

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 267 418 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) A 01 N 43/84
A 01 N 37/13
A 01 N 29/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 312 543 1	(22)	29.01.88	(44)	03.05.89
(31)	P3702769.7	(32)	30.01.87	(33)	DE

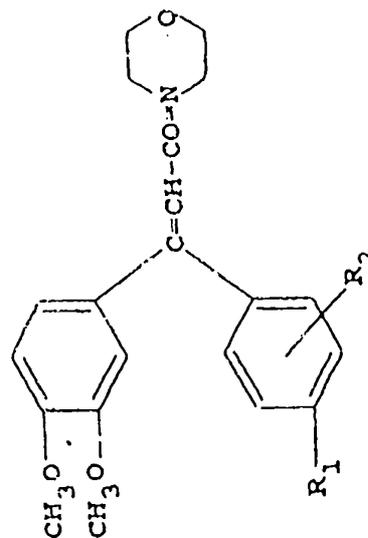
(71) siehe (73)
 (72) Albert, Guido; Curtze, Jürgen; Friedrichs, Edmund, DE
 (73) Shell Agrar GmbH & Co., KG, 6507 Ingelheim am Rhein, Bürgerstraße, 73, DE
 (74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 288, Berlin, 1130, DD

(54) Fungizide Mittel

(55) fungizide Mittel, systemisches Fungizid, Kontaktfungizid, Bodenfungizid, Kombination, Acrylsäuremorpholiderivat

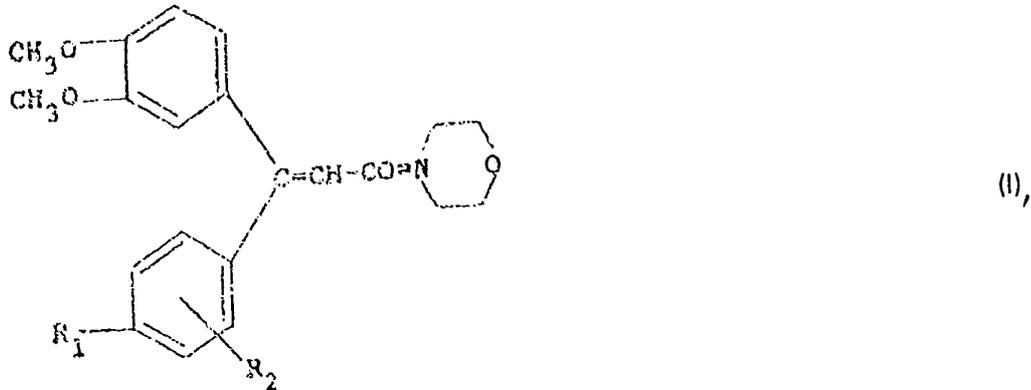
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue fungizide Mittel, welche mindestens ein systemisches Fungizid und/oder ein Kontaktfungizid und/oder ein Bodenfungizid in Kombination mit mindestens einem Acrylsäuremorpholiderivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welcher R₁ Wasserstoff, Chlor oder Brom, eine Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, C₃-C₇-Alkyl-, C₃-C₅-Alkoxy-, C₃-C₆-Alkenyl-, eine HC(F)C-CF₂O-, eine HCIC=CClO-, Cyclohexyl-, Cyclopentanyl-, Cyclohexenyl-, Phenyl-, Chlorphenyl-, 4-Äthylphenyl-, 4-Chlorbenzyl- oder 4-Chlorphenylthiogruppe oder eine Phenoxygruppe bedeutet, welche gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten in der Form von Fluor- und Chloratomen sowie Methyl- und Äthoxycarbonylgruppen aufweist, und R₂ ein Wasserstoffatom darstellt oder R₁ ein Wasserstoffatom bedeutet und R₂ eine 3-Phenoxygruppe darstellt. Formel (I)

(I)



Patentansprüche:

1. Fungizide Mittel, enthaltend mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der systemischen Fungizide und/oder der Gruppe der Kontaktfungizide und/oder der Gruppe der Bodenfungizide und mindestens ein Acrylsäuremorpholidderivat der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



- in welcher R_1 für H, Cl, Br, CF_3 , OCF_3 , C_3-C_7 -Alkyl, C_3-C_5 -Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenyl, $HCFC-CF_2O-$, $HCIC=CClO-$, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Chlorphenylthio, Phenoxy oder durch mindestens eine Fluor-, Chlor-, Äthoxycarbonyl- oder Methylgruppe substituiertes Phenoxy steht und gleichzeitig R_2 Wasserstoff bedeutet oder R_1 Wasserstoff ist und R_2 3-Phenoxy darstellt, sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und/oder Trägerstoffe.
2. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1, in welchen R_1 Chlor oder Brom oder eine Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Propyl-, Butyl-, Butoxy-, Phenyl-, 4-Chlorphenylthio-, 4-Chlorphenoxy-, 4-Methylphenoxy- oder 4-Äthoxycarbonylphenoxygruppe bedeutet.
 3. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, in welchen R_2 ein Wasserstoffatom bedeutet.
 4. Fungizide Mittel gemäß irgendeinem der Ansprüche 1, 2 oder 3, in welchem R_1 ein Chloratom oder eine Phenylgruppe bedeutet und R_2 ein Wasserstoffatom ist.
 5. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1 bis 4, in welchen ein systemisches Fungizid enthalten ist, nämlich Methyl-N-phenyl-acetyl-N-2,6-xylyl-D,L-alanin, 1-(2-Cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylharnstoff, (\pm)- α -[N-(3-Chlorphenyl)cyclopropan-carboxamido]- γ -butyrolacton, Methyl-N-(2-methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alanin, (\pm)- α -2-Chlor-N-2,6-xylylacetamido- γ -butyrolacton, 2-Methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2',6'-xylidid, Aluminium-tris(äthylphosphonat), phosphorige Säure oder ein Salz dieser Säure.
 6. Fungizide Mittel nach Anspruch 5, in welchen das systemische Fungizid 1-(2-Cyan-2-methoxyiminoacetyl)-3-äthyl-harnstoff, Aluminium-tris-(äthylphosphorat), phosphorige Säure oder das Dinatriumsalz dieser Säure ist.
 7. Fungizide Mittel nach Anspruch 1 bis 6, welche ein Kontaktfungizid enthalten, nämlich 4,6-Dichlor-N-(2-chlorphenyl)-1,3,5-triazin-2-amin, 1,2,3,6-Tetrahydro-N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)-phthalimid, 1,2,3,6-Tetrahydro-N-(trichlormethylthio)phthalimid, Tetrachlorisophthalonitril, N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenylsulfamid, 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon, Triphenylzinn-acetat, N-(Trichlormethylthio)phthalimid, Kupfer, Dikupferchlorid-trihydroxid, ein Manganäthylenbis(dithiocarbamat)-Komplex mit Zinksalz, Mangan-äthylenbis(dithiocarbamat), Zinkammoniat-äthylenbis-(dithiocarbamat)-poly(äthylenthium-disulfid), polymeres Zinkpropylenbis(dithiocarbamat) oder Zink-äthylenbis(dithiocarbamat).
 8. Fungizide Mittel nach Anspruch 7, in welchen das Kontaktfungizid Tetrachlorisophthalonitril, 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon, Dikupferchlorid-trihydroxid oder ein Mangan-äthylenbis(dithiocarbamat)-Komplex mit Zinksalz ist.
 9. Fungizide Mittel nach Anspruch 1 bis 8, welche ein Bodenfungizid enthalten, nämlich 5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol, Natrium-4-dimethylaminobenzol-diazosulfonat, 5-Methylisoxazol-3-ol, Propyl-3-(dimethylamino)-propylcarbammat oder S-Äthyl(3-dimethylaminopropyl)thiocarbamat.
 10. Fungizide Mittel nach Anspruch 1 bis 9, welche das Acrylsäuremorpholidderivat der Formel (I) im Verhältnis zu einem systemischen Fungizid, einem Kontaktfungizid und/oder einem Bodenfungizid entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1:160 bis 50:1 enthalten.

11. Fungizide Mittel nach Anspruch 10, in welchen das Gewichtsverhältnis der aktiven Komponenten einen Wert im Bereich von 1:20 bis 10:1 hat.
12. Fungizide Mittel nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Träger enthalten.
13. Fungizide Mittel nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei verschiedene Trägerstoffe enthalten, von denen mindestens ein Trägerstoff ein oberflächenaktives Mittel ist.
14. Verwendung der fungiziden Mittel nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur örtlichen Behandlung von Pflanzen, deren Samen oder deren Nähr- bzw. Wachstumsmedium zwecks Bekämpfung von Pilzbefall verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue fungizide Mittel, welche eine spezielle Kombination von fungiziden Wirkstoffen enthalten. Es handelt sich dabei speziell um Kombinationen aus speziell gekennzeichneten Acrylsäuremorpholidderivaten und bestimmten Wirkstoffen aus der Gruppe der systemischen Fungizide, der Gruppe der Kontaktfungizide und/oder der Gruppe der Bodenfungizide.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind eine Vielzahl von Verbindungen für die Verwendung als systemische Fungizide, als Kontaktfungizide oder als Bodenfungizide bekannt. Solche Verbindungen sind im Handel erhältlich. Diesbezüglich wird beispielsweise auf die folgende Zusammenstellung verwiesen: „The Pesticide Manual“, 8. Auflage, 1987, Herausgeber: Charles R. Worthing und S. Barrie Walker, veröffentlicht durch The British Crop Protection Council.

Es ist weiterhin bekannt, daß bestimmte Acrylsäuremorpholidderivate Wirkstoffe bezüglich der Bekämpfung einer Anzahl phytopathogener Pilze darstellen. Beispiele solcher Verbindungen werden beispielsweise beschrieben in den nachstehenden Veröffentlichungen des Europäischen Patentamtes: EP-A1-0 120321 und EP-A1-0219756.

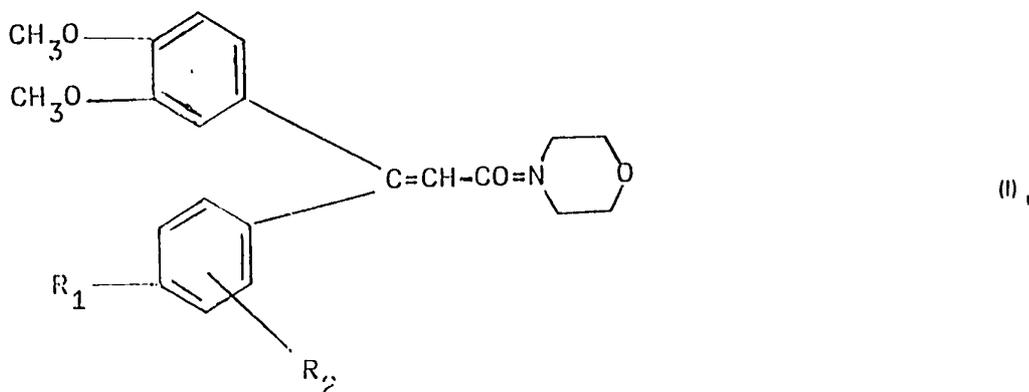
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, verbesserte Fungizide bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde jetzt gefunden, daß die fungizide Wirksamkeit einiger solcher Acrylsäuremorpholide in einem ganz überraschenden Ausmaß verbessert werden kann, wenn sie in Kombination mit bestimmten systemischen Fungiziden, Kontaktfungiziden und/oder Bodenfungiziden angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel enthalten mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe der systemischen Fungizide und/oder der Gruppe der Kontaktfungizide und/oder der Gruppe der Bodenfungizide und mindestens ein Acrylsäuremorpholidderivat der nachstehenden allgemeinen Formel (I)



in welcher R₁ für H, Cl, Br, CF₃, OCF₃, C₃-C₇-Alkyl, C₃-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, HCIFC-CF₂O-, HCIC=CCIO-, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Chlorphenylthio, Phenoxy oder durch mindestens eine Fluor-, Chlor-, Äthoxycarbonyl- oder Methylgruppe substituiertes Phenoxy steht und gleichzeitig R₂ Wasserstoff bedeutet oder R₁ Wasserstoff ist und R₂ die Gruppe 3-Phenoxy darstellt. Die fungiziden Mittel gemäß der Erfindung können außerdem gegebenenfalls übliche Hilfs- und Trägerstoffe enthalten.

Bevorzugt sind Verbindungen, in denen R₁ Chlor oder Brom oder eine Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Propyl-, Butyl-, Butoxy-, Phenyl-, 4-Chlorphenylthio-, 4-Chlorphenoxy-, 4-Methylphenoxy- oder 4-Äthoxycarbonylphenoxygruppe bedeutet. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen, in denen R₁ Chlor oder Brom oder eine Trifluormethyl-, Trifluormethoxy-, Phenyl- oder 4-Chlorphenoxygruppe darstellt.

Weiterhin werden Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen R₂ ein Wasserstoffatom bedeutet. Insbesondere werden als Untergruppe gemäß der Erfindung Verbindungen bevorzugt, bei denen R₁ Chlor oder die Phenylgruppe bedeutet und R₂ ein Wasserstoffatom ist.

Beispiele für die Herstellung von Acrylsäuremorpholiderivaten der vorstehend angegebenen Formel (I) werden in den beiden europäischen Veröffentlichungen EP-A1-0 120321 und EP-A1-0219756 beschrieben.

Als Kombinationspartner eignen sich insbesondere die Verbindungen der folgenden drei Gruppen:

A. Systemische Fungizide, z. B.

- 1) Benalaxyl
- 2) Cymoxanil
- 3) Cyprofuram
- 4) Methalaxyl
- 5) Ofurace
- 6) Oxadixyl
- 7) Fosetyl-Aluminium
- 8) phosphorige Säure und ihre Salze

B. Kontaktfungizide, z. B.

- 1) Anilazin
- 2) Captafol
- 3) Captan
- 4) Chlorthalonil
- 5) Dichlorfluanid
- 6) Dithianon
- 7) Fentinacetat
- 8) Folpet
- 9) Kupfer
- 10) Kupferoxichlorid
- 11) Mancozeb
- 12) Maneb
- 13) Metiram
- 14) Propineb
- 15) Zineb

C. Bodenfungizide, z. B.

- 1) Etridiazol
- 2) Fenaminsulf
- 3) Hymexazol
- 4) Propamocarb
- 5) Prothiocarb

Den obigen Bezeichnungen (generic names) für die Wirkstoffe der Gruppen A, B und C entsprechen die in der nachstehenden Liste angegebenen chemischen Bezeichnungen (IUPAC)

Gruppe A

1. Methyl-N-phenylacetyl-N-2,6-xylyl-D,L-alaninat
2. 1-(2-Cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-äthylharnstoff
3. (±)-α-[N-(3-Chlorphenyl)cyclopropancarboxamido]-γ-butyrolacton
4. Methyl-N-(2-methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninat
5. (±)-α-2-Chlor-N-2,6-xylylacetamido-γ-butyrolacton
6. 2-Methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2',6'-xylylid
7. Aluminium-tris(äthylphosphonat)

Gruppe B

1. 4,6-Dichlor-N-(2-chlorphenyl)-1,3,5-triazin-2-amin
2. 1,2,3,6-Tetrahydro-N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)phthalimid
3. 1,2,3,6-Tetrahydro-N-(trichlormethylthio)phthalimid
4. Tetrachlorisophthalonitril
5. N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamid
6. 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon
7. Triphenylzinn-acetat
8. N-(Trichlormethylthio)phthalimid
9. Di-Kupferchloridtrihydroxid
10. Ein Mangan-äthylenbis(dithiocarbamat)-Komplex mit Zinksalz
11. Mangan-äthylenbis(dithiocarbamat)

12. Zinkammoniat-äthylendis(dithiocarbamat)-poly(äthylenthiram-disulfid)
13. Polymeres Zink-propylenbis(dithiocarbamat)
14. Zink-äthylendis(dithiocarbamat).

Gruppe C

1. 5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol
2. Natrium-4-dimethylaminobenzoldiazosulfonat
3. 5-Methylisoxazol-3-ol
4. Propyl-3-(dimethylamino)propylcarbamat
5. S-Äthyl(3-dimethylaminopropyl)thiocarbamat.

Von den vorstehend aufgeführten systemischen Fungiziden werden Cymoxanil, Fosetyl-Aluminium, phosphorige Säure und das Dinatriumsalz der phosphorigen Säure besonders bevorzugt. Von den vorstehend aufgeführten Kontaktfungiziden werden Chlothalonil, Dithianon, Kupferoxychlorid und Mancozeb in den erfindungsgemäßen fungiziden Mitteln gleichfalls besonders bevorzugt.

Einige Verbindungen der Formel (I) können auch vorteilhaft mit Verbindungen aus der Gruppe A und aus der Gruppe B in einer Dreierkombination eingesetzt werden.

Die verbesserte Wirkung der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel dürfte auf Synergismus bzw. auf Resistenzbrechung beruhen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel ist die Verbreiterung des Wirkungsspektrums.

Die erfindungsgemäßen Mittel können prophylaktisch und kurativ in zahlreichen Kulturen eingesetzt werden, beispielsweise in Wein, Kartoffeln, Tomaten, Gurken, Tabak, Hopfen, Kürbis, Kohl und anderen Gemüsepflanzen, Gummi, Citrusfrüchten, Avocado, Ananas, Kakao, Rosen, Nelken und anderen Zierpflanzen.

Kombinationen von Wirkstoffen der Formel (I) mit Wirkstoffen der Gruppen A und B eignen sich auch besonders zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Wein, wenn die Weinpflanze bereits infiziert ist (kurative Anwendung).

Die Aufwandmengen der Kombinationspartner in den erfindungsgemäßen Kombinationen hängen naturgemäß von der Aufwandmenge der Wirkstoffe, wenn sie für sich angewendet werden, ferner von den Mengenverhältnissen in den Kombinationen und vom Grad des Synergismus ab. Daneben spielt eine Rolle, welcher Pilz zu bekämpfen ist. Die Mengenverhältnisse von Verbindungen der Formel (I) zu Verbindungen der Gruppen A, B und C liegen im Extremfall zwischen 1:160 und 50:1, normalerweise zwischen 1:20 und 10:1, jeweils bezogen auf das Gewicht.

Einzelheiten über die Mengenverhältnisse sind der folgenden Zusammensetzung zu entnehmen.

Während die Verbindungen der Formel (I) in Konzentrationen von 25–1000 ppm, vorzugsweise 100–500 ppm, angewendet werden, sind die entsprechenden Werte für die Kombinationspartner wie folgt (jeweils in ppm).

Gruppe A

Wirkstoff 1, 3, 4, 5, 6:	20–500 (50–200)
Wirkstoff 2:	50–500 (80–150)
Wirkstoff 7:	100–2 500
Wirkstoff 8:	100–4 000 (600–2 000)

Gruppe B

Wirkstoff 1, 2, 4, 5, 14:	400–2 000 (500–1 500)
Wirkstoff 3, 8:	800–3 000 (100–2 000)
Wirkstoff 6:	150–700 (250–500)
Wirkstoff 7:	250–800 (400–700)
Wirkstoff 9, 10, 11, 12, 13, 15:	1 200–3 000 (1 500–2 000)

Gruppe C

Wirkstoff 1, 3:	300–2 000 (500–1 500)
Wirkstoff 2, 4, 5:	500–1 500 (800–1 200)

Die erfindungsgemäßen Mittel können außerdem auch einen Trägerstoff enthalten, wobei die aktiven Wirkstoffe in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 95 Gew.-% vorliegen.

Als Trägerstoff eignet sich dabei jegliche Substanz, welche zusammen mit dem aktiven Wirkstoff verträglich ist und dessen Anwendung an der zu behandelnden Örtlichkeit erleichtert, wobei es sich beispielsweise direkt um eine Pflanze, um Samen oder um den Nährboden handelt. Außerdem soll dieses Trägermaterial gegebenenfalls auch die Lagerung, den Transport oder die Handhabung der fungiziden Mittel erleichtern. Es kann sich bei dem Trägerstoff um einen festen Stoff oder eine Flüssigkeit handeln, wobei Substanzen eingeschlossen sind, welche üblicherweise als Gase vorliegen, aber unter Bildung einer Flüssigkeit komprimierbar sind. Für die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel sind alle Trägerstoffe geeignet, welche üblicherweise in fungiziden Zusammensetzungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können als Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate oder Suspensions/Emulsionskonzentrate oder Aerosole formuliert werden. Außerdem eignen sich in polymeren Kapseln eingeschlossene Lösungen und Pulver, mit Wirkstoff imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe bzw. Träger als Applikationsformen.

Diese Formulierungen werden in der üblichen Weise hergestellt, beispielsweise durch Vermischen der Wirkstoffe mit flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägern, gegebenenfalls unter Zusatz oberflächenaktiver Substanzen, also Emulgatoren und/oder Dispergatoren, Stabilisatoren, Benetzungsmitteln, Haltmitteln, Farb- und Duftstoffen.

üblicherweise 10 bis 75 Gew.-% an Wirkstoff, 0,5 bis 15 Gew.-% an Dispergiemittel, 0,1 bis 10 Gew.-% an Suspendiermitteln, wie Schutzkolloide und thixotropisch wirkende Mittel, 0 bis 10 Gew.-% andere Zusatzstoffe, wie Schaumverhütungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Penetrationsmittel und Klebstoffe, ferner Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in welcher der Wirkstoff praktisch vollständig unlöslich ist. Außerdem können bestimmte organische Feststoffe oder anorganische Salze in gelöster Form in der betreffenden Rezeptur vorliegen, um eine Sedimentation zu verhüten oder als Antiegefriermittel für die Wasserkomponente zu dienen.

Wäßrige Dispersionen und Emulsionen, wie sie beispielsweise durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers oder eines erfindungsgemäßen Konzentrats mit Wasser erhalten werden, werden gleichfalls von der vorliegenden Erfindung mitumfaßt. Bei den Emulsionen kann es sich um solche vom Wasser-in-Öl-Typ oder vom Öl-in-Wasser-Typ handeln, und sie können auch eine dicke mayonnaiseartige Konsistenz aufweisen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können als fertige Rezepturen vorliegen, in denen also die betreffenden Substanzen schon in der erwünschten Kombination vorliegen (siehe die nachfolgenden Beispiele 1 bis 11). Die Komponenten der betreffenden Kombinationspräparate können jedoch auch als separate Formulierungen vorhanden sein, welche dann in einem Tank direkt vor der praktischen Anwendung miteinander vermischt werden (vgl. die Beispiele 12 bis 16). Die erfindungsgemäßen, in Konzentratform vorliegenden fungiziden Mittel werden im allgemeinen mit Wasser vermischt, um auf diese Weise die gewünschte Konzentration an dem Wirkstoff einzustellen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können auch noch andere Bestandteile enthalten, beispielsweise andere Verbindungen mit herbiziden, insektiziden oder fungiziden Eigenschaften. Es ist ferner möglich, sie mit Nematiziden, Abwehrstoffen für Vögel, das Pflanzenwachstum regulierenden Mitteln, Pflanzennährstoffen oder Konditionierungsmitteln für den Boden zu vermischen.

Von besonderer Bedeutung für die Verbesserung der Wirksamkeit in bezug auf den Schutz, der durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bewirkt wird, ist die Mitverwendung eines Trägerstoffes, welcher dafür sorgt, daß die fungiziden Komponenten in die Umgebung der zu schützenden Pflanze nur langsam abgegeben werden. Solche Rezepturen mit langsamer Abgabewirkung könnten beispielsweise in den Boden in der Nähe der Wurzeln einer Weinpflanze eingebracht werden oder sie könnten eine klebend wirkende Komponente enthalten, wodurch sie direkt auf den Stamm einer Weinpflanze angehaftet werden können.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel werden in der üblichen Weise angewendet, beispielsweise durch Gießen, Sprühen, Vernebeln, Bestäuben oder Ausstreuen. Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Kombinationen können je nach den Wetter- oder Pflanzenbedingungen variieren. Der Zeitpunkt der Anwendung kann vor oder nach der Infektion liegen. Dies ist sehr wichtig, da in der Praxis der Infektionstermin nicht immer sofort erkannt werden kann. Die Schutzwirkung hängt im allgemeinen von der ausgewählten Wirkstoffverbindung ab und außerdem von einer Vielzahl äußerer Faktoren, wie dem örtlichen Klima, dessen Einfluß jedoch üblicherweise durch die Verwendung einer geeigneten Rezeptur verringert werden kann.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die Verwendung eines fungiziden Mittels, wie vorstehend beschrieben, zur Bekämpfung von Pilzkrankungen an einem bestimmten Ort, wobei es sich beispielsweise um Pflanzen handeln kann, welche einer möglichen Pilzinfektion ausgesetzt sind, ferner um Samen solcher Pflanzen oder um das Medium, in welchem die betreffenden Pflanzen wachsen oder gezüchtet werden sollen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 Formulierung als Emulsionskonzentrat

phosphorige Säure	22,3 % w/w
β-(4-Chlorphenyl)-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-arylsäuremorpholid	3,0 % w/w
sec-Butylamin	9,7 % w/w
Emulgator (Na-alkylbenzolsulfonat)	15,0 % w/w
Lösungsmittel (Cyclohexanon)	50,0 % w/w

Die phosphorige Säure wird im Lösungsmittel gelöst, dann wird das Acrylsäuremorpholid zugegeben. Es entsteht eine klare, intensiv gelb gefärbte Lösung. Nach Zugabe des sec-Butylamins und des Emulgators bleibt die Lösung klar.

Beispiel 2 Formulierung als Spritzpulver

Al-Fosethyl	50 % w/w
β-(4-Chlorphenyl)-β-(3,4-dimethoxyphenyl)-arylsäuremorpholid	10 % w/w
Netzmittel (Alkyl-naphthalinsulfonat)	2 % w/w
Dispergiemittel (Ligninsulfonat)	8 % w/w
Träger (Kaolin)	30 % w/w

Die Komponenten (alle fest) werden gemischt und auf einer Stößmühle auf eine Korngrößeneinheit von etwa 5 bis 10 µm gemahlen.

Beispiel 3**Formulierung als Spritzpulver**

Dinatriumphosphit	50% w/w
β -(4-Chlorphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	5% w/w
Na-diisooctylsulfosuccinat (Netzmittel)	2% w/w
Natriumsulfat (Dispergiermittel)	10% w/w
Ligninsulfonat (Dispergiermittel)	8% w/w
Kaolin (Träger)	25% w/w

Na_2HPO_4 wird durch Neutralisation von H_3PO_3 mit NaOH in wässriger Lösung und anschließende Sprühtrocknung hergestellt. Die Komponenten werden gut gemischt und anschließend auf einer Stiftmühle gemahlen.

Beispiel 4**Formulierung als Emulsionskonzentrat**

	Gew.-%
phosphorige Säure	20
β -(4-Biphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	5
Emulgator (äthoxyliertes Triglycerid)	15
Lösungsmittel (Diäthylenglykoldimethyläther)	60

Die phosphorige Säure wird im Lösungsmittel gelöst, anschließend werden das Acrylsäuremorpholid und der Emulgator zugegeben. Es entsteht eine klare Lösung.

Beispiel 5**Formulierung als Spritzpulver**

Mancozeb (85%ig)	63% w/w
β -(3,4-Dimethoxyphenyl) β -(4-biphenyl)-acrylsäuremorpholid	10% w/w
Natriumsulfat	5% w/w
Kaolin (Träger)	12% w/w
Alkyl-naphthalinsulfonat (Netzmittel)	2% w/w
Ligninsulfonat (Dispergiermittel)	8% w/w

Die Bestandteile werden gemischt und auf einer Stiftmühle gemahlen.

Beispiel 6**Formulierung als Suspensions-Emulsionskonzentrat**

	Gew.-%
β -(4-Biphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	3
Mancozeb (85%ig)	15
Laurylalkoholpolyglykolätherphosphat (Emulgator 1)	4
äthoxyliertes Triglycerid (Emulgator 2)	2
Dodecylbenzolsulfonsäure, Ca-Salz (Emulgator 3)	1,5
Äthylenoxid-Propylenoxid-Copolymer (Dispergiermittel)	2,5
Cyclohexanon	35
Alkyлароматенfraktion (Siedebereich > 200°C)	37

Das Acrylsäuremorpholid wird in 80% der Lösungsmittelmenge gelöst, dann werden die Emulgatoren und das Dispergiermittel hinzugefügt und gut gerührt. Nach Zugabe des Mancozeb wird in einer Perlmühle (Glaskugeln, 1 mm) gemahlen, schließlich die restliche Lösungsmittelmenge hinzugegeben.

Beispiel 7**Formulierung als wässrige Suspension**

	Gew.-%
β -(4-Biphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	15
Dithianon (95%ig)	25
Dispergiermittel (Alkyl-naphthalinsulfonat)	2
Stabilisator (Hemicellulose)	1
Gefrierschutzmittel (Propylenglykol)	5
Wasser	52

Das Acrylsäuremorpholid und Dithianon werden mit 80% der Wassermenge und dem Dispergiermittel auf einer Perlmühle (Glasperlen, 1 mm Durchmesser) gemahlen. Die übrigen Komponenten werden im restlichen Wasser gelöst und anschließend zugerührt.

Beispiel 8 Formulierung als Spritzpulver

β -[4-(4-Chlorphenoxy)phenyl]- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	5 % w/w
Chlorothalonil min. (95%ig)	40 % w/w
Netzmittel (Alkylnaphthalinsulfonat)	2 % w/w
Trägerstoff (Kieselgur)	20 % w/w
Dispergiermittel (Ligninsulfonat)	8 % w/w
Füllstoff (Kreide)	25 % w/w

Das Acrylsäuremorpholid wird in Aceton gelöst, die Lösung auf den Träger aufgezogen. Nach Verflüchtigung des Acetons werden die übrigen Stoffe gut zerkleinert zugemischt und über eine Stifmühle gemahlen.

Beispiel 9 Formulierung als Spritzpulver

β -(4-n-Butylphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid	8 % w/w
Kupferoxychlorid	60 % w/w
Netzmittel (Alkylnaphthalinsulfonat)	2 % w/w
Träger (Kieselsäure)	20 % w/w
Dispergiermittel (Ligninsulfonat)	5 % w/w
Füllstoff (Kaolin)	5 % w/w

Alle Komponenten werden gut gemischt und anschließend auf einer Stifmühle gemahlen.

Beispiel 10
Die Formulierung aus Beispiel 1 wird im Vergleich zu einem 10%igen Emulsionskonzentrat von β -(4-Chlorphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid (I') sowie zu phosphoriger Säure biologisch im Gewächshaus überprüft. Testpflanzen: Rebensämlinge im 3-Blattstadium (Gewächshaus)
Infektion: *Plasmopara viticola*
Applikation: 2 Tage nach Infektion
Für die Dosierungen wurde ein Konzentrationsbereich ausgewählt, in dem die Wirkungssteigerung gut beobachtet werden konnte.

Tabelle I

Wirkstoff	Wirkung in % bei einer Dosierung in ppm von					
	100	747	50	374	25	188
I'	51		58		30	
phosphorige Säure			6		8	0
Kombination aus beiden Wirkstoffen		81		70		43

Beispiel 11 Wirkung gegen *Plasmopara viticola*

Entsprechend Beispiel 10 wurden die Einzelwirkstoffe I' und Fosethyl sowie ihre Kombination geprüft.

Tabelle II

Wirkstoff	Dosierung in ppm zur Erzielung einer Wirkung von	
	50 %	80 %
I'	100	≥ 100
Fosethyl	≥ 1000	≥ 1000
I' + Fosethyl	25	100
	188	747

Während 10 ppm I' nur 50% Wirkung ergeben und für 50% Wirkung bei Fosethyl weit über 1000 ppm erforderlich wären, ergibt bereits die Kombination von 25 ppm I' und 188 ppm Fosethyl eine 50%ige Wirkung, 100 ppm I' und 747 ppm Fosethyl eine 80%ige Wirkung.

Beispiel 12
Wirkung gegen *Pseudoperonospora cubensis*

Gegen *Pseudoperonospora cubensis* wurden I', Dithianon und die Kombination beider an Gurken im Freiland getestet. 4 Spritzungen in 7tägigem Abstand.

Tabelle III

Wirkstoff	Dosierung (ppm) zur Erzielung einer Wirkung von		
	50%	72%	80%
I'	250	800	> 800
Dithianon	400	> 750	> 750
I' + Dithianon		100 375	300 375

Beispiel 13
Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

Gegen *Phytophthora infestans* wurden I', Mancozeb und ihre Kombination (als Tankmischung) an Kartoffeln getestet. Auswertung 4 Wochen nach der letzten Behandlung. In der Tabelle IV ist die Wirkung in % bei Anwendung bestimmter Wirkstoffkonzentrationen angegeben:

Tabelle IV

ppm	0	800	1 100	1 600 (Mancozeb)
0	0	11	24	47
100	0	18	48	49
150	0	24	---	57
200 (I')	0	23	51	63

Während I' in den angegebenen Dosierungen von 100, 150 und 200 ppm keine Wirkung zeigte, konnte die Wirkung von 1 600 ppm Mancozeb z. B. durch Zusatz von 200 ppm I' auf 63% gesteigert werden.

Beispiel 14
Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

Der Versuch gemäß Beispiel 13 wurde auch mit β -(3,4-Dimethoxyphenyl)- β -(4-biphenyl)-acrylsäuremorpholid (I'') und Mancozeb durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die nachstehende Tabelle V:

Tabelle V

ppm	0	1 100	1 600 (Mancozeb)
0	0	24	47
50	0	41	48
100	0	50	68
300 (I'')	2	---	85

Auch hier zeigt sich deutlich ein Synergismus.

Beispiel 15
Wirkung gegen *Plasmopara viticola*

Die Wirkstoffe β -(4-Chlorphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid (I') und Al-Fosäthyl wurden sowohl einzeln als auch in Kombination untersucht. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

Verbindung	Konzentration	Wirkung
I'	100 ppm	58,1 %
Al-Fosäthyl	750 ppm	8,8 %
	1 000 ppm	8,1 %
I' +	100 ppm	
Al-Fosäthyl	750 ppm	84,4 %
I' +	100 ppm	
Al-Fosäthyl	1 000 ppm	86,9 %

Beispiel 16
Wirkung gegen *Plasmopara viticola*

Die aktiven Verbindungen β -(4-Chlorphenyl)- β -(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid (I') und Cymoxanil wurden sowohl einzeln als auch in Kombination geprüft. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle VII zusammengefaßt.

Tabelle VII

Verbindung	Konzentration	Wirkung
I'	80 ppm	35,0 %
Cymoxanil	80 ppm	7,5 %
I' +	80 ppm	
Cymoxanil	80 ppm	58,8 %

In den Beispielen 15 und 16 bezieht sich die prozentuale Wirkung auf den Prozentsatz an nicht infizierten Blättern.