



(12) Ausschließungspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 294 017 A5

5(51) C 67 D 277/22
C 07 D 417/06
A 01 N 43/78
A 01 N 43/28

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 340 160 3
(31) 8909739.8
8909736.4
8909735.6

(22) 27.04.90
(32) 27.04.89
27.04.89
27.04.89

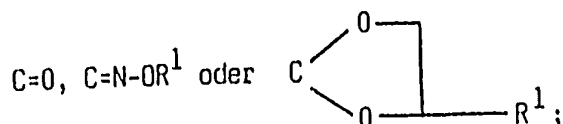
(44) 19.09.91
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) Wilson, John R. H., IE; Sawhney, Indu, GB
(73) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., Carol van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, NL

(54) Thiazolderivate

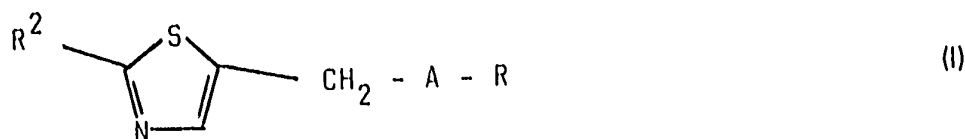
(55) Thiazolderivate; Säureadditionssalze;
Metallsalzkomplexe; Verfahren; Herstellung; Anwendung;
Fungizide

(57) Die Erfindung betrifft Thiazolderivate der allgemeinen
Formel (I) oder Säureadditionssalze oder
Metallsalzkomplexe davon, in denen R eine wahlweise
substituierte Phenylgruppe darstellt; A eine Gruppe

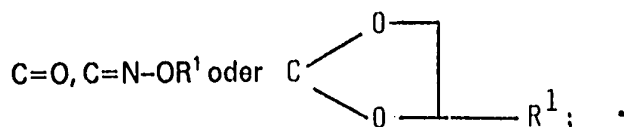


darstellt; R¹ ein Wasserstoffatom oder eine wahlweise
substituierte Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe darstellt;
und R² ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl-,
Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-,
Hydroxyl-, Cyano-, Nitro-, Amino-, Alkylamino- oder
Dialkylaminogruppe darstellt; Verfahren zu deren
Herstellung; Zusammensetzungen, die solche
Verbindungen enthalten, und deren Anwendung als
Fungizide. Formel (I)



Patentansprüche:**1. Verbindung der allgemeinen Formel**

oder ein Säureadditionssalz oder Metallsalzkomplex davon, dadurch gekennzeichnet, daß R eine wahlweise substituierte Phenylgruppe darstellt; A eine Gruppe



darstellt; R¹ ein Wasserstoffatom oder eine wahlweise substituierte Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylgruppe darstellt; und R² ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Hydroxyl-, Cyano-, Nitro-, Amino-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe darstellt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine durch 1–3 Halogenatome substituierte Phenylgruppe darstellt.
3. Verbindung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₈-Alkylgruppe, eine C₂₋₆-Alkenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt, wobei jede Gruppe wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten substituiert ist, ausgewählt unter Halogenatomen, Nitro-, Cyano-, Hydroxyl-, C₃₋₆-Cykloalkyl-, C₁₋₄-Halogenalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Halogenalkoxy-, Amino-, C₁₋₄-Alkylamino-, di-C₁₋₄-Alkylamino-, Formyl-, C₁₋₄-Alkoxykarbonyl- und Carboxylgruppen.
4. Verbindung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Fluorphenyl- oder Dichlorphenylgruppe darstellt; R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Cyclopropylmethyl-, Allyl-, Benzyl-, Chlorbenzyl-, Dichlorbenzyl- oder Brombenzylgruppe darstellt; und R² ein Wasserstoffatom darstellt.
5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 bis 4 oder eines Säureadditionssalzes oder Metallsalzkomplexes davon, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R der Definition in den vorhergehenden Ansprüchen entspricht, und R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe darstellen, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

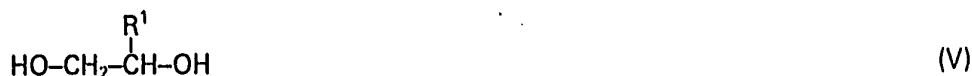


worin R² der Definition in Anspruch 1 bis 4 entspricht, in Anwesenheit einer Base umgesetzt wird;
 b) falls gewünscht, die in a) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R¹ der Definition in den vorstehenden Ansprüchen entspricht, oder mit einem Säureadditionssalz davon umgesetzt wird;

c) falls gewünscht, die in a) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R^1 der Definition in den vorstehenden Ansprüchen entspricht, in Anwesenheit einer Lewis-Säure umgesetzt wird; und

d) falls gewünscht, die in a), b) oder c) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer passenden Säure oder einem Metallsalz zur Bildung eines Säureadditionssalzes oder Metallsalzkomplexes davon umgesetzt wird.

6. Fungizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Trägermittel und als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I oder ein Säureadditionssalz oder einen Metallsalzkomplex davon nach der Definition in den Ansprüchen 1 bis 4 enthält.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie wenigstens zwei Trägermittel enthält, von denen mindestens eines ein oberflächenaktives Mittel ist.
8. Verfahren zur Pilzbekämpfung auf einer Stelle, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stelle mit einer Verbindung der Formel I oder einem Säureadditionssalz oder Metallsalzkomplex davon nach der Definition in den Ansprüchen 1 bis 4 oder mit einer in den Ansprüchen 6 und 7 definierten Zusammensetzung behandelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stelle zu Pilzbefall neigende oder davon betroffene Pflanzen, Samen derartiger Pflanzen oder das Substrat, in dem diese Pflanzen wachsen oder angebaut werden sollen, umfaßt.
10. Verwendung einer Verbindung der Formel I oder eines Säureadditionssalzes oder Metallsalzkomplexes davon, wie in den Ansprüchen 1 bis 4 definiert, oder einer in Anspruch 6 und 7 definierten Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Fungizid eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf bestimmte Thiazolderivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, auf Zusammensetzungen, die derartige Verbindungen enthalten, sowie deren Anwendung als Fungizid.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

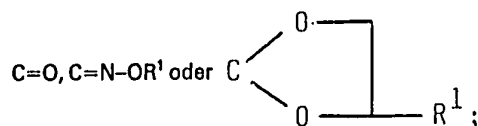
Thiazolderivate sind bereits bekannt. Ihre biozide Wirksamkeit entspricht jedoch nicht den vielfältigen Anforderungen der Praxis.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird eine Verbindung mit folgender allgemeiner Formel zur Verfügung gestellt



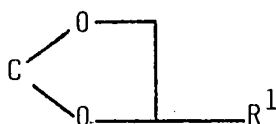
oder ein Säureadditionssalz oder Metallsalzkomplex davon, worin R eine wahlweise substituierte Phenylgruppe darstellt; A ist eine Gruppe



R^1 ist ein Wasserstoffatom oder eine wahlweise substituierte Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylgruppe, und R^2 ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Hydroxyl-, Cyan-, Nitro-, Amino-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe.

Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen eine Alkyl- oder Alkenylsubstituentengruppe enthalten, so kann diese linear oder verzweigt sein und bis zu 12, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatome enthalten.

Wenn einige der angeführten Substituenten als wahlweise substituiert bezeichnet werden, so können die wahlweise vorhandenen Substituentengruppen eine oder mehrere derjenigen sein, wie sie gewöhnlich für die Entwicklung von Pestizidverbindungen und/oder die Modifizierung solcher Verbindungen verwendet werden, um deren Struktur/Aktivität, Beständigkeit, Durchdringungsvermögen oder andere Eigenschaften zu beeinflussen. Besondere Beispiele solcher Substituenten umfassen beispielsweise Halogenatome, Nitro-, Cyano-, Hydroxyl-, Cycloalkyl-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Formyl-, Alkoxykarbonyl-, Carboxyl-, Alkanoyl-, Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Carbamoyl- und Alkylamidogruppen. Wenn einer der angeführten Substituenten eine Alkylsubstituentengruppe darstellt oder enthält, kann diese linear oder verzweigt sein und bis zu 12, vorzugsweise bis zu 6, und am besten bis zu 4 Kohlenstoffatome enthalten. Eine Cycloalkylgruppe kann 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. R ist vorzugsweise eine Phenylgruppe, substituiert durch 1 bis 3 Halogen-, insbesondere Fluor- oder Chloratome. R¹ stellt vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₁₂-Alkyl-, insbesondere eine C₁₋₈-Alkylgruppe, eine C₂₋₁₂-Alkenyl-, insbesondere eine C₂₋₈-Alkenyl-, und speziell eine C₂₋₄-Alkenylgruppe oder eine Benzylgruppe dar, wobei jede Gruppe wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten substituiert ist, ausgewählt unter Halogenatomen, Nitro-, Cyano-, Hydroxyl-, C₃₋₈-Cycloalkyl-, C₁₋₄-Halogenalkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, C₁₋₄-Halogenalkoxy-, Amino-, C₁₋₄-Alkylamino-, di-C₁₋₄-Alkylamino-, Formyl-, C₁₋₄-Alkoxykarbonyl- und Carboxylgruppen. Eine besonders bevorzugte Untergruppe von Verbindungen der Formel I ist diejenige, in der R eine Fluorphenyl- oder Dichlorphenylgruppe darstellt; R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Cyclopropylmethyl-, Allyl-, Benzyl-, Chlorbenzyl-, Dichlorbenzyl- oder Brombenzylgruppe darstellt; und R² ein Wasserstoffatom darstellt. Ebenfalls sollte beachtet werden, daß die Verbindungen der Formel I, in denen A eine C=N-OR¹-Gruppe darstellt, als verschiedene geometrische Isomere existieren können, und daß die Verbindungen der Formel I, in denen A eine Gruppe



darstellt, als verschiedene geometrische und optische Isomere existieren können. Die Erfindung schließt somit sowohl die einzelnen Isomere als auch Mischungen solcher Isomere ein.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel I nach obiger Definition oder eines Säureadditionssalzes oder Metallsalzkomplexes davon, bei dem

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R oben definiert wurde und R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder unterschiedlich sein können, eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe darstellen, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R² der obigen Definition entspricht, in Anwesenheit einer Base umgesetzt wird;

b) falls gewünscht, die in a) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ der obigen Definition entspricht, oder mit einem Säureadditionssalz davon umgesetzt wird; und

c) falls gewünscht die in a) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ der obigen Definition entspricht, in Anwesenheit einer Lewis-Säure umgesetzt wird; und

d) falls gewünscht, die in a), b) oder c) gewonnene Verbindung der Formel I mit einer passenden Säure oder einem Metallsalz umgesetzt wird, um ein Säureadditionssalz oder einen Metallsalzkomplex davon zu bilden.

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel II ist diejenige, in der R⁴ und R⁶ beide eine Ethylgruppe darstellen und R⁵ eine Methylgruppe ist.

Geeignete Basen, die im obigen Prozeß in Schritt a) verwendet werden können, umfassen Lithiumdiisopropylamide, Kalium-tert-butoxid, Natriumhydrid und am besten Butyllithium.

Schritt a) wird vorzugsweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Ether, speziell Tetrahydrofuran. Die Reaktion wird geeigneterweise bei einer Temperatur von -100°C ausgeführt, wobei die bevorzugte Reaktionstemperatur -80°C bis 70°C beträgt.

Wird in Schritt b) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV benutzt, so ist es vorteilhaft, diese in situ zu erzeugen. Wenn ein Säureadditionssalz der Verbindung der allgemeinen Formel IV benutzt wird, wird das Verfahren vorzugsweise in Anwesenheit einer Base, wie Natriumacetat, ausgeführt.

Schritt b) wird günstigerweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Ether, wie Tetrahydrofuran, aromatische Verbindungen und Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol. Die Reaktion wird geeigneterweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 100°C ausgeführt, wobei die bevorzugte Temperatur zwischen 15°C und 80°C liegt.

In Schritt c) wird bevorzugt, daß die Lewis-Säure Chlortrimethylsilan, Jodtrimethylsilan oder ein Gemisch dieser beiden Verbindungen oder eine milde protische Säure, wie para-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure ist.

Schritt c) kann in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Verbindungen, wie Xylene. Alternativ kann ein Überschuß der Verbindung der Formel V als Lösungsmittel dienen.

Geeigneterweise wird die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 0°C und 170°C ausgeführt, wobei die bevorzugte Reaktionstemperatur zwischen 15°C und 150°C liegt.

Verbindungen der Formel II können nach der von D. Burkhouse und H. Zimmer in Synthesis, 1984, 330 beschriebenen Methode hergestellt werden. Verbindungen der Formel III, in denen R² kein Alkyl ist, können durch die Umsetzung von Thioharnstoff mit 2-Brom-1,3-propandial und die anschließende Umsetzung des so gewonnenen 2-Aminothiazolcarboxaldehydhydrobromids mit Amylnitrit erzeugt werden. Verbindungen der Formel III, in denen R² Alkyl ist, können durch die Umsetzung eines geeigneten Alkylthioamids mit 2-Brom-1,3-propandial auf analoge Weise hergestellt werden. 2-Brom-1,3-propandial kann entsprechend der von S. Trofimenko J. Org. Chem., 1963, 28, 3243 beschriebenen Methode hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel IV und V sind bekannte Verbindungen oder können mit Hilfe von Verfahren, die bekannten Verfahren analog sind, hergestellt werden.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel I fungizide Wirksamkeit besitzen. Ebenfalls wurde gefunden, daß bestimmte Verbindungen der Formel I Dampf Wirksamkeit zeigen. Somit wird durch die Erfindung auch eine fungizide Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, die ein Trägermittel und als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I oder ein Säureadditionssalz oder einen Metallsalzkomplex davon nach obiger Definition enthält. Gleichfalls wird ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung angeboten, das darin besteht, daß eine Verbindung der Formel I nach obiger Definition, oder ein Säureadditionssalz oder einen Metallsalzkomplex davon, mit wenigstens einem Trägermittel in Verbindung gebracht wird. Solch eine Zusammensetzung kann eine einzige Verbindung oder ein Gemisch verschiedener erfindungsgemäßer Verbindungen enthalten. Es wird auch berücksichtigt, daß verschiedene Isomere oder Gemische von Isomeren verschiedene Aktivitätsniveaus oder -spektren haben können, und somit können Zusammensetzungen einzelne Isomere oder Gemische von Isomeren enthalten.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,5 bis 95 Ma.-% Wirkstoff.

Ein Trägermittel in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann jedes beliebige Material sein, mit dem der Wirkstoff formuliert wird, um die Aufbringung auf die zu behandelnde Stelle, wobei es sich z. B. um eine Pflanze, einen Samen oder den Boden handeln kann, zu erleichtern, oder um die Lagerung, den Transport oder die Handhabung zu erleichtern. Ein Trägermittel kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein; sowie ein normalerweise gasförmiges Material, das aber zur Bildung einer Flüssigkeit komprimiert wurde, und jedes beliebige Trägermittel, das zur Formulierung fungizider Zusammensetzungen verwendet werden kann.

Geeignete feste Trägermittel sind natürliche und synthetische Tone und Silicate, z. B. natürliche Siliciumdioxyde wie Diatomeenerden; Magnesiumsilicate, z. B. Talk; Magnesiumaluminiumsilicate, z. B. Attapulgit und Vermiculite; Aluminiumsilicate, z. B. Kaolin, Montmorillonit und Glimmerarten; Calciumcarbonat; Calciumsulfat; Ammoniumsulfat; synthetische, hydratisierte Siliciumoxide und synthetische Calcium- oder Aluminiumsilicate; Elemente, z. B. Kohlenstoff und Schwefel; natürliche und künstliche Harze, z. B. Cumaronharz, Polyvinylchlorid und Styrolpolymere und -copolymere; feste Polychlorphenole; Bitumen; Wachse, z. B. Bienenwachs, Paraffinwachs und chlorierte Mineralwachse; sowie feste Düngemittel, z. B. Superphosphate.

Geeignete flüssige Trägermittel umfassen Wasser, Alkohole, z. B. Isopropanol und Glycole; Ketone, z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Ether; aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzen, Toluol, Xylol; Erdölfraktionen, z. B. Kerosine und leichte Mineralöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Kohlenstofftetrachlorid, Perchlorethylen und Trichlorethan. Gemische verschiedener Flüssigkeiten sind oft geeignet. Fungizide Zusammensetzungen werden oft in konzentrierter Form formuliert und transportiert, die anschließend vom Anwender vor der Aufbringung verdünnt wird. Die Anwesenheit kleiner Mengen eines Trägermittels, bei dem es sich um ein oberflächenaktives Mittel handelt, erleichtert diesen Verdünnungsvorgang. Somit ist wenigstens ein Trägermittel in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oberflächenaktives Mittel. Die Zusammensetzung kann beispielsweise mindestens zwei Trägermittel enthalten, wovon mindestens eines ein oberflächenaktives Mittel ist.

Ein oberflächenaktives Mittel kann ein Emulgiermittel, ein Dispergiermittel oder ein Netzmittel sein; es kann nichtionisch oder ionisch sein. Beispiele geeigneter, oberflächenaktiver Mittel sind die Natrium- oder Calciumsalze von Polyacrylsäuren und Ligninsulfonsäuren; die Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder aliphatischen Aminen oder Amiden, die mindestens 12 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid; Fettsäureester von Glycerin, Sorbit, Saccharose oder Pentaerythritol; Kondensate dieser mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid; Kondensationsprodukte von Fettalkohol oder Alkylphenolen, z. B. p-Octylphenol oder p-Octylcresol, mit Ethylenoxid, und/oder Propylenoxid; Sulfate oder Sulfonate dieser Kondensationsprodukte; Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Natriumsalze oder Schwefel- oder Sulfonsäureester, die mindestens 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, z. B. Natriumlaurylsulfat, sekundäre Natriumalkylsulfate, Natriumsalze von sulfatiertem Rhizinöl und Natriumalkylarylsulfonate wie Dodecylbenzensulfonat; und Polymere von Ethylenoxid und Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z. B. als oberflächenaktive Pulver, Stäubemittel, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate oder Aerosole formuliert werden. Oberflächenaktive Pulver enthalten in der Regel 25, 50 oder 75 Ma.-% Wirkstoff und gewöhnlich zusätzlich zum festen inerten Trägermittel 3-10 Ma.-% eines Dispergiermittels, und, wenn nötig, 0-10 Ma.-% Stabilisator(en) und andere Zusatzmittel, wie Durchdringungs- oder

Haftmittel. Stäubemittel werden in der Regel als Staubkonzentrate in einer den oberflächenaktiven Pulvern ähnlichen Zusammensetzung hergestellt, jedoch ohne Dispergiermittel, und sie können auf dem Feld mit weiteren festen Trägermitteln verdünnt werden, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die gewöhnlich 0,5–10 Ma.-% Wirkstoff enthält. Granulate werden im allgemeinen mit einer Korngröße zwischen 10 und 100 BS Maschen (1,676 und 0,152 mm) hergestellt und können durch Agglomerations- oder Imprägnierungsverfahren produziert werden. Im allgemeinen enthalten Granulate 0,5–75 Ma.-% Wirkstoff und 0–10 Ma.-% Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, oberflächenaktive Mittel, Modifikationsmittel für langsame Freisetzung und Bindemittel. Die sogenannten „trocken fließfähigen Pulver“ bestehen aus relativ kleinen Körnern mit einer verhältnismäßig hohen Konzentration von Wirkstoff. Emulgierbare Konzentrate enthalten in der Regel neben einem Lösungsmittel und, falls notwendig, einem Verschnittmittel, 1–50 Ma.-%/V Wirkstoff, 2–20 Ma.-%/V Emulgatoren und 0–20 Ma.-%/V andere Zusatzmittel, wie Stabilisatoren, Durchdringungsmittel und Korrosionsschutzmittel. Suspensionskonzentrate sind gewöhnlich so zusammengesetzt, daß ein haltbares, nichtsedimentierendes und fließfähiges Produkt gewonnen wird, das im allgemeinen 10–75 Ma.-% Wirkstoff, 0,5–15 Ma.-% Dispergiermittel, 0,1–10 Ma.-% Suspendiermittel, 0–10 Ma.-% andere Zusatzstoffe wie Antischaummittel, Korrosionsschutzmittel, Stabilisatoren, Durchdringungs- und Haftmittel, sowie Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff im wesentlichen unlöslich ist, enthält, bestimmte organische Feststoffe oder anorganische Salze können gelöst in der Formulierung vorhanden sein, um die Verhinderung von Sedimentation zu unterstützen oder als Gefrierschutzmittel für das Wasser zu dienen.

Wäßrige Dispersionen und Emulsionen, z. B. durch die Verdünnung erfindungsgemäßer oberflächenaktiver Pulver oder eines Konzentrats mit Wasser erzielte Zusammensetzungen, liegen ebenfalls im Geltungsbereich der Erfindung. Die Emulsionen können vom Wasser-in-Öl- oder vom Öl-in-Wasser-Typ sein und können eine dicke, „mayonnaiseartige“ Konsistenz haben. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch weitere Bestandteile enthalten, z. B. andere Verbindungen mit herbiziden, insektiziden oder fungiziden Eigenschaften.

Von besonderem Interesse hinsichtlich der Zeitdauer der Schutzwirkung der erfindungsgemäßen Verbindung ist die Anwendung eines Trägermittels, das die langsame Freisetzung der fungiziden Verbindungen in die Umgebung der zu schützenden Pflanze bewirkt.

Solche Zusammensetzungen mit langsamer Freisetzung können zum Beispiel in den Boden, in die Nähe der Wurzeln eines Weinstocks eingebracht werden oder ein Haftmittel enthalten, so daß sie direkt auf den Stamm eines Weinstockes aufgebracht werden können.

Die Erfindung betrifft außerdem die Anwendung einer Verbindung der allgemeinen, oben definierten Formel I, oder eines Säureadditionssalzes oder Metallsalzkomplexes davon oder einer Zusammensetzung nach obiger Definition als Fungizid, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen auf einer Stelle, bei dem die Stelle, bei der es sich z. B. um von Pilzen befallene Pflanzen, Samen solcher Pflanzen oder das Substrat, in dem diese Pflanzen wachsen oder angebaut werden sollen, handeln kann, mit einer solchen Verbindung oder Zusammensetzung behandelt wird.

Die Erfindung findet ein breites Anwendungsgebiet zum Schutz von Kulturpflanzen vor Pilzbefall. Typische Kulturpflanzen, die geschützt werden können, sind Weinreben, Getreidepflanzen, wie Weizen und Gerste, sowie Reis und Tomaten. Die Dauer des Schutzes hängt in der Regel davon ab, welche Verbindung im einzelnen ausgewählt wurde, und auch von einer Vielzahl äußerer Faktoren, wie dem Klima, dessen Einfluß normalerweise durch die Anwendung einer geeigneten Formulierung abgeschwächt werden kann.

Ausführungsbeispiele

Mit den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher illustriert.

Beispiel 1

Herstellung von 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)-ethanon

(R = 2,4-Dichlorphenyl; A = C = O; R² = Wasserstoff)

(i) Herstellung von 5-Thiazolcarboxaldehyd

Thioharnstoff (33 g, 0,44 Mol) wurde zu einer Lösung von 2-Brom-1,3-propandial (66 g, 0,44 Mol) in Aceton (1 Liter) gegeben, und die entstandene Mischung wurde unter Rückfluß eine Stunde lang kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das feste Produkt abfiltriert und getrocknet, so daß 2-Aminothiazolcarboxaldehydhydrobromid (85 g) als ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 126°C gewonnen wurde.

Eine Lösung von 2-Aminothiazolcarboxaldehydhydrobromid (35 g, 0,168 Mol) in Methanol wurde mit Natriummethoxid (9 g, 0,168 Mol) neutralisiert. Das Methanol wurde dann unter verringertem Druck verdampft, um einen Feststoff zu erhalten, der in Tetrahydrofuran (200 ml) suspendiert und langsam zu einer zurückfließenden Lösung von Amylnitrit (31 g) in Tetrahydrofuran (300 ml) gegeben wurde. Das entstandene Gemisch wurde eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt, gekühlt und filtriert und dann unter verringertem Druck eingeeengt. Diethylether (400 ml) wurde dem Rückstand zugesetzt, und das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde dann auf Silicagel unter Verwendung von Petrolether und Diethylether im Verhältnis 2:1 als Elutionsmittel chromatographiert, um 5-Thiazolcarboxaldehyd (4,4 g) als gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 15°C zu gewinnen.

(ii) Herstellung von 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon

Butyllithium (2,5 M, 14 ml) in Hexan wurde bei –78°C unter einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise zu einer Lösung von Diethyl-(2,4-dichlorphenyl)-methoxy-methylphosphonat (12,8 g, 39 Mol) in Tetrahydrofuran (150 ml) gegeben. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde zehn Minuten lang gerührt und dann mit 3,7 g (32 mMol) des in (i) hergestellten, in Tetrahydrofuran (50 ml) gelösten 5-(Thiazolcarboxaldehyds behandelt. Nach einer weiteren Stunde bei –78°C konnte sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, worauf es mit Wasser behandelt und dann mit konzentrierter Schwefelsäure (35 ml) angesäuert und 20 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Tetrahydrofuran eingedampft und der

wäßrige Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisiert und dann mit Ethylacetat (2×200 ml) extrahiert. Der zusammengenommene organische Extrakt wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde dann unter Verwendung von Petrolether und Ethylacetat im Verhältnis 7:3 als Elutionsmittel auf Silica chromatographiert, um 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon (5,75 g) in Form eines hellgelben Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von $75-77^\circ\text{C}$ zu gewinnen.

Analyse

Berechnet: C: 48,5; H: 2,6; N: 5,1%
 Nachgewiesen: C: 47,9; H: 2,6; N: 5,0%

Beispiel 2

Herstellung von 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon O-ethylloxim

R = 2,4-Dichlorphenyl; A = C = N-OR¹; R¹ = Ethyl;

R² = Wasserstoff

Ein Gemisch von dem in Beispiel 1 gewonnenen 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon (1,1 g, 4 Mol), Natriumacetat (1,64 g, 20 mMol) und O-Ethylhydroxylaminhydrochlorid (1,95 g, 20 mMol) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 20 Stunden lang in Methanol unter Rückfluß erhitzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Wasser (50 ml) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann unter verringertem Druck eingeeengt. Der wäßrige Rückstand wurde mit Natriumcarbonat basisch gemacht und dann mit Ethylacetat (2×200 ml) extrahiert. Der zusammengenommene organische Extrakt wurde dann mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Die Chromatographie des Rückstandes auf Silica mit Petrolether (40-60) und Ethylacetat im Verhältnis 4:1 als Elutionsmittel ergab als Verbindung A das E-Isomer (0,88 g), und als Verbindung B, das Z-Isomer (0,20 g) von 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)-ethanon in Form von Ölen.

Analyse

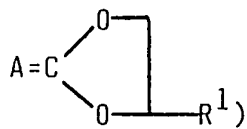
E/Z-Gemisch

Berechnet: C: 49,5; H: 3,8; N: 8,8%
 Nachgewiesen: C: 51,0; H: 4,3; N: 8,4%

Beispiel 3

Herstellung von 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(thiazol-5-ylmethyl)-1,3-dioxolan

(R = 2,4-Dichlorphenyl; R¹ = Wasserstoff; R² = Wasserstoff;



Ein Gemisch von dem in Beispiel 1 gewonnenen 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon (1,49 g, 5,4 mMol) und Chlortrimethylsilan (2,8 ml) in Ethan-1,2-diol (25 ml) wurde bei 90°C vier Stunden lang gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, mit Ethylacetat extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde ein dunkelbraunes Öl gewonnen und die Flashchromatographie dieses Öls auf einer Silicagelsäule unter Verwendung von Ethylacetat und Erdöl 60-60 im Verhältnis von 1:9 (V/V) ergab 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(thiazol-5-ylmethyl)-1,3-dioxolan (0,64 g) in Form eines gelben Öls.

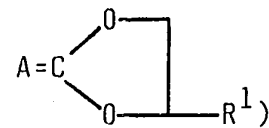
Analyse

Berechnet: C: 49,5; H: 3,8; N: 4,4%
 Nachgewiesen: C: 51,2; H: 4,3; N: 4,3%

Beispiel 4

Herstellung von 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(thiazol-5-ylmethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan

(R = 2,4-Dichlorphenyl; R¹ = Methyl; R² = Wasserstoff;



Ein Gemisch von dem in Beispiel 1 gewonnenen 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(5-thiazolyl)ethanon (1,3 g, 11 mMol), Chlortrimethylsilan (6 ml) und Jodtrimethylsilan (2 ml) in Propan-1,2-diol wurde bei 110°C vier Stunden lang gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, mit Ethylacetat extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels unter verringertem Druck ergab ein dunkelbraunes Öl, und die Flashchromatographie dieses Öls auf einer Silicagelsäule unter Verwendung von Diethylether und Dichlormethan im Verhältnis 5:95 (V/V) als Elutionsmittel ergab 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-

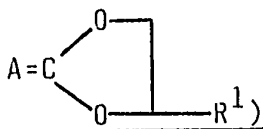
(thiazol-5-ylmethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan (1,89 g) als ein Gemisch von Isomeren. Weitere Flashchromatographie des Produktes auf einer Silicagelsäule unter Verwendung von Ethylacetat und Erdöl 60–80 im Verhältnis 1:9 (V/V) als Elutionsmittel ergab zwei enantiomorphe Paare des erwünschten Produkts als Probe A (2R, 4R) (2S, 4S) 0,49 g und Probe B (2R, 4S) (2S, 4R), 0,45 g.

M⁺

Berechnet: 330,012
Nachgewiesen: Probe A: 330,014
Probe B: 330,013

Beispiel 5

Herstellung von 2-(4-Fluorphenyl)-2-(thiazol-5-ylmethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan
R = 4-Fluorphenyl; R¹ = Methyl; R² = Wasserstoff;



Ein Gemisch von 1-(4-Fluorphenyl)-2-(5-thiazol)ethanon (0,75 g, 3,3 mmol), das analog zu dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gewonnen wurde, Propan-1,2-diol (2 ml) und Methansulfonsäure (0,5 ml) in Xylol (30 ml) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre zwei Stunden lang mit Hilfe einer Dean-Stark-Apparatur am Rückfluß gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Ethylacetat extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Verdampfen des Lösungsmittels unter verringertem Druck ergab sich ein dunkelbraunes Öl, und die Flashchromatographie dieses Öls auf einer Silicagelsäule unter Verwendung von Ethylacetat und Erdöl 60–80 im Verhältnis 2:8 (V/V) ergab zwei enantiomorphe Paare von 2-(4-Fluorphenyl)-2-(thiazol-5-ylmethyl)-4-methyl-1,3-dioxolan als Probe A (2R, 4R) (2S, 4S) 0,17 g und Probe B (2R, 4S) (2S, 4R), 0,11 g, in Form von Ölen.

Analyse (Gemisch aus A und B)

Berechnet: C: 60,2; H: 5,0; N: 5,0%
Nachgewiesen: C: 61,5; H: 5,9; N: 4,6%

Beispiele 6 bis 35

Weitere erfindungsgemäße Verbindungen, die im einzelnen aus der folgenden Tabelle I zu ersehen sind, wurde nach ähnlichen Verfahren wie den in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen hergestellt. In der Tabelle werden die Verbindungen mit Bezug auf Formel I identifiziert. Die aus der Massenspektroskopie mit hoher Auflösung und C,H,N-Analyse gewonnenen Werte für die Verbindungen der Beispiele 6 bis 35 werden in der folgenden Tabelle IA angeführt.

Tabelle 1

Beispiel	Isomer	R	A	R ¹	R ²
6	–	4-Fluorphenyl	C=O	–	H
7	–	4-Chlorphenyl	C=O	–	H
8A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₃	H
8B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₃	H
9A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
9B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
10A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH(CH ₃) ₂	H
10B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH(CH ₃) ₂	H
11A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₃ CH ₃	H
11B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₃ CH ₃	H
12A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
12B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H
13A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	H
13B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	H
14A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₄ CH ₃	H
14B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₄ CH ₃	H
15	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₅ CH ₃	H
16A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₆ CH ₃	H
16B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–(CH ₂) ₆ CH ₃	H
17A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	Cyclopropylmethyl	H
17B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	Cyclopropylmethyl	H
18A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH=CH ₂	H
18B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	–CH ₂ CH=CH ₂	H
19A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	Benzyl	H
19B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	Benzyl	H
20A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	4-Chlorbenzyl	H
20B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	4-Chlorbenzyl	H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Isomer	R	A	R ¹	R ²
21A	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	2,4-Dichlorbenzyl	H
21B	Z	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	2,4-Dichlorbenzyl	H
22	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	4-Brombenzyl	H
23	E	2,4-Dichlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ -C=CH	H
24A	E	4-Fluorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₃	H
24B	Z	4-Fluorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₃	H
25	E	4-Fluorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ CH ₃	H
26A	E	4-Fluorphenyl	C=N-OR ¹	Benzyl	H
26B	Z	4-Fluorphenyl	C=N-OR ¹	Benzyl	H
27	E	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₃	H
28A	E	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ CH ₃	H
28B	Z	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ CH ₃	H
29	E	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-(CH ₂) ₄ DH ₃	H
30A	E	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ -CH=CH ₂	H
30B	Z	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	-CH ₂ -CH=CH ₂	H
31	E	4-Chlorphenyl	C=N-OR ¹	Benzyl	H
32A	(2S,4S)	2,4-Dichlorphenyl		-CH ₃	-H
32B	(2R,4S)	2,4-Dichlorphenyl		-CH ₃	-H
33	(2R,4R) (2S,4S) (2R,4S) & (2S,4R)	2,4-Dichlorphenyl		-C ₂ H ₅	-H
33A	(2R,4R) (2S,4S)	2,4-Dichlorphenyl		-C ₂ H ₅	-H
34	(2R,4R) (2S,4S)	2,4-Dichlorphenyl		-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-H
35		4-Fluorphenyl		-H	-H

Tabelle 1A

Bsp. Nr.	Schmelzp. (°C)	M ⁺ Ber.	Nachgew.	Analyse %					
				C Ber.	Nachgew.	H Ber.	Nachgew.	N Ber.	Nachgew.
6	49-50								
7	60-62			55,7	55,6	3,4	3,6	5,9	5,9
8A		299,98907	299,9884						
8B									
9A				51,1	51,0	4,3	4,4	8,5	8,6
9B									
10A				51,1	51,3	4,2	4,4	8,5	7,4
10B									
11A				52,5	52,9	4,7	4,6	8,2	8,3
11B									
12A				52,5	52,5	4,7	4,8	8,2	8,3
12B									
13A				52,5	52,7	4,7	4,8	8,2	8,4
13B									
14A				53,8	53,2	5,1	4,7	7,8	7,9
14B									
15				54,9	56,6	5,3	5,4	7,5	7,3
16A				56,1	56,3	5,7	6,2	7,3	7,2
16B									
17A		340,02037	340,02028						
17B									
18A		326,0047	326,0036						
18B									
19A		376,0203	376,0196	57,3	59,0	3,7	4,2	7,4	7,4
19B									
20A				52,5	52,5	3,2	3,2	6,8	6,9
20B									
21A				48,4	48,6	2,7	2,7	6,3	6,7
21B									
22				47,4	47,4	2,9	3,1	6,1	6,4
23		324,9970	324,9990						
24A				57,6	58,0	4,4	4,5	11,2	11,1
24B									
25				59,1	59,7	4,9	5,1	10,6	10,0

Tabelle IA (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Schmelzp. (°C)	M* Ber.	Nachgew.	Analyse %		H Ber.	Nachgew.	N Ber.	Nachgew.
				C Ber.	Nachgew.				
26A				66,3	66,9	4,6	5,1	8,5	8,8
26B									
27				54,1	54,1	4,1	4,5	10,5	10,5
28A				55,7	55,1	4,6	4,9	10,0	9,8
28B									
29				59,6	59,4	5,9	6,4	8,7	7,9
30A		57,5	57,5	4,5	4,6	9,6	9,3		
30B									
31			63,5	63,5	3,8	4,1	8,2	7,9	
32A		330,013							
32B		330,012							
33		344,0279							
33A		344,027							
34		358,0441							
35			58,8	60,2	4,6	* 4,8	5,3	5,5	

Beispiel 36

Die fungizide Wirksamkeit von erfindungsgemäßen Verbindungen wurde mit Hilfe der folgenden Tests untersucht:

a) Antisporienwirksamkeit gegen Mehltau bei Weinreben (*Plasmopara viticola*; Pva)

Dieser Test ist ein Antisporientest unter Anwendung von Blattspritzung. Die Unterseiten von Blättern ganzer Weinpflanzen (Cultivar Cabernet Sauvignon) werden zwei Tage vor der Behandlung mit der Testverbindung durch Bespritzen mit einer wäßrigen Suspension, die 10^4 Zoosporangia/ml enthält, geimpft. Die geimpften Pflanzen werden 24 Stunden lang in einem Raum mit hoher Luftfeuchtigkeit gehalten und dann 24 Stunden lang bei Gewächshausumgebungstemperatur und -feuchtigkeit. Infizierte Blätter werden an ihren Unterseiten mit einer Lösung des Wirkstoffes in 1:1 Wasser/Aceton, die 0,04% „Tween 20“ (Warenzeichen; ein Polyoxyethylensorbitanester-Mittel-oberflächenaktiv) enthält, gespritzt. Das Spritzen erfolgt mit einer fahrbaren Auslegerspritzvorrichtung, die eine Aufbringungsmenge von 1 kg/ha liefert.

Nach dem Spritzen werden die Pflanzen 96 Stunden lang wieder unter normalen Treibhausbedingungen gehalten und dann zur Einleitung der Sporenbildung vor ihrer Bewertung 24 Stunden lang in einen Hochfeuchtigkeitsraum umgesetzt. Die Bewertung basiert auf dem Prozentanteil der von Sporen befallenen Blattfläche im Vergleich zu dem Befall auf Kontrollblättern.

b) Direkte Schutzwirkung gegen Mehltau bei Weinreben (*Plasmopara viticola*; Pvp)

Dieser Test ist ein direkter Schutztest unter Anwendung einer Blattspritzung. Die Unterseiten von Blättern ganzer Weinpflanzen (Cultivar Cabernet Sauvignon) werden mit der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg Wirkstoff pro Hektar gespritzt, wobei eine wie in a) beschriebene Sprühvorrichtung eingesetzt wird; nach einem anschließenden Verbleib von 24 Stunden unter normalen Gewächshausbedingungen werden die Unterseiten der Blätter durch Spritzen mit einer wäßrigen Lösung, die 10^4 Zoosporangia/ml enthält geimpft. Die geimpften Pflanzen werden 24 Stunden lang in einem Raum mit hoher Luftfeuchtigkeit gehalten, dann 5 Tage lang unter normalen Gewächshausbedingungen und anschließend erneut 24 Stunden lang bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die Bewertung basiert auf dem Prozentanteil der von Sporen befallenen Blattfläche im Vergleich zu dem Befall auf Kontrollblättern.

c) Direkte Schutzwirkung gegen Wein-Grauschimmel (*Botrytis cinerea*; Bcp)

Dieser Test ist ein direkter Schutztest unter Anwendung einer Blattspritzung. Die Unterseiten von entfernten Weinblättern (Cultivar Cabernet Sauvignon) werden mit der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg/ha gespritzt, wobei eine wie in a) beschriebene Spritzvorrichtung verwendet wird. 24 Stunden nach dem Spritzen werden die Blätter mit Tröpfchen einer wäßrigen Suspension geimpft, die 10^5 Conidien/ml enthält. Nach weiteren 5 Tagen in hoher Feuchtigkeit wird der Prozentanteil der Blattfläche mit Krankheitsbefall ermittelt.

d) Wirksamkeit gegen Blattfleckkrankheit des Weizens (*Leptosphaeria nodorum*; Ln.)

Dieser Test ist ein direkter therapeutischer unter Anwendung von Blattspritzung. Die Blätter von Weizenpflanzen (Cultivar Mardler) werden im Ein-Blatt-Stadium durch Spritzen mit einer wäßrigen Suspension, die 1×10^6 Sporen/ml enthält, geimpft. Vor der Behandlung verbleiben die geimpften Pflanzen 24 Stunden lang in einem Raum mit hoher Luftfeuchtigkeit. Die Pflanzen werden mit einer Lösung der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg Wirkstoff pro Hektar gespritzt, wobei eine wie in a) beschriebene Spritzvorrichtung verwendet wird. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen vor der Bewertung 6–8 Tage lang bei 20–25°C und mäßiger Feuchtigkeit gehalten. Die Beurteilung basiert auf der Dichte von krankhaften Veränderungen pro Blatt im Vergleich mit denen auf Blättern von Kontrollpflanzen.

e) Wirksamkeit gegen Mehltau bei Gerste (*Erysiphe graminis* f. sp. hordei; Eg)

Dieser Test ist ein direkter therapeutischer unter Anwendung von Blattspritzung. Die Blätter von Gerstensämlingen (Cultivar Golden Promise) werden durch Bestäuben mit Mehltau-Conidien einen Tag vor der Behandlung mit der Testverbindung geimpft. Die geimpften Pflanzen werden vor der Behandlung über Nacht bei Glashausumgebungstemperatur und -feuchtigkeit gehalten. Die Pflanzen werden mit der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg Wirkstoff pro Hektar gespritzt, wobei eine wie in a) beschriebene Spritzvorrichtung benutzt wird. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen 7 Tage lang wieder in einem Raum mit 20–25°C und mäßiger Feuchtigkeit gehalten und anschließend bewertet. Die Bewertung basiert auf dem Prozentanteil der mit Sporen befallenen Blattfläche im Vergleich mit dem Befall auf Kontrollpflanzen.

f) Wirksamkeit gegen Braunrost des Weizens (*Puccinia recondita*; Pr)

Der Test ist ein direkter Schutztest unter Anwendung von Blattspritzung. Weizensämlinge (Cultivar Brigand) werden bis zum 1-1½-Blattstadium gezogen. Die Pflanzen werden dann mit der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg/ha unter Benützung einer wie in a) beschriebenen Spritzvorrichtung gespritzt. Die Testverbindungen werden als Lösungen oder Suspensionen in einem Gemisch von Aceton und Wasser (50:50 V/V), die 0,04% oberflächenaktives Mittel („Tween 20“ -- Warenzeichen) enthält, gespritzt.

18-24 Stunden nach der Behandlung werden die Sämlinge geimpft, indem sie von allen Seiten mit einer wäßrigen Sporensuspension, die etwa 10^5 Sporen/ml enthält, gespritzt werden. Nach der Impfung werden die Pflanzen 18 Stunden lang unter Bedingungen hoher Feuchtigkeit und einer Temperatur zwischen 20-22°C gehalten. Danach werden die Pflanzen unter Glashausumgebungsbedingungen, d. h. bei mäßiger relativer Luftfeuchte und bei einer Temperatur von 20°C gehalten. Die Erkrankung wird 10 Tage nach der Impfung auf der Grundlage des Prozentanteils der von Sporenpuusteln bedeckten Pflanze im Vergleich mit dem Befall auf Kontrollpflanzen bewertet.

g) Wirksamkeit gegen Reissbräune (*Pyricularia oryzae* Po)

Der Test ist ein direkter therapeutischer unter Anwendung von Blattspritzung. Die Blätter von Reissämlingen (etwa 30 Sämlinge pro Gefäß) werden 20-24 Stunden vor der Behandlung mit der Testverbindung mit einer wäßrigen Suspension gespritzt, die 10^5 Sporen/ml enthält. Die geimpften Pflanzen werden über Nacht bei hoher Feuchtigkeit gehalten, dann abtrocknen lassen, bevor sie mit der Testverbindung in einer Dosierung von 1 kg Wirkstoff pro Hektar gespritzt werden, wozu die unter a) beschriebene Spritzvorrichtung verwendet wird. Nach der Behandlung werden die Pflanzen in einer Reiskammer bei 25-30°C und hoher Feuchtigkeit gehalten. Die Bewertung erfolgt 4-5 Tage nach der Behandlung und basiert auf der Dichte nekrotischer, krankhafter Veränderungen pro Blatt im Vergleich zu Kontrollpflanzen.

h) Wirksamkeit gegen die Dürffleckenkrankheit bei Tomaten (*Alternaria solani*; As)

Bei diesem Versuch wird die prophylaktische Kontaktwirkung von als Blattspritzung aufgetragenen Testverbindungen untersucht.

Tomatensämlinge (Cultivar Outdoor Girl) werden bis zu dem Stadium, in dem sich das zweite echte Blatt entfaltet, gezogen. Die Pflanzen werden mit einer Sprühvorrichtung, wie sie in a) beschrieben wurde, behandelt. Die Testverbindungen werden als Lösungen oder Suspensionen in einem Gemisch von Aceton und Wasser (50:50 V/V) mit Zusatz von 0,04% oberflächenaktivem Mittel („Tween 20“ -- Warenzeichen) verwendet.

Einen Tag nach der Behandlung werden die Sämlinge durch Bespritzen der Blattoberseiten mit einer Suspension von *A. solani* Conidien, die 10^4 Sporen/ml enthält, geimpft. Nach der Impfung werden die Pflanzen 3 Tage lang in einem Treibhaus bei oder nahe 100% relativer Luftfeuchtigkeit und 21°C feuchtgehalten. Danach werden die Pflanzen unter feuchten, aber nicht gesättigten Bedingungen gehalten.

Die Krankheit wird 7 Tage nach der Impfung auf der Basis der Dichte und der Verbreitung der krankhaften Veränderungen bewertet.

i) In-vitro-Wirksamkeit gegen Halmbruchkrankheit bei Weizen (*Pseudocercospora herpotrichoides*; Phl)

Mit diesem Test wird die In-vitro-Wirksamkeit der Verbindungen gegen den die Halmbruchkrankheit bei Weizen verursachenden Pilz bestimmt.

Die Testverbindung wird in Aceton gelöst oder suspendiert und einer 50%igen Lösung von flüssigem Kartoffeldextroseagar zugesetzt, um eine Endkonzentration von 100ppm Verbindung und 3,5% Aceton zu erzielen. Nachdem sich der Agar gesetzt hat, werden Platten mit Pfropfen von Agar und Myzel von 6mm Durchmesser, die einer 14 Tage alten *P. herpotrichoides*-Kultur entnommen wurden, geimpft.

Die Platten werden 12 Tage lang bei einer Temperatur von 20°C inkubiert, anschließend wird das radiale Wachstum von dem geimpften Pfropfen gemessen.

j) In-vitro-Wirksamkeit gegen Fusarium (*Fusarium species*; Fsl)

Mit diesem Test wird die In-vitro-Wirksamkeit von Verbindungen gegen eine Spezies von *Fusarium* beurteilt, die Stamm- und Wurzelsäule hervorruft.

Die Verbindung wird in Aceton gelöst oder suspendiert und einer 50%igen Lösung von flüssigem Kartoffeldextroseagar zugesetzt, um eine Endkonzentration der von 100ppm Verbindung und 3,5% Aceton zu erzielen. Nachdem sich der Agar gesetzt hat, werden Platten mit Pfropfen von Agar und Myzel von 6mm Durchmesser, die einer 7 Tage alten *Fusarium* sp.-Kultur entnommen wurden, geimpft.

Die Platten werden 5 Tage lang bei einer Temperatur von 20°C inkubiert, anschließend wird das radiale Wachstum des Pfropfens gemessen.

Das Ausmaß der Krankheitsbekämpfung in allen oben angeführten Tests wird als eine Bewertung im Vergleich zu einer entweder unbehandelten Kontrolle oder einer verdünnter-gespritzten Kontrolle nach den folgenden Kriterien ausgedrückt:

- 0 – weniger als 50% Krankheitsbekämpfung
- 1 – etwa 50-80% Krankheitsbekämpfung
- 2 – mehr als 80% Krankheitsbekämpfung

Die Ergebnisse dieser Tests werden in der folgenden Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Verb. Exp.-Nr.	Fungizidwirksamkeit									
	Pva	Pvp	Ucp	L1	Eg	Pr	Po	As	Phl	Fal
1					2		1			1
2A		1	1	2	2	2	1	2	2	1
2B			1	1		2	1		2	1
3		1		2	2	1	2	1	2	2
4A				2	2		2	2	2	2
4B		2		2	2		1	1	2	2
6A	1			2	1			1	2	2
6B		1		1	1				2	2
7	1			1	2					
8A		1	1	2	2	2	1	2	2	2
8B		1		2	2	2		1	2	2
9A		1		2	2	2		2	2	2
9B		1		2	2				2	1
10A		1	1	2	2	2	2	2	2	1
10B		1		2	2	2		1	2	2
11A	1	1		2	2	2	1	2	1	
11B				1	2		1			
12A		2		1	2	2		1	2	
12B	1	1			2	2			1	
13A		1		2	2	2			2	
13B		2		1	2	2			1	
14A		2		1	2	2			2	
14B		1		1	2					
16				1	2	2	1	1	1	
16A				1	2			1	1	
16B				1	2					
17A		1	1	2	2	2		1	2	
17B		1		2	2	2		2	2	1
18A		2		2	2	2	1	1	2	1
18B		1		2	2	2	1	1	2	1
19A		1		2	2	2		2	1	
19B				2	2	2			1	1
20A		2		2	2	2			1	
20B		2		2	2	2			1	
21A				2	2	1		1		
21B	1				2				1	
22				1	2	2			1	
23		1	2	2	2	2	1	2	2	1
24A				1				1	2	2
24B	2		1		2				2	2
25					1				2	1
26A		2		2						
26B	1	1		1	2	2	2		1	
27				1	2			1	2	2
28A				1	2	1			2	1
28B				2	2				2	1
29	1			1	2					
30A	1	1		2	2				1	
30B		1	1	2	2	1		1	2	
31		1		1	2	1				
32A	1	1		2	2		2	1	2	2
32B	1	2		2	2		1	1	2	2
33				2	2	1	1	1	2	2
33A				2	2	1	1	1	2	2
34		1		2	2			1	2	1
35	1		1	2	1			1	2	2

Beispiel 37

Dampfwirksamkeit gegen Mehltau bei Gerste (*Erysiphe graminis*; Eg)

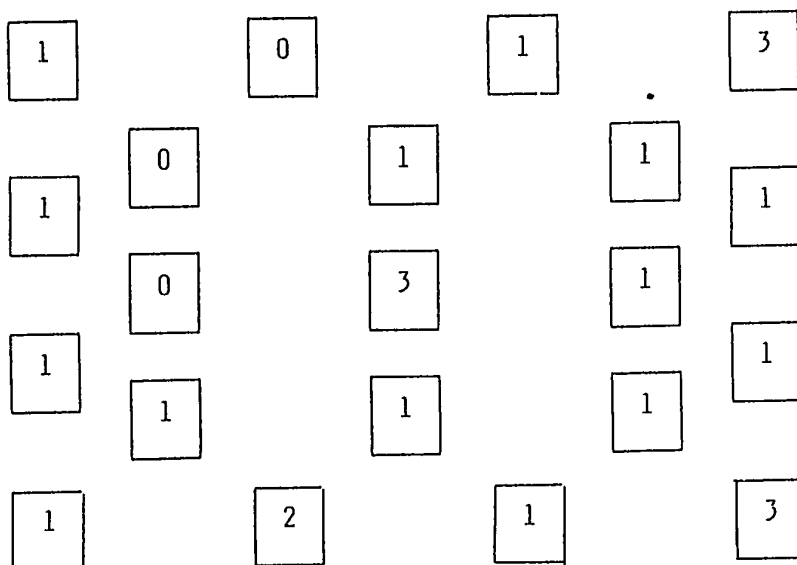
Gerstensämlinge (Cultivar Golden Promise) wurden bis zum 1* Blattstadium in Tüpfen (7 cm) gezogen und einen Tag vor der Behandlung mit der Testverbindung mit Mehltau-Conidiosporen geimpft. Dann wurden die Pflanzen mit einer Lösung der Testverbindung in 1:1 Wasser/Aceton, die 0,04% „Tween 20“ (Warenzeichen; oberflächenaktives Polyoxyethylensorbitanesther-Mittel) enthält, in einer Dosierung von 1 kg/ha unter Einsatz einer Luftbürste gespritzt. Die

gespritzten Pflanzen werden unmittelbar danach in eine standardisierte Anordnung ungespritzter geimpfter Pflanzen innerhalb eines 60cm² großen Perspex-Schirmes gestellt. Nach etwa sieben Tagen wurde der prozentuale Krankheitsbefall bei allen Pflanzen ermittelt. Hoher Krankheitsbefall auf den ungespritzten Pflanzen innerhalb des Schirmes, ähnlich dem Krankheitsbefall auf Kontrollpflanzen außerhalb des Schirmes, zeigen keine Wirksamkeit des Dampfes, wohingegen ein beständig geringer Krankheitsbefall auf den ungespritzten Pflanzen innerhalb des Schirmes ein verlässlicher Beweis für die Wirksamkeit des Dampfes ist.

Ergebnisse

x = Pflanzentopf innerhalb des Schirmes mit
x % Krankheitsbefall.

Der mit „0“ gekennzeichnete Topf in der rechten oberen Ecke (sic, d. Ü.) wurde mit der Verbindung von Beispiel 13A gespritzt.



Einheitlich geringer Krankheitsbefall zeigt, daß die Verbindung von Beispiel 13A Dampfwirksamkeit aufweist.