoffen in Form einer Alkylenbrücke verbunden sein kann und

5 ferner zwei der Reste R^5 bis R^{12} und R^{14} bis R^{17} zusammen eine Kohlenstoffkette in Form eines ankondensierten Cycloalkylrings oder aromatischen Rings bilden können und

R^{18} ein Wasserstoffatom oder einen Alkoxyrest bedeutet

10 sowie ihre Salze, Molekül- und Additionsverbindungen eine gute fungizide Wirkung haben, die der Wirkung der bekannten Morpholinderivate überlegen ist.

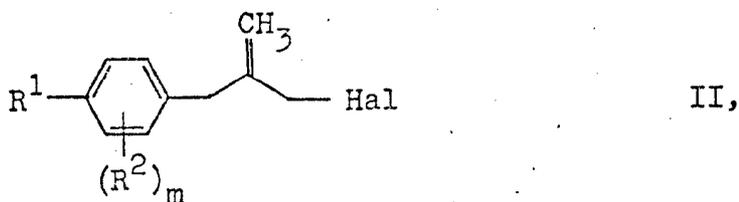
Salze sind beispielsweise die Salze mit anorganischen Säuren, z.B. Chloride, Fluoride, Bromide, Jodide, Sulfate,

15 Nitrate, Phosphate, Acetate, Propionate. Molekül- oder Additionsverbindungen entstehen beispielsweise mit Säuren von Tensiden, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

20 Die neuen Verbindungen können, soweit es sich um die 2,6-Dimethylmorpholine und 3,5-Dimethylpiperidine handelt, als cis- und trans-Isomere isoliert werden.

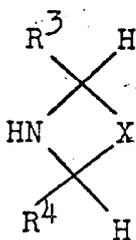
Das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen ist

25 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Halogenid der Formel



30 worin R^1 , R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal Chlor oder Brom bedeutet, umgesetzt mit einer Verbindung

35 der Formel



III,

5

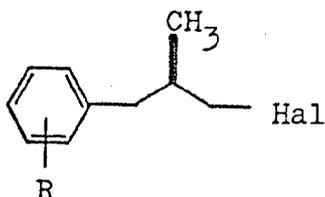
worin R^3 , R^4 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben.

10 Die Umsetzung wird beispielsweise in höhersiedenden Lösungsmitteln oder ohne Lösungsmittel im Temperaturbereich von 80 bis 200°C durchgeführt.

15 Bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von 100 bis 160°C.

Die Halogenide der entsprechenden Formel II werden erhalten durch Alkylierung von Phenylpropylhalogeniden der Formel

20



IV,

25 in der R Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest oder ein Fluoratom und Hal Brom oder Chlor bedeuten, mit einem Olefin, Alkohol oder Alkylhalogenid in Gegenwart eines sauren Katalysators und gegebenenfalls durch anschließende Umsetzung mit Chlor oder Brom.

30

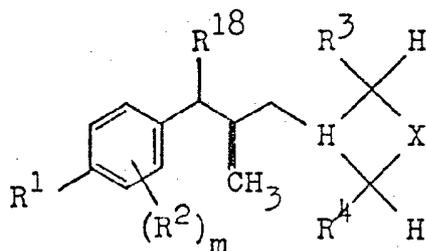
Beispielsweise erhält man durch Umsetzung von 2-Methyl-3-phenyl-propylchlorid mit 2-Methallylchlorid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure das 3-[p-(1-Chlormethyl-1-methyl-äthyl)]-phenyl-2-methyl-propylchlorid, entsprechend der folgenden Arbeitsvorschrift.

35

Herstellung von 3-[p-(1-Chlormethyl-1-methyl-äthyl)]-phenyl-2-methylpropylchlorid

Zu einer Mischung aus 17 Gewichtsteilen 2-Methyl-3-phenylpropylchlorid und 10 Gewichtsteilen 96 %iger Schwefelsäure werden 9 Gewichtsteile 2-Methylallylchlorid bei 10°C zuge-
tropft. Bei Raumtemperatur (20°C) wird 14 Stunden nachge-
rührt, das Rohprodukt wird in CHCl₃ gelöst, mit Wasser ge-
waschen, über Na₂CO₃ getrocknet und destilliert. Man er-
hält 14 Gewichtsteile 3-[p-(Chlormethyl-1-methyl-äthyl)]-
phenyl-2-methyl-propylchlorid, Kp_{0,1} 129 bis 131°C,
Ausbeute 54 % (bezogen auf 2-Methyl-3-phenyl-propylchlorid).

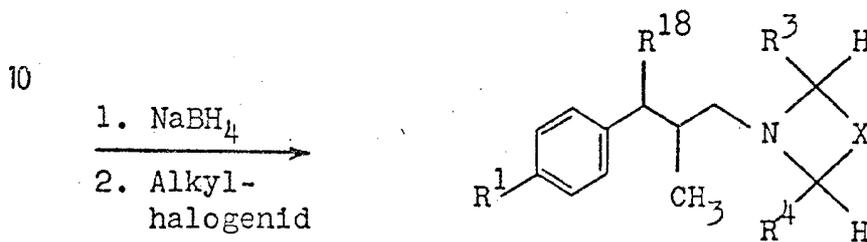
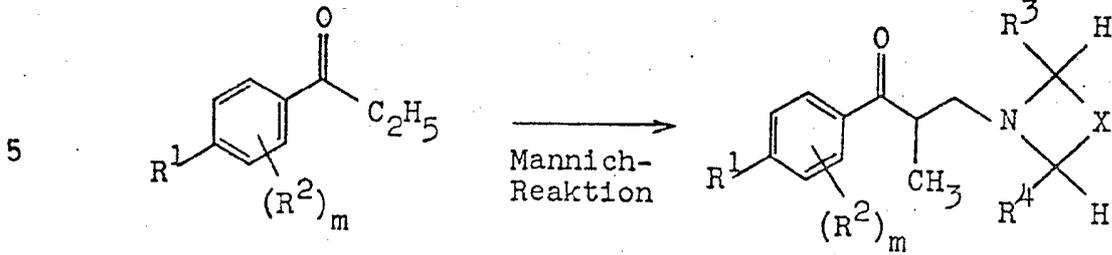
Verbindungen der Formel



worin R¹, R², R³, R⁴ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und R¹⁸ einen Alkoxyrest bedeutet, werden nach folgendem Schema nach allgemein bekannten Reaktionen hergestellt:

30

35



15 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der neuen Verbindungen.

Ausführungsbeispiele

20

Beispiel 1

25 Eine Mischung von 24 g 3-(p-1-chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propylchlorid und 32 g cis-2,6-Dimethyl-morpholin wird 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst, mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand destilliert. Man erhält 21 g N-[3-(p-1-chlor-
30 dimethyl-morpholin (Wirkstoff Nr. 1), $\text{Kp}_{0,1} = 165$ bis 166°C.

35

Beispiel 2

Eine Lösung von 23 g 2,6-cis-Dimethylmorpholin und 30,4 g
 3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propylbromid in
 5 150 ml Acetonitril wird 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt.
 Das Rohprodukt wird in Methylenchlorid gelöst, die Lösung
 mit Wasser, wäßriger Natriumbicarbonatlösung und wieder
 mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungs-
 mittel verdampft und der Rückstand destilliert. Man erhält
 10 22 g N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-
 2,6-cis-dimethyl-morpholin (Wirkstoff Nr. 2), $\text{Kp}_{0,05} =$
 133 bis 135°C .

In entsprechender Weise erhält man die folgenden Wirkstoffe:

15

Wirkstoff Nr.

- 3 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-brom-phenyl)-2-methyl-
 propyl]-2,6-cis-dimethylmorpholin,
 $\text{Kp}_{0,05} = 145$ bis 147°C
- 20 4 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-brom-phenyl)-2-methyl-
 propyl]-3,5-dimethylpiperidin,
 $\text{Kp}_{0,2} = 154$ bis 165°C
- 5 N-[3-(p-tert.-Amyl-o-brom-phenyl)-2-methyl-
 25 propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin,
 $\text{Kp}_{0,2} = 183$ bis 187°C
- 6 N-[3-(o-tert.-Butyl-p-methoxy-phenyl)-2-methyl-
 propyl]-2,6-cis-dimethylmorpholin und
 N-[3-(m-tert.-Butyl-p-methoxy-phenyl)-2-methyl-
 30 propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin,
 $\text{Kp}_{0,1} = 160^\circ\text{C}$
- 7 N-[3-(tert.-Butyl-o-methyl-phenyl)-2-methyl-
 propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin,
 $\text{Kp}_{0,1} = 160^\circ\text{C}$

35

Wirkstoff Nr.		
	8	N-(3-p-tert.-Butyl-phenyl-3-methoxy-2-methyl-propyl)-2,6-cis-dimethylmorpholin
5		Kp _{0,1} = 158 bis 160°C
	9	N-[3-(tert.-Butyl-o-methyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin-hydrochlorid, Schmp. 178 bis 179°C (Zersetzung)
10	10	N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin-hydrochlorid, Schmp. 240 bis 242°C (Zersetzung)
	11	N-[3-(p-tert.-Butyl-o-brom-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-cis-dimethyl-morpholin-hydrochlorid Schmp. 244 bis 246°C (Zersetzung)
15	12	N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,5-dimethyl-pyrrolidin, Kp _{0,2} = 168 bis 172°C
	13	N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-äthyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin
20		Kp _{0,1} = 165 bis 169°C
	14	N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin-hydrochlorid Schmp. 148 bis 150°C
25	15	N-(3-p-tert.-Butyl-phenyl-3-methoxy-2-methyl-propyl)-2,6-dimethylmorpholin Kp _{0,2} = 132 bis 137°C
	16	N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethylpiperidin
30		Kp _{0,1} = 173 bis 176°C
	17	N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethylpiperidin-hydrochlorid, Schmp. 217 bis 219°C (Zersetzung)
35	18	N-(3-p-tert.-Amyl-o-chlor-phenyl-2-methyl-propyl)-3,5-dimethylpiperidin und N-(3-p-tert.-

Wirkstoff Nr.

- 5 19 Amyl-m-chlor-phenyl-2-methyl-propyl)-3,5-dimethylpiperidin, $Kp_{0,1} = 167$ bis 169°C
 Gemisch aus N-(3-p-tert.-Amyl-o-chlor-phenyl-2-methyl-propyl)-3,5-dimethylpiperidin-hydrochlorid und N-(3-p-tert.-Amyl-m-chlorphenyl-2-methyl-propyl)-3,5-dimethylpiperidinhydrochlorid, Schmp. 190 bis 191°C
- 10 20 Gemisch aus N-(3-p-tert.-Amyl-o-chlor-phenyl-2-methyl-propyl)-2,6-cis-dimethylmorpholin und N-(3-p-tert.-Amyl-m-chlor-phenyl-2-methyl-propyl)-2,6-cis-dimethyl-morpholin, $Kp_{0,1} = 152$ bis 160°C
- 15 21 N-[3-(p-1-chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethylthiamorpholin, $Kp_{0,1} = 188$ bis 190°C
- 22 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethylthiamorpholin-hydrochlorid, Schmp. = 139 bis 141°C
- 20 23 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-methyl-piperidin, $Kp_{0,1} = 170$ bis 176°C
- 24 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-methyl-piperidin-hydrochlorid, Schmp. 167 bis 170°C
- 25 25 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propoxy]-piperidin, $Kp_{0,1} = 150^{\circ}\text{C}$
- 30 26 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin-hydrochlorid, Schmp. 156 bis 158°C
- 27 N-(3-m-tert.-Butyl-o-methoxy-phenyl-2-methyl-propyl)-2,6-cis-dimethyl-morpholin, $Kp_{0,1} = 150$ bis 154°C
- 35

- 28 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-isochinolin,
Kp_{0,1} = 190 bis 192°C
- 5 29 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-isochinolin-hydrochlorid,
Schmp. 189 bis 190°C
- 30 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,3-dimethyl-piperidin,
Kp_{0,1} = 170 bis 174°C
- 10 31 N-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-ethyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,3-dimethyl-piperidin,
Schmp. 166 bis 168°C
- 32 1-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-äthyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-methyl-piperazin,
Kp_{0,1} = 160 bis 161°C
- 15 33 1-[3-(p-1-Chlormethyl-1-methyl-äthyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-methyl-piperazin-hydrochlorid,
Schmp. 202 bis 204°C
- 34 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, Kp_{0,1} = 122 bis 128°C
- 20 35 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methylpiperidin, Kp_{0,2} = 143 bis 146°C
- 36 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-methylpiperidin
- 25 37 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethylpiperidin,
Kp_{0,1} = 141 bis 143°C
- 38 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-hexamethylenimin,
Kp_{0,2} = 150 bis 154°C
- 30 39 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-4-tert.-butyl-hexamethylenimin
Kp_{0,1} = 171 bis 175°C
- 35 40 N-[3-(p-tert.-Butyl-o-chlor-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-diethyl-morpholin.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe und die entsprechenden Fungizide sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, z.B. Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe chichoriacearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Rosen, Microsphaera quercu an Eichen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Reben, Mycosphaerella musicola an Bananen, Puccinia-Arten (Rostpilze) an Getreide, Uromyces appendiculatus und U. phaseoli an Bohnen, Hemileia vastatrix an Kaffee und Rhizoctonia solani. Sie sind systemisch wirksam; sie werden sowohl über die Wurzeln als auch über die Blätter aufgenommen und im Pflanzengewebe transportiert.

Bei der Anwendung der neuen Wirkstoffe zur Behandlung von Pflanzen gegen Pilzinfektionen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 4 kg Wirkstoff/ha Fläche. Zum Oberflächenschutz von Bäumen oder Früchten können die Wirkstoffe auch in Verbindung mit Kunststoffdispersionen 0,25 %ig bis 5 %ig, bezogen auf das Gewicht der Dispersion, verwendet werden. Die Fungizide enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Prozent. Die Anwendung erfolgt beispielsweise durch Gießen, Spritzen, Stäuben, Pudern, Streichen, Tauchen oder Sprühen.

Die Wirkstoffe können mit anderen bekannten Fungiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl von Fungizidmischungen in den Gewichtsverhältnissen 1 : 10 bis 10 : 1 treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
Zinkdimethyldithiocarbamat,
Manganäthylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat,
5 Zinkäthylenbisdithiocarbamat,
Tetramethylthiuramidsulfid,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-äthylen-bis-dithiocarbamat)
und
N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
10 Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithio-
carbamat)
und
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
15 heterocyclische Verbindungen, wie
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
20 2-Methyloxycarbonylamino-benzimidazol,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-
dioxid,
2,3-Dihydro-5-carboxaanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
25 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
und verschiedene andere Fungizide wie
Dodecylguanidinacetat,
N-Dichlorfluormethyl-thio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-
30 schwefelsäurediamid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-N-methoxy-cyclohexylamid,
2-Jodbenzoesäureanilid,
35 2-Brombenzoesäureanilid,

3-Nitro-isophthalsäure-diisopropylester,
1-(1,2,4-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethyl-
butan-2-on,
1-(1,2,4-Triazolyl-1')-[1-(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethyl-
5 butan-2-ol,
1-(1-Imidazolyl)-2-allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthan,
Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichloräthyl)-formamid,
2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalonitril,
1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazoliniummethylsulfat.

10

Die Anwendung erfolgt z.B. in Form von direkt versprühbaren
Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen,
Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streu-
15 mitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäu-
ben, Verstreuen oder Gießen. Die Anwendungsformen richten
sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem
Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen
Wirkstoffe gewährleisten.

20

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

35

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten,
Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldisper-
sionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Her-
stellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersio-
nen die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lö-
5 sungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder
Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können
aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier-
oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl be-
10 stehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung
mit Wasser geeignet sind.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen:
Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure,
15 Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfo-
nate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkali-
salze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat,
Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze,
Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecano-
20 le, Salze von sulfatierem Fettalkoholglykoläther, Konden-
sationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalin-
derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol
und Formaldehyd, Polyoxyäthylenoctylphenoläther, äthoxy-
25 liertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol,
Alkylphenolpolyglykoläther. Tributylphenylpolyglykol-
äther, Alkylarylpolyätheralkohole, Isotridecylalkohol,
Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, äthoxyliertes Rizinus-
öl, Polyoxyäthylenalkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropy-
30 len, Laurylalkoholpolyglykolätheracetal, Sorbitester, Lignin,
Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste
Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind
z.B. Mineralerden wie Kieselsäuren, Silikate, Talkum, Ka-
5 olin, Kalk, Kreide, Bolus, Ton, Dolomit, Diatomeenerde,
Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene
Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammo-
niumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche
Produkte wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nuß-
10 schalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstof-
fe.

Zu den Mischungen oder Einzelwirkstoffen können Öle ver-
schiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, Nematozide, Insek-
15 tizide, Bakterizide, Spurenelemente, Düngemittel, Anti-
schaummittel (z.B. Silikone), Wachstumsregulatoren, Anti-
dotmittel oder andere wirksame Verbindungen, zugesetzt
werden.

20

25

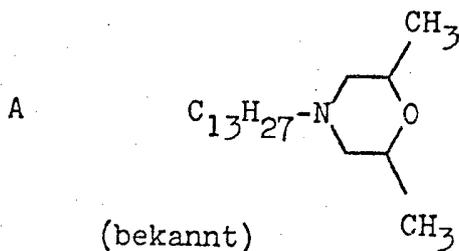
30

35

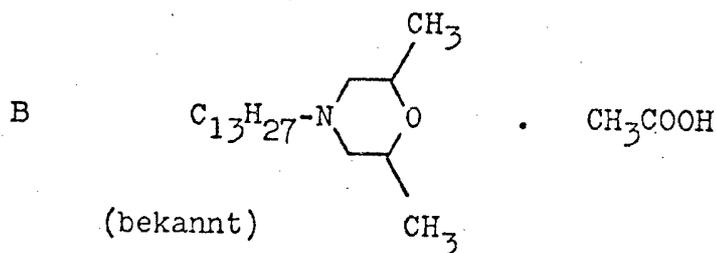
Für die folgenden Versuche wurden folgende bekannte Vergleichssubstanzen verwendet.

Wirkstoff Nr.

5

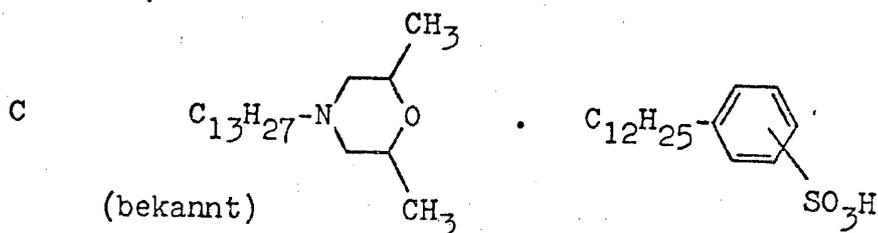


10



15

20



25

30 Beispiel 3

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Spo-

35

ren) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаupilzentwicklung ermittelt.

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe			
	x = 0,006	0,012	0,025	0,05
1	1	0	0	0
2	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	8	1	0	0
15	15	1	0	0

A)	3-4	3	2	1
B)	bekannt	4	4	2
20	C)	2	1	1

Kontrolle (unbehandelt) 4

25

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiel 4

30

In einem weiteren Versuch werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Firlbecks Union" behandelt und mit Sporen (Konidien) des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) bestäubt.

35

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe		
	x = 0,006	0,012	0,025
5	1	0	0
	2	0	0
	10	0	0
	8	0	0
	15	0	0
10	-----		
	A)	2	1
	B) bekannt	3	1
	C)	1	0
15	-----		
	Kontrolle (unbehandelt)	4	
	=====		

0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiel 5

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

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzungen mit x %iger Wirkstoffbrühe			
	x = 0,012	0,025	0,05	0,1
5	1	1	0	0
	2	0	0	0
10	0	0	0	0
	8	0	0	0
	15	0	0	0
10	-----			
A)	4	4	3	2
B)	bekannt	4	4	3
C)	4	4	3	3
15	-----			
	Kontrolle (unbehandelt)	4		
	=====			

0 = kein Befall , abgestuft bis 5 = Totalbefall

20

Beispiel 6

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

Beispiel 7

30 20 Gewichtsteile der Verbindung 15 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Oxalsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen
35 des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol

Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

5

Beispiel 8

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

10

15

Beispiel 9

20 Gewichtsteile der Verbindung 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

20

25

Beispiel 10

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 15 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichts-

35

teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und
in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen
der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man
eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs
5 enthält.

Beispiel 11

3 Gewichtsteile der Verbindung 10 werden mit 97 Gewichts-
10 teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält
auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent
des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 12

15 30 Gewichtsteile der Verbindung 15 werden mit einer Mischung
aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und
8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses
Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man er-
20 hält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit
guter Haftfähigkeit.

Beispiel 13

25 40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 10 werden mit 10 Teilen
Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-
Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig
vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion,
die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

30

35

Beispiel 14

20 Teile des Wirkstoffs 15 werden mit 2 Teilen Calcium-
salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teile Fettalkohol-
5 polyglykoläther, 2 Teile Natriumsalz eines Phenolsulfon-
säure-harnstoff-formaldehyd-kondensats und 68 Teile eines
paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält
eine stabile ölige Dispersion.

10

15

20

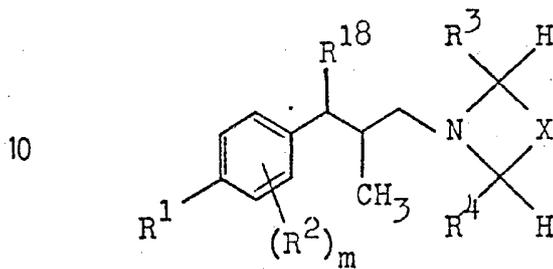
25

30

35

Erfindungsanspruch

Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und ein N-Aryl-propyl-substituiertes cyclisches Amin der Formel



in der

15 R¹ einen tertiären Alkylrest, tertiären Cycloalkylrest, einen Halogenalkylrest mit 1 bis 3 Halogenatomen,

R² einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Alkoxyrest, Chlor, Brom oder Fluor,

20 m = 0 bis 3, wobei falls m = 0 ist,

R¹ einen Halogenalkylrest mit 1 bis 3 Halogenatomen bedeutet,

R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest,

25 X den Rest $\begin{array}{c} R^9 & R^{10} \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ R^5 & R^6 \end{array}$, $\begin{array}{c} R^9 & R^{10} & R^{11} \\ | & | & | \\ -C & -C & -C- \\ | & | & | \\ R^5 & R^6 & R^7 \end{array}$ oder

30 $\begin{array}{c} R^9 & R^{10} & R^{11} & R^{12} \\ | & | & | & | \\ -C & -C & -C & -C- \\ | & | & | & | \\ R^5 & R^6 & R^7 & R^8 \end{array}$

bedeutet, wobei

35 R⁵ bis R¹² jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest, die Hydroxygruppe, die -CH₂OH-Gruppe oder die Phenylgruppe bedeuten,

X ferner die Reste $-\text{CH}_2 - \underset{\text{R}^{13}}{\text{N}} - \text{CH}_2 -$,

$-\underset{\text{R}^{14}}{\text{CH}} - \text{O} - \underset{\text{R}^{15}}{\text{CH}} -$, $-\underset{\text{R}^{16}}{\text{CH}} - \text{S} - \underset{\text{R}^{17}}{\text{CH}} -$ und

5 R^{13} bis R^{17} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest bedeuten, ferner einer der Reste R^5 bis R^{12} und R^{14} bis R^{17} , wenn er einen Alkylrest bedeutet, gleichzeitig mit zwei
10 verschiedenen Kohlenstoffen in Form einer Alkylenbrücke verbunden sein kann und ferner zwei der Reste R^5 bis R^{12} und R^{14} bis R^{17} zusammen eine Kohlenstoffkette in Form eines ancondensierten Cycloalkylrings oder aromatischen Rings bilden können und
15 R^{18} ein Wasserstoffatom oder einen Alkoxyrest bedeutet sowie ihre Salze, Molekül- und Additionsverbindungen.

20

25

30

35