



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 D 405/06
A 01 N 43/64



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

636 873

⑳ Gesuchsnummer: 8041/78

㉓ Inhaber:
Janssen Pharmaceutica N.V., Beerse (BE)

㉔ Anmeldungsdatum: 26.07.1978

㉔ Erfinder:
Jan Heeres, Vosselaar (BE)
Leo Backx, Arendonk (BE)
Dr. Adolf Hubele, Magden

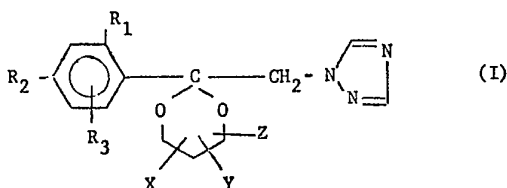
㉔ Patent erteilt: 30.06.1983

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1983

㉔ Vertreter:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑤4 **2-Phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-1,3-dioxan-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, mikrobizide Mittel enthaltend diese Wirkstoffe sowie ihre Verwendung.**

⑤7 Die neuen Verbindungen der Formel I



worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Halogen und zwei der drei Substituenten auch Wasserstoff,

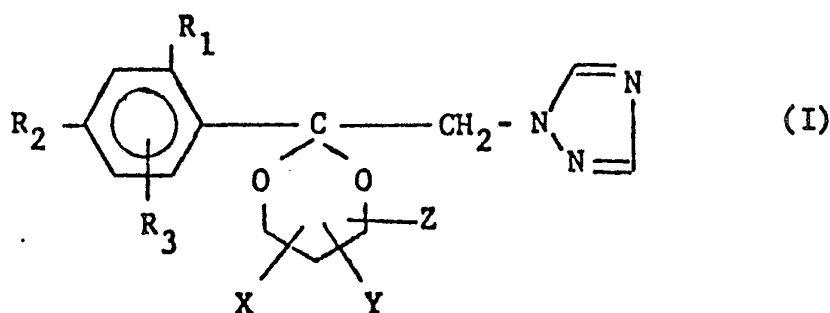
X C₁-C₈ Alkyl,

Y Wasserstoff oder C₁-C₈ Alkyl und

Z Wasserstoff, C₁-C₈ Alkyl oder -CH₂OH bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten X, Y und Z die Zahl 10 nicht übersteigt, mit Einschluss ihrer pflanzenverträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren und ihrer Metallkomplexe, eignen sich als Mikrobizide, insbesondere zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen. Sie lassen sich in Form von Pflanzenschutzmitteln zusammen mit geeigneten Trägerstoffen einsetzen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel I



worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Halogen und zwei der drei Substituenten auch Wasserstoff,
 X C₁-C₈-Alkyl,
 Y Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl und
 Z Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder -CH₂OH bedeuten,
 wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten X, Y und Z die Zahl 10 nicht übersteigt, sowie ihre Salze und ihre Metallkomplexe.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin R₁ für Wasserstoff oder Halogen, R₂ für Halogen, und R₃ für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, worin R₁ für Wasserstoff oder Chlor, R₂ für Chlor und R₃ für Wasserstoff stehen.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, bei denen die Alkylkette in keinem der Substituenten X, Y oder Z mehr als 3 Kohlenstoffatome aufweist.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 1, bei denen der Dioxanring in der 5-Stellung durch 2 Alkylgruppen disubstituiert ist.

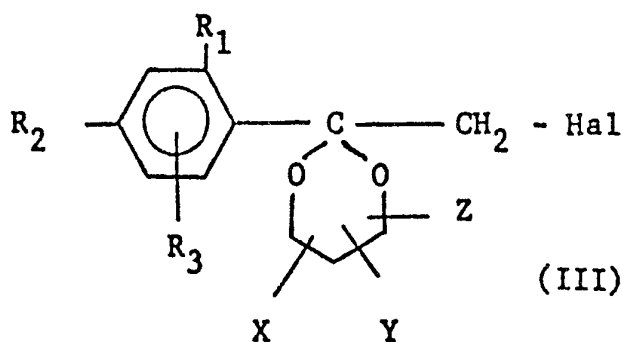
6. Die Verbindung 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol gemäss Anspruch 1.

7. Die Verbindung 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol gemäss Anspruch 1.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, gekennzeichnet durch Reaktion des 1,2,4-Triazols der Formel II



worin Me Wasserstoff oder ein Metallatom darstellt, mit einem Halogenid der Formel III



worin R₁, R₂, R₃, X, Y und Z die für die Formel I gegebenen Bedeutungen haben und Hal Halogen bedeutet.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, wobei Me ein Alkalimetallatom darstellt und Hal Chlor oder Brom bedeutet.

10. Mikrobizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I enthält.

11. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 2 als Wirkstoff.

12. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 3 als Wirkstoff.

13. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 4 als Wirkstoff.

14. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 5 als Wirkstoff.

15. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 6 als Wirkstoff.

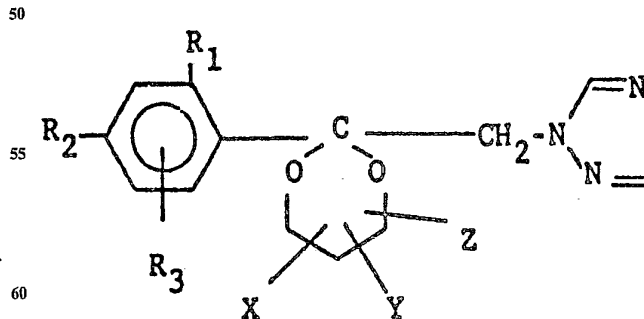
16. Mittel gemäss Anspruch 10 unter Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 7 als Wirkstoff.

17. Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Pilzen und zur Verhütung von Pilzbefall.

18. Verwendung gemäss Anspruch 17, wobei es sich um pflanzenpathogene Pilze handelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte 2-Phenyl-2-[1H-1,2,4-triazolylmethyl]-1,3-dioxan-Derivate der Formel I sowie ihre Salze mit anorganischen oder organischen Säuren und ihre Metallkomplexe, die Herstellung solcher Verbindungen, ferner mikrobizide Mittel, die Verbindungen der Formel I als Wirkstoffe enthalten und die Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten.

In der Formel I



bedeuten die drei Substituenten

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Halogen und zwei der drei Substituenten auch Wasserstoff,

X C₁-C₈-Alkyl,

Y Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl und

Z Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder -CH₂OH, wobei die

Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten X, Y und Z die Zahl 10 nicht übersteigt.

Der Begriff Halogen umfasst Fluor, Chlor, Brom und Jod. C₁-C₈-Alkyl bedeutet Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl sowie die verschiedenen Isomeren Amyl, Hexyl, Heptyl und Octyl.

Beispiele anorganischer Säuren sind Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure.

Beispiele organischer Säuren sind Essigsäure, Trichloroessigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Aconitsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Benzolsulfonsäure, Methansulfonsäure.

Metallkomplexe der Formel I bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, z.B. den Hydrohalogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Tartraten usw. des Kupfers, Mangans, Eisens, Zinks und anderer Metalle. Dabei können die Metallkationen in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

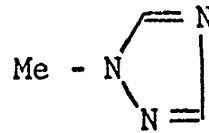
Mit diesen verschiedenen beispielhaften Aufzählungen ist keine Limitierung verbunden.

Die Verbindungen der Formel I besitzen ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum zum Schutze von Kulturpflanzen, ohne diese durch unerwünschte Nebenwirkungen nachteilig zu beeinflussen. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, Reben, Hopfen, Gurkengewächse (Gurken, Kürbis, Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten, sowie auch Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z.B. Erysiphaceae, Fusarium, Helminthosporium); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze (z.B. Puccinia, Tilletia); Fungi imperfecti (z.B. Moniliales u.a., Cercospora sowie Botrytis und Piricularia) und die der Klasse der Oomycetes angehörenden Peronosporales wie Phytophthora oder Plasmopara. Überdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

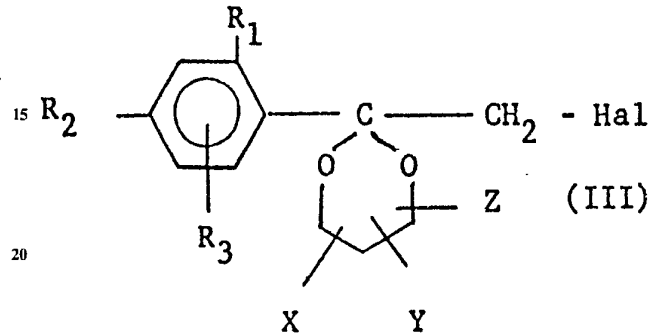
Als Pflanzenfungizide bevorzugt sind vor allem Verbindungen der Formel I sowie ihre Salze oder Metallkomplexe, bei denen R₁ für Wasserstoff oder Halogen, R₂ für Halogen und R₃ für Wasserstoff stehen. Diese Gruppe soll Verbindungsgruppe Ia genannt werden. Besonders interessant sind hierbei 4-Chlorphenyl-Derivate (R₁=R₃=H, R₂=Cl) und 2,4-Dichlorphenyl-Derivate (R₁=R₂=Cl, R₃=H). Diese sollen Verbindungsgruppe Ib genannt werden. In der Verbindungsgruppe Ia und Ib stellen solche Verbindungen wichtige Pflanzenfungizide dar, bei denen die Alkylkette in keinem der Substituenten X, Y oder Z mehr als 3 Kohlenstoffatome aufweist (= Verbindungsgruppe Ic). Eine andere wichtige Gruppe von Verbindungen sind ferner diejenigen der Formel I bis Ic, deren Dioxanring in der 5-Stellung durch 2 Alkylgruppen disubstituiert ist.

Die Ketale der Formel I werden durch Reaktion des 1,2,4-Triazols der Formel II



(II)

worin Me Wasserstoff oder bevorzugt ein Metallatom und besonders bevorzugt ein Alkalimetallatom darstellt, mit einem Halogenid der Formel III

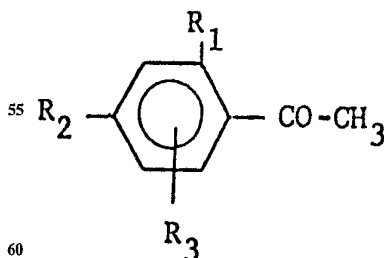


(III)

umgesetzt, worin R₁, R₂, R₃, X, Y und Z die für Formel I gegebenen Bedeutungen haben und Hal Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom bedeutet (USP. 3 575 999). Die Reaktion von II mit III wird bevorzugt in einem polaren, jedoch reaktionsinerten Lösungsmittel durchgeführt, z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Benzonitril und anderen. Derartige Lösungsmittel können in Kombination mit anderen reaktionsinerten Lösungsmitteln, wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Petroläther, Chlorbenzol, Nitrobenzol u.a.) durchgeführt werden. Bedeutet Hal Chlor oder Brom, so kann man zweckmässig Alkalijodid (wie NaJ oder KJ) zur Beschleunigung der Reaktion zusetzen. Erhöhte Temperaturen von 30° bis 220°C, bevorzugt 80°-170°, sind vorteilhaft. Zweckmässig wird das Reaktionsgemisch am Rückfluss erhitzt.

Werden die Verbindungen der Formel I als Basen erhalten, dann lassen sie sich durch anorganische oder organische Säuren in entsprechende Salze oder durch vorzugsweise äquimolare Mengen von Metallsalzen in Metallkomplexe der Formel I überführen. Umgekehrt lassen sich Salze der Formel I beispielsweise durch Reaktion mit Alkali-(hydrogen)carbonat oder Alkalihydroxid in die freien Basen der Formel I überführen.

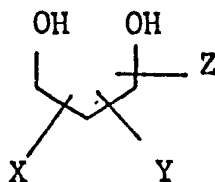
Die Ausgangsketale der Formel III lassen sich aus dem zugrundeliegenden Acetophenonderivat der Formel IV



(IV)

durch Reaktion mit dem gewünschten α,γ-Diol in einem inerten Lösungsmittel (wie Benzol, Toluol, Xylol etc.) und nachfolgende oder gleichzeitige Halogenierung des Ketals gewinnen. Zur Beschleunigung der Reaktion ist ein Zusatz von p-Toluolsulfonsäure vorteilhaft. Die Dirole vermögen trans-Formen der Formel III zu bilden oder cis-Formen oder Gemische aus cis/trans-Formen. Weitere Isomerien sind

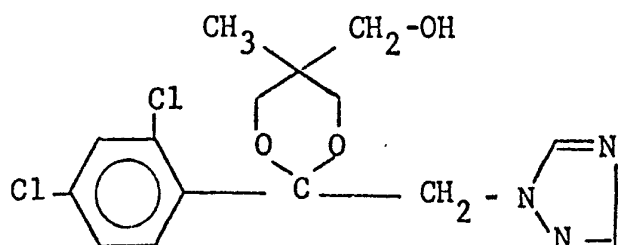
möglich. Entsprechend bilden sich aus den Zwischenprodukten isomere Endprodukte der Formel I. Die Erfindung bezieht sich auf sämtliche isomeren Verbindungen, ihre Salze und Metallkomplexe. Es sind auch indirekte Wege der Herstellung gangbar, indem man anfangs das freie Keton IV mit einem anderen Diol oder Alkanol ketalisiert und das so gewonnene Ring-Ketal oder offene Ketal erst dann durch Reaktion mit dem überschüssigen Diol V



umketalisiert. Diese Methoden zur Herstellung von Zwischenprodukten der Formel III sind allgemein gebräuchlich.

Im folgenden werden Herstellungsbeispiele zur Illustration 20 gegeben. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

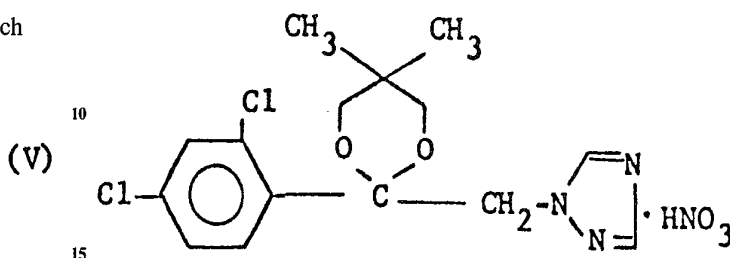


1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxymethyl-5-methyl-1,3-dioxan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

Man legt 10,3 Teile 1,2,4-Triazol, 20,7 Teile K_2CO_3 und eine katalytisch wirkende Menge Natriumjodid in 150 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) vor und tropft dazu eine Lösung von 37 Teilen 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-brommethyl-5-hydroxymethyl-5-methyldioxan-(1,3) in 50 Teilen DMSO, heizt während 42 Std. auf 130° Innentemperatur, kühlt ab und giesst das Reaktionsgemisch auf 1200 ml Wasser. Nach dreimaliger Extraktion mit je 500 ml Äther wäscht man die organische Phase mit Wasser, trocknet über Na-Sulfat und engt am Rotationsverdampfer ein. Das braune Öl wird mit Äthylacetat als Eluierungsmittel über eine Kieselgel-Säule gereinigt, wobei anfangs unverändertes Ausgangsprodukt ausge-

waschen wird. Das nach der Reinigung und dem Einengen erhaltene ölige Endprodukt wird am Hochvakuum getrocknet und kristallisiert nach dem Erkalten; Smp. 55-60°.

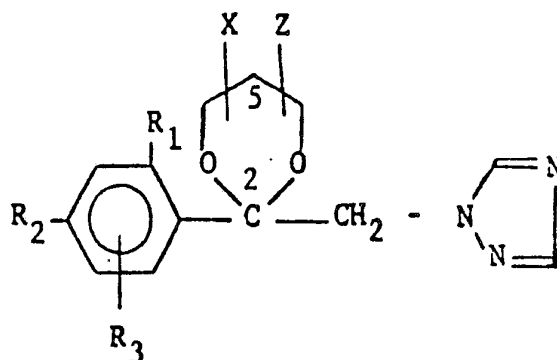
Beispiel 2



1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol-nitrat.

Eine Mischung von 2 Teilen 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), 1 Teil p-Toluolsulfonsäure und 90 Teilen Toluol wird 1 Std. durch azeotrope Destillation getrocknet. Dazu gibt man 7,1 Teile α -(bis-Methoxy)- α -(2,4-dichlorphenyl)- β -[1-(1H-1,2,4-triazolyl)]-äthan und erhitzt 6 Std. am Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, nacheinander mit verdünnter NaOH-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Na-Sulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in Diisopropyläther gelöst und mit verdünnter wässriger Salpetersäure in das Nitrat überführt. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man 4,8 Teile (79% d.Th.) Endprodukt, Smp. 130,6°.

Auf diese Art werden folgende Verbindungen der Formel

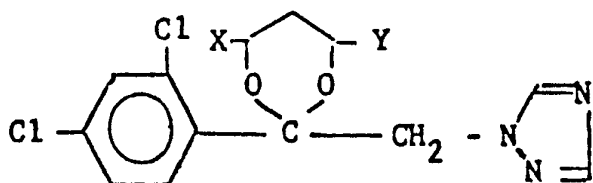


hergestellt ($R_1=2$ -Position), wobei isomere Formen mit umfasst sein sollen:

Verb. Nr.	R_1	R_2	R_3	X	Z	Salz	Physikal. Konstante
1	Cl	Cl	H	H	5-C ₂ H ₅	-	n_D^{20} 1,5578
2	Cl	Cl	H	H	5-C ₂ H ₅	HNO ₃	Smp. 160,9°
3	Cl	Cl	H	H	5-nC ₃ H ₇	-	
4	Cl	Cl	H	H	5-nButyl	-	
5	Cl	Cl	H	H	5-nHexyl	-	
6	H	Cl	H	H	5-C ₂ H ₅	-	Öl
7	Cl	Cl	5-Cl	H	5-C ₂ H ₅	-	Öl
8	Cl	H	6-Cl	H	5-C ₂ H ₅	HNO ₃	
9	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-C ₂ H ₅	HNO ₃	Smp. 134,7°
10	Cl	Cl	H	5-C ₂ H ₅	5-C ₂ H ₅	HNO ₃	Smp. 127,2°
11	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₃	HNO ₃	Smp. 130,6°
12	H	Cl	H	5-CH ₃	5-C ₂ H ₅	-	Öl
13	H	Cl	H	5-CH ₃	5-nC ₈ H ₁₇	-	
14	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-nC ₈ H ₁₇	-	
15	H	Br	H	5-CH ₃	5-C ₂ H ₅	-	Öl
16	H	F	H	5-CH ₃	5-C ₂ H ₅	-	Öl

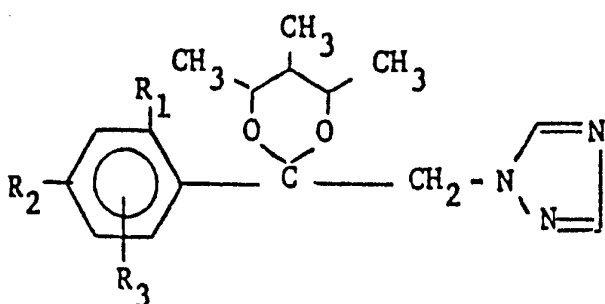
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Z	Salz	Physikal. Konstante
17	Cl	H	6-Cl	5-CH ₃	5-C ₂ H ₅	-	Öl
18	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-nC ₃ H ₇	HNO ₃	Smp. 165,4°
19	H	Cl	H	5-CH ₃	5-nC ₃ H ₇	-	Öl
20	H	F	H	5-CH ₃	5-nC ₃ H ₇	-	Öl
21	Cl	Cl	H	5-C ₂ H ₅	5-CH ₂ OH	-	Öl
22	H	Cl	H	5-C ₂ H ₅	5-CH ₂ OH	-	
23	H	F	H	5-C ₂ H ₅	5-CH ₂ OH	-	
24	H	J	H	5-C ₂ H ₅	5-CH ₂ OH	-	
25	Cl	Cl	H	4-CH ₃	5-C ₂ H ₅	-	
26	Cl	Cl	H	4-C ₂ H ₅	5-C ₂ H ₅	-	
27	Cl	Cl	H	4-nC ₃ H ₇	5-C ₂ H ₅	-	n _D ²³ 1,5412
28	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₂ OH	-	Smp. 55-60°
29	H	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₂ OH	-	
30	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₃	CuCl ₂	
31	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₃	ZnCl ₂	
32	Cl	Cl	H	5-CH ₃	5-CH ₃	Mn(NO ₃) ₂	
33	Cl	Cl	H	5-C ₂ H ₅	5-nC ₄ H ₉	-	n _D ²⁰ 1,5419
34	Cl	Cl	H	5-C ₂ H ₅	5-nC ₄ H ₉	CuCl ₂	

sowie folgende Verbindungen der Formel

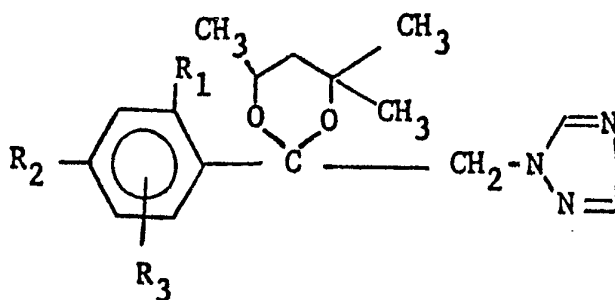


Verb. Nr.	X	Y	Salz	Physikal. Konstante
35	CH ₃	H	-	n _D ²² 1,5505
36	C ₂ H ₅	H	-	
37	isoC ₃ H ₇	H	-	n _D ²⁰ 1,5547
38	nC ₄ H ₉	H	-	
39	nC ₈ H ₁₇	H	-	
40	CH ₃	CH ₃	-	n _D ²³ 1,5505
41	C ₂ H ₅	CH ₃	-	
42	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	
43	nC ₈ H ₁₇	CH ₃	-	
44	nC ₃ H ₁₇	C ₂ H ₅	-	
45	CH ₃	CH ₃	HNO ₃	
46	CH ₃	CH ₃	CuCl ₂	
47	CH ₃	CH ₃	Mn(NO ₃) ₂	Smp. > 295°(Z.)
48	CH ₃	CH ₃	ZnCl ₂	
49	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	HNO ₃	
50	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CuCl ₂	
51	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	FeCl ₃	

sowie folgende Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Salz
52	Cl	Cl	H	HNO ₃
53	H	Cl	H	-
54	Cl	H	6-Cl	-
55	H	F	H	-
56	Cl	Cl	H	CuCl ₂
57	Cl	Cl	H	Mn(NO ₃) ₂



sowie folgende Verbindungen der Formel

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Salz
58	H	Cl	H	-
59	Cl	Cl	H	-
60	Cl	Cl	H	HNO ₃
61	Cl	Cl	H	Maleinat
62	Cl	Cl	H	CuCl ₂
63	Cl	Cl	H	ZnCl ₂
64	Cl	Cl	H	Mn(NO ₃) ₂
65	Cl	H	6-Cl	HNO ₃
66	Cl	Cl	5-Cl	HNO ₃
67	H	J	H	HCl
68	Cl	Br	H	(COOH) ₂

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B.

natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90%.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichts-Prozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

Feste Aufarbeitungsformen: Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10%) Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate, Pellets (Körner) 1 bis 80%);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powders) und Pasten (25–90% in der Handelspackung, 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung); Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50%; 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung);

b) Lösungen (0,1 bis 20%); Aerosole

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

Stäubemittel:

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

a) 5 Teile Wirkstoff
95 Teile Talkum;

b) 2 Teile Wirkstoff
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

Granulat:

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

5 Teile Wirkstoff
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

Spritzpulver:

Zur Herstellung eines a) 70%igen b) 40%igen c) und d) 25%igen e) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

a) 70 Teile Wirkstoff
5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
10 Teile Kaolin,

6

12 Teile Champagne-Kreide;

b) 40 Teile Wirkstoff

5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,

5 1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;

c) 25 Teile Wirkstoff

4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,

10 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),

1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,

19,5 Teile Kieselsäure,

19,5 Teile Champagne-Kreide,

15 28,1 Teile Kaolin;

d) 25 Teile Wirkstoff

2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthyl-äthanol,

1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-

20 Gemisch (1:1),

8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,

16,5 Teile Kieselgur,

46 Teile Kaolin;

25 e) 10 Teile Wirkstoff

3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,

5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,

82 Teile Kaolin;

30

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

35

Emulgierbare Konzentrate:

40 Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

25 Teile Wirkstoff

2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,

45 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykol-äther-Gemisches,

5 Teile Dimethylformamid,

57,5 Teile Xylol.

50

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen der gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Beispiel 3

Wirkung gegen *Cercospora personata* (=C.arachidicola) auf Erdnuss-Pflanzen

3 Wochen alte Erdnusspflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht. Nach ca. 12 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidien suspension des Pilzes bestäubt. Die infizierten Pflanzen wurden dann für ca. 24 Std. bei > 90% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und dann im Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Der Pilzbefall wurde nach 12 Tagen ausgewertet.

65

Im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle zeigten Pflanzen, die mit Wirkstoffen der Formel I behandelt waren, einen geringen oder fast keinen Krankheitsbefall. Neben

anderen verhüteten die Verbindungen Nr. 9, 10, 11, 18, 21, 35 auch noch in einer Konzentration von 0,006% den Krankheitsbefall vollständig.

Beispiel 4

Wirkung gegen *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) auf Reben

Residual-präventive Wirkung

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte «Chasselas» herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,06% Wirkstoff) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmaßstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

Die Verbindungen Nr. 9, 10, 11, 18 und andere verhüteten den Krankheitsbefall vollständig.

Beispiel 5

Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf Gerste

a) Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3–4 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

b) Systemische Wirkung

Zu ca. 8 cm hohen Gerstenpflanzen wurde eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006% Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Versuch a):

Verbindungen der Formel I zeigten sich voll wirksam (kein Krankheitsbefall). Die Verbindungen Nr. 9, 10, 11, 18, 35, 40 und andere zeigten auch noch in einer Konzentration von 0,0006% volle Wirkung.

Versuch b):

Neben anderen erwiesen sich die Verbindungen Nr. 9, 11, 35 und 40 als voll wirksam.

Verbindungen der Formel I besitzen damit Spitzenwirkung bei der Verhütung von echtem Mehltau.

Beispiel 6

Wirkung gegen *Hemileia vastatrix* auf *Coffea arabica*
Residual-protektive Wirkung

Ca. 15 cm hohe Kaffeepflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06%) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension des Rostpilzes infiziert. Die infizierten Kaffeepflanzen wurden während 48 Stunden in einer Feuchtkammer und anschliessend im Gewächshaus bis zum Ausbruch der Rostpusteln (ca. 4 Wochen) aufgestellt.

Die Reduktion der Anzahl der Rostpusteln im Vergleich mit Kontrollpflanzen wurde als Beurteilungskriterium für die Testsubstanzen herangezogen.

Verbindungen der Formel I zeigten bei der angegebenen Konzentration volle protektive Wirkung (kein Krankheitsbefall). Die Verbindungen Nr. 9, 10, 11, 18, 35 und andere erwiesen sich auch noch in einer Konzentration von 0,002% als voll wirksam.

Beispiel 7

Residual-protektive Wirkung gegen *Venturia inaequalis* auf Apfeltrieben

Apfelstecklinge mit 10–20 cm langen Frischtrieben wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidien suspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen wurden dann während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20–24°C aufgestellt. Der Schorfbefall wurde 15 Tage nach der Infektion beurteilt.

Verbindungen der Formel I zeigten bei der angegebenen Konzentration von 0,06% volle protektive Wirkung. Auch in sehr niedriger Anwendungskonzentration von 0,006% erwiesen sich neben anderen die Verbindungen Nr. 9, 10, 11, 18 als voll wirksam (kein Krankheitsbefall).

Beispiel 8

Wirkung gegen *Puccinia graminis* auf Weizen

a) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen wurden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt.

Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

Verbindungen der Formel I zeigten volle Wirkung. In der niedrigen Anwendungskonzentration von 0,006% erwiesen sich neben anderen die Verbindungen Nr. 10, 18, 35 und 40 gleichfalls noch als voll wirksam.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wurde 5 Tage nach der Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006% Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 3 Tagen wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

Ein Teil der Verbindungen der Formel I, z.B. Verbindung 10 oder 35, verhütete den Krankheitsfall infolge systemischer Wirkung vollständig.

Die Resultate der biologischen Beispiele 3 bis 8 beweisen die aussergewöhnliche Aktivität und Breitenwirkung der Verbindungen der Formel I gegen biologisch sehr unterschiedliche pflanzenpathogene Pilze.