



Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 511 380 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 09 166.0
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/18608
(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 734 571.7
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/103393

(86) PCT-Anmeldetag: 10.06.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 18.12.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.03.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.10.2006** (47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.08.2007**

(30) Unionspriorität:

387636 P 11.06.2002 US

(73) Patentinhaber:

E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(51) Int Cl.8: **A01N 37/06** (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

GEDDENS, Michael, Ray, Newark, DE 19711, US; KLAPPROTH, Caldwell, Michael, Galena, MD 21635, US

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN VON KONDENSIERTEN PYRIMIDINONEN UND DINITROPHENOLISCHEN VERBIN-DUNGEN ZUR BEKÄMPFUNG VON MEHLTAU

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Mischungen von kondensierten Pyrimidinonen und Dinitrophenol-Verbindungen, deren landwirtschaftlich geeignete Salze sowie Verfahren zu ihrer Verwendung als Fungizide.

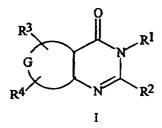
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Kontrolle von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden, ist bei der Erzielung hoher Ertragsleitung außerordentlich wichtig. Schäden durch Pflanzenkrankheiten an Zierpflanzen, Gemüse, Feldfrüchten und Obstkulturen können zu einer erheblichen Verringerung der Produktivität führen und dadurch für den Verbraucher zu erhöhten Kosten. Von Züchtern sind daher Fungizide, mit denen Pflanzenkrankheiten wirksam kontrolliert werden können, dauerhaft nachgefragt. Für diese Aufgaben sind zahlreiche Produkte kommerziell verfügbar. Es setzt sich allerdings ein Bedarf nach neuen Produkten fort, die wirksamer sind, kostengünstiger, weniger toxisch, ökologisch sicherer und/oder die unterschiedliche Wirkungsprinzipien haben. Pflanzenkrankheiten sind in hohem Maße schädlich, schwer zu bekämpfen, und es wird gegenüber kommerziellen Fungiziden schnell eine Resistenz entwickelt. Oftmals werden zur Erleichterung der KrankheitsKontrolle Kombinationen von Pestiziden verwendet, um das Spektrum der Kontrolle breiter zu machen und die Resistenzentwicklung zu verzögern (siehe hierzu z.B. die WO 98/33381). Auf dem Fachgebiet gilt als anerkannt, dass die Vorteile bestimmter Pestizidkombinationen oftmals in Abhängigkeit solcher Faktoren variieren können, wie die spezielle Pflanze und Pflanzenkrankheit, die behandelt werden soll, sowie die Behandlungsbedingungen. Dementsprechend ist man auf einer ständigen Suche nach vorteilhaften Kombinationen von Pestiziden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft synergistisch fungizide Kombinationen (z.B. Mischungen), aufweisend:

(1) mindestens eine Verbindung, die ausgewählt ist aus kondensierten Pyrimidonen der Formel I, N-Oxiden und geeigneten Salzen davon:



worin sind:

G ein kondensierter Phenyl-, Thiophen- oder Pyridinring;

R¹ ein C₁-C₆-Alkyl oder C₄-C₇-Cycloalkylalky;

R² ein C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio;

R³ Halogen und

R4 Wasserstoff oder Halogen; sowie

(2) mindestens eine Dinitrophenol-Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formel II und Verbindungen der Formel III:

$$O_{2N} \longrightarrow O_{2N} \longrightarrow O$$

worin sind:

J C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder G₂-C₆-Alkenyl und

R⁵ ist C₁-C₈-Alkyl

[0004] Die vorliegende Erfindung gewährt landwirtschaftliche Zusammensetzungen, die diese Kombinationen enthalten. Außerdem gewährt die Erfindung ein Verfahren zum Bekämpfen von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden (speziell durch Mehltau), welches Verfahren das Aufbringen einer fungizid wirksamen Menge dieser Kombinationen (z.B. einer Zusammensetzung, wie sie hierin beschrieben ist) auf die Pflanze oder einen Teil davon oder auf den Pflanzensamen oder Sämling.

EINZELHEITEN DER ERFINDUNG

[0005] Pyrimidinon-Fungizide der Formel I sind beschrieben in der Internationalen Patentanmeldung WO 94/26722, der US-P-6 066 638, US-P-6 245 770, US-P-6 262 058 und US-P-6 277 858. Siehe in diesen fünf Stellen die Methoden zur Herstellung von Verbindungen der Komponente (1). Die Verbindungen der Formel I lassen sich auch bezeichnen als 2-(R²)-3-(R¹)-Pyrimidin-4(3H)-one, die in den Stellungen 5 und 6 mit G(R³)(R⁴) kondensiert sind.

[0006] Die Dinitrophenol-Verbindungen der Formel II können auch bezeichnet werden als 1,3-Dinitro-5-R⁵-Benzole, die ferner in 4-Stellung substituiert sind mit -OC(=O)J. Die Dinitrophenol-Verbindungen der Formel III können auch bezeichnet werden als 1,3-Dinitro-5-R⁵-Benzole, die ferner substituiert sind in 2-Stellung mit -OC(=O)J.

[0007] Dinitrophenol-Verbindungen der Formel II schließen eine Mischung ein, die diese Verbindung der Formel II aufweist, worin J 1-Propenyl ist und R⁵ Octyl ist, worin "Octyl" eine Mischung ist von 1-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl und 1-Propylpentyl (Formel IIa). Eine Verbindung der Formel IIa ist eine einzelne Verbindung, die mit dem Chemical Abstracts-Name bekannt ist (E)-2-(1-Methylheptyl)-4,6-dinitrophenyl-2-butenoat (CAS Registernummer [131-72-6]) und die Mischung von Octyl-Isomeren mit ungesättigter Stereochemie mit der CAS Registernummer [39300-45-3].

Ila, worin n 0,1 oder 2 ist.

[0008] Die Verbindungen der Formel IIa sind kommerziell verfügbar in einer Mischung, die 2,0 bis 2,5 Teile der Formel IIa aufweist, zu 1,0 Teilen der Formel IIIa, die die allgemeine Bezeichnung Dinocap hat und die IUPAC-Bezeichnung 2,6-Dinitro-4-octylphenylcrotonate und 2,4-Dinitro-6-octylphenylcrotonate, worin es sich bei "Octyl" um eine Mischung von 1-Methylheptyl-, 1-Ethylhexyl- und 1-Propylpentyl-Gruppen handelt.

Illa, worin n 0,1 oder 2 ist.

[0009] Dementsprechend kann Komponente (2) durch Dinocap bereitgestellt werden. Zu beachten sind Zusammensetzungen (z.B. Mischungen, die Dinocap aufweisen), die eine Verbindung der Formel II und eine Verbindung der Formel III aufweisen. Dinocap wurde offenbart in den US-P-2 526 660 und 2 810 767 als ein Fungizid und Akarizid.

[0010] Dinitrophenol-Verbindungen der Formel II schließen ebenfalls eine Verbindung der Formel II ein, worin J OCH(CH₃)₂ ist und R⁵ CH(CH₃)CH₂CH₃ (Formel IIb) ist. Formel IIb ist auch mit der Chemical Abstracts Bezeichnung bekannt als 1-Methylethyl-2-(1-methylpropyl)-4,6-dinitrophenylcarbonat (CAS Registernummer

[973-21-7]), wobei die IUPAC-Bezeichnung 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat ist und die übliche Bezeichnung Dinobuton ist.

[0011] Dinobuton ist in der GB-P-1 019 451 als ein Fungizid und Akarizid offenbart.

[0012] In den vorgenannten Fundstellen schließt der Begriff "Alkyl", der entweder allein oder in Verbindungswörtern verwendet wird, wie beispielsweise "Alkylthio", schließt geradkettiges oder verzweigtes Alkyl ein, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder die verschiedenen Butyl-Pentyl- oder Hexyl-Isomere. "Alkenyl" schließt geradkettige oder verzweigte Alkene ein, wie beispielsweise Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, und die verschiedenen Butenyl-, Pentenyl- und Hexenyl-Isomere. "Alkenyl" schließt auch Polyene ein, wie beispielsweise 1,2-Propadienyl und 2,4-Hexadienyl. "Alkoxy" schließt beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, Isopropyloxy und die verschiedenen Butoxy-, Pentoxy- und Hexyloxy-Isomere ein. "Alkylthio" schließt verzweigte oder geradkettige Alkylthio-Reste ein, beispielsweise als Methylthio, Ethylthio, und die verschiedenen Propylthio-, Butylthio-, Pentylthio- und Hexylthio-Isomere. "Cycloalkyl" schließt beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl ein. "Cycloalkylalkyl" schließt Alkyl-Gruppen ein, die substituiert sind mit Cycloalkyl-Gruppen, wie beispielsweise Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl und Cyclohexylmethyl.

[0013] Der Begriff "Halogen" schließt Fluor, Chlor, Brom oder lod ein.

[0014] Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in einer Substituentengruppe wird angegeben mit dem Präfix "C_i-C_j", worin i und j Zahlen von 1 bis 8 sind. Wenn eine Verbindung mit einem Substituenten substituiert ist, der einen Index hat, der die Zahl der Substituenten größer als 1 anzeigt, so sind die Substituenten (wenn die Zahl 1 überschritten wird) unabhängig ausgewählt aus der Gruppe der festgelegten Substituenten. Wenn der Index ferner einen Zahlenbereich angibt, z.B. (R)_{i-j}, so kann die Zahl der Substituenten aus den zwischen i und j einschließlich liegenden ganzen Zahlen ausgewählt werden.

[0015] Wenn eine Gruppe einen Substituenten enthält, der Wasserstoff sein kann, wie beispielsweise R⁴, dann gilt, wenn dieser Substituent als Wasserstoff genommen wird, als selbstverständlich, dass dieses gleichwertig ist mit der Gruppe, die unsubstituiert ist.

[0016] Die für die Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung geeigneten Verbindungen können als ein oder mehrere Stereoisomere bestehen. Die verschiedenen Stereoisomere schließen ein: Enantiomere, Diastereomere, Atropisomere und geometrische Isomere. Für den Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet ist selbstverständlich, dass das eine Stereoisomer aktiver sein kann und/oder vorteilhafte Wirkungen zeigen kann, wenn es in Bezug auf das/die andere(n) Stereoisomer(e) angereichert oder von dem/den Stereoisomer(en) getrennt ist. Darüber hinaus ist dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt, wie diese Stereoisomere getrennt, angereichert und/oder selektiv hergestellt werden können. Dementsprechend umfasst die vorliegende Erfindung Verbindungen der Formel I, N-Oxide und geeignete Salze davon sowie Formel II. Die Verbindungen können als Mischung von Stereoisomeren, als einzelne Stereoisomere oder optisch aktive Formen vorliegen.

[0017] Für den Fachmann auf dem Gebiet ist offensichtlich, dass nicht alle Stickstoff enthaltenden Heterocyclen N-Oxide bilden können, da das Stickstoff ein für die Oxidation zu dem Oxid verfügbares, freies Elektronenpaar erfordert; wobei der Fachmann auf dem Gebiet solche Stickstoff enthaltenden Heterocyclen erkennt, die N-Oxide bilden können. Der Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet wird außerdem erkennen, dass tertiäre Amine N-Oxide bilden können. Synthesemethoden für die Herstellung von N-Oxiden von Heterocyclen und tertiäre Aminen sind in der Fachwelt gut bekannt und schließen die Oxidation von Heterocyclen und tertiären Aminen mit Peroxysäuren ein, wie beispielsweise Peressigsäure und m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA), Wasserstoffperoxid, Alkylhydroperoxide, wie beispielsweise tert-Butylhydroperoxid, Natriumperborat und Dioxirane, wie beispielsweise Dimethyldioxiran. Diese Methoden für die Herstellung von N-Oxiden sind ausgiebig beschrieben worden und zusammengestellt worden in der Literatur, wie beispielsweise: T.L. Gilchrist in Compre-

hensive Organic Synthesis, Band 7, S. 748–750, S. V. Ley, Herausg., Pergamon Press; M. Tisler und B. Stanovnik in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Band 3, S. 18–20, A. J. Boulton und A. McKillop, Herausg., Pergamon Press; M. R. Grimmett und B. R. T. Keene in Advances in Heterocyclic Chemistry, Band 43, S. 149–161, A. R. Katritzky, Herausg., Academic Press; M. Tisler und B. Stanovnik in Advances in Heterocyclic Chemistry, Band 9, S. 285–291, A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Herausg., Academic Press; und G. W. H. Cheeseman und E. S. G. Werstiuk in Advance in Heterocyclic Chemistry, Band 22, S. 390–392, A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Herausg., Academic Press.

[0018] Die Salze der Verbindungen, die die vorliegende Erfindung umfasst, schließen Säureadditionssalze ein mit anorganischen oder organischen Säuren, wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure. Essigsäure, Butansäure, Fumarsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Propionsäure, Salicylsäure, Weinsäure, 4-Toluolsulfonsäure und Pentansäure. Die Salze der Verbindungen, die die vorliegende Erfindung umfasst, schließen ebenfalls solche ein, die mit organischen Basen gebildet werden (z.B. Pyridin, Ammoniak oder Triethylamin) oder mit anorganischen Basen (z.B. Hydride, Hydroxide oder Carbonate von Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium oder Barium), wenn die Verbindung eine Säuregruppe enthält, wie beispielsweise Carbonsäure oder Phenol.

[0019] Bevorzugte Zusammensetzungen hinsichtlich der Kosten, der leichten Synthese und/oder der biologischen Wirksamkeit sind:

Bevorzugt 1: Zusammensetzungen, die als Komponente (1) die vorgenannte Formel I aufweisen und geeignete Salze davon, worin R¹ Propyl oder Cyclopropylmethyl ist; und R² ist Propyloxy oder Propylthio.

[0020] Von Bedeutung sind Pyrimidinon-Fungizide der Formel I, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

 $\hbox{6-Brom-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-n-chinazolinon},$

6,8-Diod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon,

6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon,

6-Chlor-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,

6-Brom-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,

7-Brom-2-propoxy-3-propylthieno[3,2-d]pyrimidin-4(3H)-on,

6-Brom-2-propoxy-3-propylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,

6,7-Dibrom-2-propoxy-3-propylthieno[3,2-d]pyrimidin-4(3H)-on und

3-(Cyclopropylmethyl)-6-iod-2-(propylthio)pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on.

[0021] Bevorzugt 2: Zusammensetzungen von bevorzugt 1, worin Komponente (2) bereitgestellt wird durch Dinocap.

[0022] Bevorzugt 3: Zusammensetzungen von bevorzugt 2, worin G eine kondensierter Phenyl- oder Thiophenring ist; R^1 ist Propyl; R^2 ist Propyloxy; R^3 ist CI, Br oder I in 6-Stellung; und R^4 ist Wasserstoff.

[0023] Bevorzugt 4: Zusammensetzungen von bevorzugt 2, worin Komponente (1) aufweist: 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon oder 6-Chlor-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one.

[0024] Bevorzugt 5: Zusammensetzungen von bevorzugt 4, worin Komponente (1) aufweist: 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon oder

[0025] Zusammensetzungen einschließlich solcher, wo Komponente (1) und Komponente (2) in einer fungizid wirksamen Menge und einem Gewichtsverhältnis von Komponente (1) zu Komponente (2) von etwa 1:100 bis 1:5.000 vorliegen. Diese Zusammensetzungen werden als besonders wirksam zur Kontrolle von Mehltau angesehen. Von Bedeutung sind Zusammensetzungen, bei denen das Gewichtsverhältnis von Komponente (1) zu Komponente (2) etwa 1:125 bis 1:4000 beträgt.

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Methoden zum Bekämpfen von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden, umfassend das Ausbringen fungizid wirksamer Mengen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (z.B. als Zusammensetzung, wie sie hierin beschrieben wird) auf die Pflanze oder einen Teil davon oder auf den Pflanzensamen oder Sämling. Die bevorzugten Methoden zur Verwendung schließen solche ein, bei denen die vorgenannten bevorzugten Zusammensetzungen beteiligt sind, wobei die Krankheiten mit besonderer Wirksamkeit und einschließlich Mehltau-Erkrankungen behandelt werden. Es können die erfindungsgemäß verwendeten Fungizide als Kombinationen angewendet werden, um die KrankheitsKontrolle zu erleichtern und die Resistenzentwicklung zu verzögern.

SYNERGISTISCHE WIRKUNGEN

[0027] Von Seiten der Züchter besteht eine dauerhafte Nachfrage nach Fungiziden, die pflanzliche Pilze und speziell Weizenmehltau (Erysiphe graminis) wirksam bekämpfen. Oftmals werden Kombinationen von Fungiziden verwendet, um die KrankheitsKontrolle zu erleichtern und die Resistenzentwicklung zu verzögern. Mischungen von Fungiziden können eine deutlich bessere KrankheitsKontrolle bewerkstelligen, als sich auf Grund der Wirksamkeit der einzelnen Komponenten vorhersagen ließe. Dieser Synergismus ist beschrieben worden als "kooperative Wirkung zweier Komponenten einer Mischung derart, dass die Gesamtwirkung größer oder länger anhaltend ist, als die Summe der Wirkungen zweier (oder mehrerer), die unabhängig genommen werden" (siehe Tames, P. M. L., Neth. J. Plant Pathology, (1964), 70, 73–80). Es ist nachgewiesen worden, dass Verbindungen enthaltende Zusammensetzungen synergistische Wirkungen zeigen.

[0028] Das Vorhandensein einer synergistischen Wirkung zwischen zwei aktiven Bestandteilen wurde mit Hilfe der Gleichung nach Colby ermittelt (siehe Colby, S. R. In Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations, Weeds, (1967), 15, 20–22):

$$p = A + B - \begin{bmatrix} A \times B \\ 100 \end{bmatrix}$$

[0029] Unter Anwendung der Methoden nach Colby wird das Vorhandensein einer synergistischen Wechselwirkung zwischen zwei Wirkstoffen ermittelt, indem zuerst die vorhergesagte Wirkung, p, der Mischung auf der Grundlage der Wirkungen der zwei allein angewendeten Komponenten berechnet wird. Wenn "p" kleiner ist als die experimentell ermittelte Wirkung, so ist ein Synergismus aufgetreten. In der vorgenannten Gleichung ist A die fungizide Wirksamkeit in der relativen Kontrolle einer aufgebrachten Komponente allein mit einer Rate von x. Der Begriff B ist die fungizide Wirksamkeit in der relativen Kontrolle der zweiten Komponente, die mit einer Rate y aufgebracht wird. Die Gleichung ergibt p als die fungizide Wirksamkeit der Mischung von A mit einer Rate x mit B mit einer Rate y, wenn deren Wirkungen exakt additiv sind und keine Wechselwirkung aufgetreten ist.

[0030] Die Colby-Gleichung für eine dreikomponentige Mischung lautet:

$$p = A + B + C + \frac{A \times B \times C}{10000} - \frac{(A \times B) + (A \times C) + (B \times C)}{100}$$

worin A, B und C die fungiziden Wirksamkeiten der jeweiligen drei Komponenten sind.

[0031] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Zusammensetzungen bereitgestellt, die Anteile von Komponente (1) und Komponente (2) aufweisen, die besonders verwendbar zur Kontrolle spezieller pilzlicher Erkrankungen sind. Diese Zusammensetzungen werden als besonders nützlich bei der Kontrolle von Weizenmehltau (Erysiphe graminis) angesehen.

[0032] In der vorliegenden Patentanmeldung werden fungizide Wirksamkeiten, die von Zusammensetzungen der Komponente (1) (Verbindungen der Formel I) und Komponente (2) (Verbindungen der Formel II) allein bereitgestellt werden, verglichen mit derjenigen von Zusammensetzungen von Komponente (1) und Komponente (2) gemeinsam. Auf der Grundlage der Beschreibung des Synergismus, wie er von Colby entwickelt wurde, werden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als synergistisch nützlich betrachtet. Dementsprechend gewährt die vorliegende Erfindung eine verbesserte Methode zur Kontrolle von Mehltau-Erkrankungen, wie beispielsweise Weizenmehltau (Erysiphe graminis) in Ernteerträgen und speziell Getreidepflanzen.

FORMULIERUNG/NUTZEN

[0033] Die vorliegende Erfindung gewährt fungizide Zusammensetzungen, die fungizid wirksame Mengen der Kombinationen der Erfindung und mindestens eine zusätzliche Komponente aufweisen, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, flüssigen Streckmitteln oder festen Streckmitteln und/oder mindestens einem anderen Fungizid mit einem anderen Wirkungsprinzip.

[0034] Die fungiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen eine wirksame Menge einer Mischung der Verbindungen(en) von Komponente (1) (z.B. 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon-Verbindung 1 der nachfolgenden Indextabelle und die Verbindung(en) von Komponente (2) (z.B. Dinocap). Die Mischungen der vorliegenden Erfindung werden im typischen Fall als eine Formulierung oder Zusammen-

setzung mit einem landwirtschaftlich geeigneten Träger verwendet, der mindestens ein flüssiges Streckmittel, ein festes Streckmittel oder ein Tensid aufweist. Dementsprechend werden die Zusammensetzungen so bereitgestellt, dass sie zusätzlich zu der fungizid wirksamen Mengen an der aktiven Verbindungen) mindestens eine zusätzliche Komponente aufweisen, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, festen Streckmitteln und flüssigen Streckmitteln. Die Bestandteile der Formulierung oder Zusammensetzung sind so ausgewählt, dass sie mit den physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffes, der Aufbringungsart und der ökologischen Faktoren verträglich sind, wie beispielsweise Bodentyp, Feuchtigkeit und Temperatur. Verwendbare Formulierungen schließen Flüssigkeiten ein, wie beispielsweise Lösungen (einschließlich emulgierbare Konzentrate) Suspensionen, Emulsionen (einschließlich Mikroemulsionen und/oder Suspoemulsionen) und dergleichen, die wahlweise zu Gelen eingedickt sein können. Verwendbare Formulierungen schließen ebenfalls Feststoffe ein, wie beispielsweise Stäube, Pulver, Granalien, Pellets, Tabletten, Filme und dergleichen, die wasserdispergierbar ("benetzbar") oder wasserlöslich sein können. Wirkstoffe können (mikro-) verkapselt sein und weiter zu einer Suspension oder festen Formulierung ausgebildet sein; wobei alternativ die gesamte Formulierung der Wirkstoffe verkapselt (oder "überzogen") sein kann. Die Verkapselung kann die Freisetzung der Wirkstoffe steuern oder verzögern. Spritzbare Formulierungen können in geeigneten Medien gestreckt sein und mit Spritzvolumina von etwa einem bis zu mehreren hundert Litern pro Hektar verwendet werden. Hochfeste Zusammensetzungen werden hauptsächlich als Intermediate für die weitere Formulierung verwendet.

[0035] Die Formulierungen werden im typischen Fall wirksame Mengen von Wirkstoffen, Streckmittel und/oder Tensid innerhalb der folgenden geeigneten Bereiche enthalten, die auf 100 Gewichtsprozent zu rechnen sind.

_	Gewichtsprozent			
	Wirkstoff	Streckmittel	<u>Tensid</u>	
wasserdispergierbare und wasserlösliche Granalien, Tabletten und Pulver	5 bis 90	0 bis 94	1 à 15	
Suspensionen, Emulsionen, Lösungen (einschließlich emulgierbare Konzentrate)	5 bis 50	40 bis 95	0 à 15	
Stäube	1 bis 25	70 bis 99	0 à 5	
Granalien und Pellets	0,01 bis 99	5 bis 99,99	0 à 15	
hochfeste Zusammensetzungen	90 à 99	0 à 10	0 à 2	

[0036] Typische feste Streckmittel werden beschrieben in Watkins, Ethylenglykol al., Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2. Auflage, Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Typische flüssige Streckmittel werden beschrieben in Marsden, Solvents Guide, 2. Auflage, Interscience, New York, 1950. McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, so wie bei Sisley and Wood, ncyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Copolymer., Inc., New York, 1964, Listen von Tensiden und empfohlene Anwendungen. Alle Formulierungen können geringfügige Mengen von Additiven enthalten, um Schaumbildung, Zusammenbacken, Korrosion, mikrobiologisches Wachstum und dergleichen zu reduzieren, oder Eindickungsmittel zur Erhöhung der Viskosität.

[0037] Tenside schließen beispielsweise ein: Polyethoxylierte Alkohole, polyethoxylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Sorbitan-Fettsäurester, Dialkylsulfosuccinate, Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Organosilicone, N,N-Dialkyltaurate, Ligninsulfonate, Naphthalensulfonat-Formaldehyd-Kondensate, Polycarboxylate und Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockcopolymere. Feste Streckmittel schließen beispielsweise ein: Tone, z.B. Bentonit, Montmorrillonit, Attapulgit und Kaolin; Stärke; Zucker, Silica, Talkum, Kieselgur, Harnstoff, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat sowie Natriumsulfat. Flüssige Streckmittel schließen beispielsweise ein: Wasser, N,N,-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Alkylpyrrolidon, Ethylenglykol, Polypropylenglykol, Paraffine, Alkylbenzole, Alkylnaphthalenen, Olivenöle, Rizinus, Leinsamenöl, Walrat, Sesamöl, Maisöl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl, Sojabohnenöl, Rapssamenöl und Kokosöl (das methyliert sein kann); Fettsäureester; Ketone, wie beispielsweise Cyclohexanon, 2-Heptanon, Isophoron und 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon sowie Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Cyclohexanol, Decanol und Tetrahydrofurfurylalkohol.

[0038] Lösungen, unter denen emulgierbare Konzentrate eingeschlossen sind, können durch einfaches Mischen der Bestandteile hergestellt werden. Stäube und Pulver können hergestellt werden durch Abmischen und normalerweise Mahlen, wie beispielsweise in einer Hammermühle oder Strahlmühle.

[0039] Suspensionen werden normalerweise durch Nassmahlen hergestellt; siehe beispielsweise die US-P-3 060 084. Granalien und Pellets können hergestellt werden, indem die aktiven Materialien auf vorgeformte granulare Träger gesprüht werden oder mit Hilfe von Agglomerationsmethoden. Siehe hierzu Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4. Dezember, 1967, S. 147–48, Perry's Chemical Engineers's Handbook, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1963 S. 8–57 und nachfolgende sowie die WO 91/13546. Pellets können hergestellt werden entsprechend der Beschreibung in der US-P-4 172 714. Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granalien können entsprechend der Lehren in den US-P-4 144 050, 3 920 442 und DE-P-3 246 493 hergestellt werden. Tabletten können entsprechend der Lehren in den US-P-S 180 587, 5 232 701 und 5 208 030 hergestellt werden. Filme können hergestellt werden entsprechend der Lehre in der GB-P-2 095 558 und der US-P-3 299 566.

[0040] Weiterführende Information im Zusammenhang mit der Technik der Formulierung siehe bei T. S. Woods, "The Formulater's Toolbox-Product Forms for Modern Agriculture" in Pesticide Chemistry and Bioscience; The Food-Environment Challenge, T. Brooks und T.R. Roberts, Herausg., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, S. 120–133. Siehe auch die US-P-3 235 361, Spalte 6, Zeile 16 bis Spalte 7, Zeile 19 sowie die Beispiele 10 bis 41; die US-P-3 309 192, Spalte 5, Zeile 43 bis Spalte 7, Zeile 62 sowie die Beispiele 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138 bis 140, 162 bis 164, 166, 167 und 169 bis 182; die US-P-2 891 855, Spalte 3, Zeile 66 bis Spalte 5, Zeile 17 sowie die Beispiele 1 bis 4; Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley und Söhne, Inc. New York, 1961, S.81–96; und Hance et al., Weed Control Handbook, 8. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989.

[0041] In den folgenden "Beispielen" sind alle Prozentangaben auf Gewicht bezogen und alle Formulierungen in konventioneller Weise angesetzt worden.

BEISPIEL A
Spritzpulver

Wirkstoffe	65,0 %
Dodecylphenolpolyethylenglykolether	2,0 %
Natriumligninsulfonat	4,0 %
Natriumsilicoaluminat	6,0 %
Montmorillonit (calciniert)	23,0 %

BEISPIEL B

Granalien

Wirkstoffe 10,0 % Attapulgitgranalien (schwerflüchtige Substanz Siebe 90,0 % mit 0,71/0,30 mm, USS-Nr. 25 bis 50)

BEISPIEL C

Extrudierte Pellets

Wirkstoffe	25,0 %
wasserfreies Natriumsulfat	10,0 %
rohes Calciumligninsulfonat	5,0 %
Natriumalkylnaphthalensulfonat	1,0 %
Calcium/Magnesiumbentonit	59,0 %

BEISPIEL D

Emulgierbares Konzentrat

[0042] In die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können eine oder mehrere andere einbezogen sein: Insektizide, Fungizide, Nematozide, Bakterizide, Akarizide, Wachstumsregler, Chemosterilisationsmittel, Semiochemikalien, Abschreckmittel, Lockstoffe, Pheromone, Fraßlockstoffe oder andere biologisch wirksame Verbindungen um ein mehrkomponentiges Pestizid zu erzeugen, das ein noch breiteres Spektrum des landwirtschaftlichen Schutzes bietet. Beispiele für derartige landwirtschaftliche Schutzmittel, mit denen die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung angesetzt werden können, sind: Insektizide, wie beispielsweise Abamectin, Acephat, Azinphos-Methyl, Bifenthrin, Buprofezin, Carbofuran, Chlorphenapyr, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-Methyl, Cyfluthrin, beta-Cyfluthrin, Cyhalothrin, λ-Cyhalothrin, Deltamethrin, Diafenthiuron, Diazinon, Diflubenzoron, Dimethoat, Esfenvalerat, Ethiprol, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenvalerat, Fipronil, Flucythrinat, t-Fluvalinat, Fonophos, Imidacloprid, Indoxacarb, Isofenphos, Malathion, Metaldehyd, Methamidophos, Methomyl, Methopren, Methoxychlor, Monocrotophos, Oxamyl, Parathion, Parathion-Methyl, Permetrin, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Pirimicarb, Profenofos, Rotenon, Sulprofos, Tebufenozid, Tefluthrin, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiodicarb, Tralometrin, Trichlorfon und Triflumoron; Fungizide, wie beispielsweise: Acibenzolar, Azoxystrobin, Benomyl, Blasticidin-S, Bordeaux-Mischung (dreibasisches Kupfersulfat), Bromuconazol, Buthiobat, Carpropamid (KTU 3616), Captafol, Captan, Carbendazim, Chloroneb, Chlorotha-Ionil, Clotrimazol, Kupferoxychlorid, Kupfersalze, Cymoxanil, Cyflufenamid, Cyproconazol, Cyprodinil (CGA 219417), (S)-3,5-Dichloro-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxopropyl)-4-methylbenzamid (RH 7281), Diclocymet (S-2900), Diclomecin, Dicloran, Difenoconazol, (S)-3,5-Dihydro-5-methyl-2-(methylthio)-5-phenyl-3-(phenylamino)-4H-imidazol-4-one (RP 407213), Dimethomorph, Dimoxystrobin (SSF-129), Diniconazol, Diniconazol-M, Dodin, Econazol, Edifenphos, Epoxiconazol (BAS 480F), Famoxadon, Fenarimol, Fenbuconazol, Fencaramid (SZX0722), Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxid, Fluazinam, Fludioxonil, Flumetover (RPA 403397), Fluoxastrobin, Fluchinconazol, Flusilazol, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Furalaxyl, Furametapyr (S-82658), Hexaconazol, Imazalil, 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon, Ipconazol, Iprobenfos, Iprodion, Isoconazol, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kresoxim-Methyl, Mancozeb, Maneb, Mefenoxam, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Metominostrobin/Fenominostrobin (SSF-126), Metrafenon, Miconazol, Myclobutanil, Neo-Asocin(Eisen(III)methanarsonat), Nicobifen, Nuarimol, Orysastrobin, Oxadixyl, Penconacozol, Pencycuron, Picoxystrobin, Probenazol, Prochloraz, Propamocarb, Propiconazol, Pyraclostrobin, Pyrifenox, Pyrimethanil, Prochloraz, Prothioconazol, Pyrifenox, Pyrochilon, Chinoxyfen, Spiroxamin, Schwefel, Tebuconazol, Tetraconazol, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-Methyl, Thiram, Triadimefon, Triadimenol, Triarimol, Tricyclazol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol und Validamycin; Nematocide, wie beispielsweise Aldoxycarb und Fenamiphos: Bakterizide, wie beispielsweise Streptomycin; Akarizide, wie beispielsweise Amitraz, Chinomethionat, Chlorobenzilat, Cyhexatin, Dicofol, Dienochlor, Etoxazol, Fenazachin, Fenbutatinoxid, Fenpropathrin, Fenpyroximat, Hexythiazox, Propargit, Pyridaben und Tebufenpyrad; und biologische Mittel, wie beispielsweise Bacillus thuringiensis einschließend ssp. aizawai und kurstaki, Bacillus thuringiensis delta Endoxin, Baculovirus und entomopathogene Bakterien, Virus und Fungi. Beschreibungen der verschiedenen kommerziell verfügbaren Verbindungen, die vorstehend zusammengestellt sind, finden sich in "The Pesticide Manual", zwölfte Ausgabe, C.D.S. Tomlin, Herausg., British Crop Protection Council, 2000. Bei Ausführungen, bei denen ein oder mehrere dieser verschiedenen Mischungspartner verwendet werden, beträgt das Gewichtsverhältnis dieser verschiedenen Mischungspartner (in der Summe) zu der Gesamtmenge an Komponente (1) und Komponente (2) im typischen Fall zwischen 100:1 und 1:3000. Von Bedeutung sind Gewichtsverhältnisse zwischen 30:1 und 1:300 (beispielsweise Verhältnisse zwischen 1:1 und 1:30). Es wird offensichtlich sein, dass unter Einbeziehung dieser zusätzlichen Komponenten das Spektrum der Krankheiten, die kontrolliert werden, über das Spektrum hinaus, das durch Kombination von Komponente (1) und Komponente (2) allein kontrolliert wird, erweitert ist.

[0043] Man ist der Ansicht, dass die Verbindungen von Komponente (1) (z.B. Verbindung 1) der vorliegenden Erfindung das Pflanzenpathogen über eine wirksame, differzierungsspezifische Hemmung des Befallvorganges bekämpfen. Von den Verbindungen der Komponente (2) (z.B. Dinocap) der vorliegenden Erfindung nimmt man an, dass sie die mitochondrische, oxidative Phosphorylierung entkoppeln. In bestimmten Fällen werden Kombinationen mit anderen Fungiziden, die einen anderen Wirkungsmechanismus haben, besonders vorteilhaft für die Beherrschung der Resistenz sein (speziell dann, wenn das andere Fungizid ebenfalls ein ähnliches

Kontrollesspektrum hat). Von besonderer Bedeutung sind Zusammensetzungen, in die zusätzlich zu Komponente (1) und Komponente (2) mindestens (3) ein anderes Fungizid einbezogen ist, das zum Bekämpfen einer Mehltau-Erkrankung nützlich ist, jedoch über einen anderen Wirkungsmechanismus gegenüber dem von Komponente (1) und Komponente (2) verfügt. Beispiele für andere Fungizide, die andere Wirkungsmechanismen haben, schließen Verbindungen ein, die am bc₁-Komplex der pilzlich-mitochondrischen, respiratorischen Elektronentransferstelle angreifen, Verbindungen, die an dem Demethylase-Enzym des Sterol-Biosyntheseweges angreifen und Morpholin- und Piperidin-Verbindungen, die an dem Sterol-Biosyntheseweg angreifen.

DIE bc,-KOMPLEX-FUNGIZIDE

[0044] Von Bedeutung sind Kombinationen unter Einbeziehung von Komponente (1), Komponente (2) und mindestens einem Strobilurin-Fungizid. Strobilurin-Fungizide, wie beispielsweise Azoxystrobin, Dimoxystrobin (SSF-129), Fluoxastrobin, Kresoxim-Methyl, Metominostrobin/Fenominostrobin (SSF-126), Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin und Trifloxystrobin sind dafür bekannt, dass sie einen fungiziden Wirkungsmechanismus haben, der den Cytochrom-bc₁-Komplex in der mitochondrischen Respirationskette hemmt (Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 1328–1349). Methyl(E)-2-[[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]-α-(methoxyimino)benzenacetat (auch bekannt als Azoxystrobin) wird als ein bc₁-Komplexhemmer in den Biochemical Society Transactions 1993, 22, 68S beschrieben. Methyl(E)-α-(methoxyimino)-2-[(2methylphenoxy)methyl]benzenacetat (auch bekannt als Kresoxim-Methyl) wird als bc₁-Komplexhemmer beschrieben in den Biochemical Society Transactions 1993, 22, 64S. (E)-2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]-α-(methoxyimino)-N-methylbenzenacetamid wird als bc₁-Komplexhemmer beschrieben in Biochemistry and Cell Biology 1995, 85(3), 306–311.

[0045] Famoxadon und Fenamidone sind andere Verbindungen, die den bc₁-Komplex in der mitochondrischen Respirationskette hemmen. Von Bedeutung sind Kombinationen unter Einbeziehung von Komponente (1), Komponente (2) und mindestens einer Verbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Famoxadon und Fenamidon.

[0046] In der Literatur der Biochemie wird der bc₁-Komplex gelegentlich mit anderen Namen bezeichnet, einschließlich Komplex III der Elektronentransferkette und Ubihydrochinon:Cytochrom c-Oxidoreduktase. Dieser ist eindeutig identifiziert mit der Enzymklassifizierungsnummer EC1.10.2.2. Der bc₁-Komplex wurde beispielsweise beschrieben in J. Biol. Chem. 1989, 264, 14543–38; Methods Enzymol. 1986, 126, 253–71; und den darin zitierten Fundstellen. Das "Fungicide Resistance Action Committee (FRAC) der Global Crop Protection Federation (GCPF)" befasst sich mit Verbindungen, die den bc₁-Komplex als Qo-Hemmer (QoI) hemmen, da sie alle als die Chinol-"äußere" (Qo) Bindungsstelle des Cytochrom- bc₁-Komplexes wirken.

DIE STEROL-BIOSYNTHESEHEMMER (SBI)-FUNGIZIDE

[0047] Die Klasse der Sterol-Biosynthesehemmer schließt DMI- und non-DMI-Verbindungen ein, die die Pilze durch Hemmen der Enzyme in dem Sterol-Biosyntheseweg bekämpfen. Das FRAC gruppiert diese Fungizide mit den SBI-Fungiziden zusammen. DMI-Fungizide haben eine gemeinsame Wirkungsstelle innerhalb des fungalen Sterol-Biosyntheseweges, das heißt eine Hemmung der Demethylierung in der Position 14 von Lanosterol oder 24-Methylendihydrolanosterol, bei denen es sich um Präkursoren zu Sterolen in Pilzen handelt. Verbindungen, die an dieser Stelle wirken, werden oftmals bezeichnet als Demethylase-Hemmer, DMI-Fungizide oder DMIs. In der Literatur der Biochemie wird das Demethylase-Enzym gelegentlich mit anderen Namen bezeichnet, einschließlich Cytochrom P-450 (14DM). Das Demethylase-Enzym wurde beispielsweise beschrieben in J. Biol. Chem. 1992, 267, 13175-79 und in den darin zitierten Fundstellen. DMI-Fungizide gehören zu verschiedenen Klassen: Azole (einschließlich Triazole und Imidazole), Pyrimidine, Piperazine und Pyridine. In die Triazole einbezogen sind: Bromuconazol, Cyproconazol, Difenoconazol, Diniconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluchinconazol, Flusidazol, Flutriafol, Hexaconazol, Ipconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triticonazol, und Uniconazol. Die Imidazole schließen ein: Clotrimazol, Econazol, Imazalil, Isoconazol, Miconazol und Prochloraz. Von besonderer Bedeutung sind Kombinationen unter Einbeziehung von Komponente (1), Komponente (2) und mindestens einem Azol-Fungizid. Die Pyrimidine schließen Fenarimol, Nuarimol und Triarimol ein. Die Piperazine schließen Triforin ein. Die Pyridine schließen Buthiobat und Pyrifenox ein. Biochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass alle obengenannten Fungizide DMI-Fungizide entsprechend der Beschreibung von K. H. Kuck, Ethylenglykol al. in Modern Selektive Fungicids-Properties, Applications and Mechanisms organischen Fasern Action, Lyr, H., Herausg.; Gustav Fischer Verlag: New York, 1995, 205-258 sind.

[0048] Die DMI-Fungizide wurden in Gruppen zusammengefasst, um sie von den anderen Sterol-Biosynthesehemmern zu unterscheiden, wie beispielsweise den Morpholin- und Piperidin-Fungiziden und Spiroxamin

(von der FRAC im Allgemeinen zusammengefasst als die sogenannten "Morpholin"-Fungizide). Die Morpholine schließen Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph und Trimorphamid ein. Die Piperidine schließen Fenpropidin ein. Spiroxamin ist ein Spiroketalamin. Die "Morpholine" sind ebenfalls Sterol-Biosynthesehemmer, haben jedoch gezeigt, dass sie andere Schritte in dem Sterol-Biosyntheseweg hemmen. Biochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass alle vorgenannten "Morpholin"-Fungizide fungizide Sterol-Biosynthesehemmer sind, wie sie beschrieben wurden von K. H. Kuck, et al. in Modern Selektiv Fungicides-Properties, Applications and Mechanism of Action, Lyr, H., Herausg.; Gustav Fischer Verlag: New York, 1995, 185–204. Sie hemmen in einem variablen Grad die D^{8®}D⁷-Isomerase- und D 14 Reduktaseenzyme in dem Sterol-Biosyntheseweg. Von Bedeutung sind Kombinationen unter Einbeziehung von Komponente (1), Komponente (2) und mindestens einem "Morpholin"-Fungizid.

[0049] Von Bedeutung sind Kombinationen von Komponente (1) (z.B. Verbindung 1) und Komponente (2) (z.B. Dinocap) mit: Azoxystrobin, Fluoxastrobin, Kesoxim-Methyl, Trifloxystrobi, Pyraclostrobin, Picoxystrobin, Dimoxystrobin (SSF-129), Metominostrobin/Fenominostrobin (SSF126), Carbendazim, Chlorothalonil, Cyprodinil, Chinoxyfen, Metrafenon, Cyflufenamid, Fenpropidin, Fenpropimorph, Spiroxamin, Bromuconazol, Cyproconazol, Difenoconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Ipconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Triticonazol, Prochloraz oder Nicobifen.

[0050] Für die Kontrolle von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden (z.B. eine geringere Anwendungsrate oder ein breiteres Spektrum von Pflanzenpathogenen, die kontrolliert werden) oder das Resistenzmanagement sind Mischungen von Komponente (1) (z.B. Verbindung 1) und Komponente (2) (z.B. Dinocap) mit einem Fungizid, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Azoxystrobin, Kesoxim-Methyl, Trifloxystrobin, Pyraclostrobin, Picoxystrobin, Dimoxystrobin (SSF-129), Metominostrobin/Fenominostrobin (SSF-126), Chinoxyfen, Metrafenon, Cyflufenamid, Fenpropidin, Fempropimorpf Spiroxamin, Cyproconazol, Epoxiconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Metconazol, Propiconazol, Tebuconazol und Triticonazol.

[0051] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind als Mittel zur Kontrolle von Pflanzenkrankheiten verwendbar. Die vorliegende Erfindung umfasst daher eine Methode zur Kontrolle von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden, und umfasst das Aufbringen einer wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Pflanze oder einen Teil davon, die geschützt werden soll, oder auf den Pflanzensamen oder Sämling, die geschützt werden sollen. Die Zusammensetzungen sind besonders wirksam zur Kontrolle von Mehltau-Erkrankungen, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden. Mehltau-Erkrankungen schließen Mehltau in Äpfeln, Steinobst, Zitrusfrüchten, Weichobst, Kletterpflanzen (einschließlich Wein), Baumwolle, Kürbisgewächse, Zierpflanzen, Tabak, Hopfen, Erdbeeren und bestimmte Gemüsearten ein, sowie Amerikanischer Stachelbeermehltau in Stachelbeeren und Johannisbeeren. Von Bedeutung sind Methoden zur Kontrolle von Weizenmehltau, die das Aufbringen einer Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfassen. Die pilzlichen Pathogene, die diese Erkrankungen hervorrufen, schließen ein: Erysiphe graminis (der Erreger für Getreidemehltau in Getreidefrüchten, wie beispielsweise Weizen, Hafer und Gerste), und Uncinular nacatur (der Erreger für Mehltau in Weintrauben), Sphaerotheca fuliginea (der Erreger für Mehltau in Kürbisgewächsen) und verwandte Mehltauarten in den Gattungen und Species Erysiphe, Sphaerotheca, Microsphaera und Podosphaera. Von Bedeutung sind Methoden zum Bekämpfen von Erysiphe graminis, die das Aufbringen einer Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfassen. Insbesondere wenn Komponente (1) und Komponente (2) mit zusätzlichen fungiziden Komponenten gemischt werden, können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung auch eine Kontrolle von Krankheiten ermöglichen, die von einem breiteren Spektrum pilzlicher Pflanzenpathogene in den Klassen Basidiomycetes, Ascomycetes, Oomycetes und Deuteromycetes hervorgerufen werden. Sie können bei der Kontrolle eines breiten Spektrums von Pflanzenkrankheiten wirksam sein und speziell bei Blattpathogenen von Zierpflanzen, Gemüse-Pflanzen, Feldfrüchten, Getreide und Obst. Diese Pathogene schließen ein: Plasmopara viticola, Phytophthora infestans, Pronospora tabacina, Pseudoperonospora cubensis, Pythium aphanidermatum, Alternaria brassicae, Septoria nodorum, Septoria tritici, Cercosporidium personatum, Cercospora arachidicola, Pseudocercosporella herpotrichoides, Cercospora beticola, Botrytis cinerea, Monilinia fructicola, Pyricularia oryzae, Podosphaera leucotricha, Venturia inaequalis, Erysiphe graminis, Uncinula necatur, Puccinia recondita, Puccinia graminis, Hemileia vastatrix, Puccinia arachidis, Rhizoctonia solani, Sphaerotheca fuliginea, Fusarium oxysporum, Verticillium dahliae, Pythium aphanidermatum, Phytophthora megasperma, Sclerotinia sclerotiorum, Sclerotium rolfsii, Erysiphe polygoni, Pyrenophora teres, Gaeumannomyces graminis, Rynchosporium secalis, Fusariu roseum, Bremia lactucae und andere Gattungen und Species, die mit diesen Pathogenen eng verwandt sind.

[0052] Die vorliegende Erfindung gewährt beispielsweise Verfahren zur Kontrolle von Pflanzenkrankheiten,

die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden, wobei die Verfahren das Aufbringen auf die Pflanze oder einen Teil davon oder auf den Pflanzensamen oder -keim, die geschützt werden sollen, eines der folgenden umfasst:

A) eine wirksame Menge einer fungiziden Zusammensetzung, welche aufweist: Komponente (1), eine Komponente (2) und mindestens eine zusätzliche Komponente, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, festen Streckmitteln oder flüssigen Streckmitteln; oder

B) eine wirksame Menge einer physikalischen Mischung aus (i) einer wirksamen Menge einer ersten Zusammensetzung, die die Komponente (1) aufweist sowie mindestens eine zusätzliche Komponente, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, festen Streckmitteln oder flüssigen Streckmitteln; und aus (ii) einer wirksamen Menge einer zweiten Zusammensetzung, die die Komponente (2) aufweist sowie mindestens eine zusätzliche Komponente, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, festen Streckmitteln oder flüssigen Streckmitteln.

[0053] Die (vorliegende) Erfindung gewährt außerdem ein Verfahren zur Kontrolle von Pflanzenkrankheiten, die durch pilzliche Pflanzenpathogene hervorgerufen werden, wobei das Verfahren das Aufbringen auf die Pflanze oder einen Teil davon oder auf den Pflanzensamen oder -keim einer wirksamen Menge einer Kombination von Komponente (1) und Komponente (2) sowie mindestens eines anderen Fungizides mit anderem Wirkungsmechanismus.

[0054] Vorteilhafte Verfahren schließen solche ein, bei denen die Komponente (1) und Komponente (2) in ausreichenden Mengen zugesetzt werden, um für eine fungizide Wirksamkeit zu sorgen, die größer ist als die Summe der fungiziden Wirksamkeiten, die von solchen Mengen einzeln genommen gewährt werden.

[0055] Die Kontrolle von Pflanzenkrankheiten erfolgt üblicher Weise durch Ausbringen einer wirksamen Menge der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung entweder vor oder nach dem Befall auf einen Teil der zu schützenden Pflanze, wie beispielsweise Wurzeln, Stiele, Blatt, Frucht, Samen, Knollen oder Zwiebeln oder auf das Substrat (Boden oder Sand), worin die Pflanzen, die geschützt werden sollen, aufgezogen werden. Die Zusammensetzungen können auch auf den Samen aufgebracht werden, um den Same und Sämling zu schützen. Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind besonders verwendbar, wenn sie vor dem Befall aufgebracht werden. Die fungiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch (zusätzlich dazu, dass sie fungizid wirksame Mengen der Kombination von Komponente (1) und Komponente (2) aufweisen) mindestens eine zusätzliche Komponente aufweisen, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, festen Streckmitteln oder flüssigen Streckmitteln und/oder mindestens ein anderes Fungizid mit einem anderen Wirkungsmechanismus.

[0056] Die Aufbringungsraten für diese Zusammensetzungen lassen sich durch zahlreiche Faktoren der Umgebung beeinflussen und sollten unter realen Anwendungsbedingungen ermittelt werden. Die Blattmasse kann normalerweise geschützt werden bei Behandlung mit einer Rate von weniger als 1g/ha bis 5000 g/ha Wirkstoff. Saat und Sämlinge können normalerweise geschützt werden, wenn der Samen mit einer Rate von 0,1 bis 10 g pro Kilogramm Samen behandelt wird.

[0057] Zur Beschreibung der Verbindungen der ausgewählten Komponente (1) siehe die Indextabelle A.

INDEX TABELLE A

$$\mathbb{R}^3$$
 \mathbb{R}^1
 \mathbb{R}^2
 \mathbb{R}^2

Verbindung		•	2	•		
<u>nummer</u>	<u>G</u>	<u>R</u> 1	<u>R</u> 2	<u>R³</u>	<u>R</u> 4	<u>ሙ.p. (°C.)</u>
1	R3 5 7 7 R4 8	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-I	н	48 -4 9
2	R3 5 7 7 R4 8	СН ₂ СН ₂ СН ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-Br	H	57-59
3	R3 5 6 7 R4 8	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-I	4-I	135-138

Verbindungs nummer 4	<u>G</u> R3 5 R4 S	R ¹ CH ₂ CH ₂ CH ₃	R ² OCH ₂ CH ₂ CH ₃	<u>R³</u> 6-Cl	<u>к</u> 4 Н	<u>m.p. (°C.)</u> 69-70
5	R3 5 6 R4 5	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-Br	H	68-71
6	R3 5 6 R4 7	СН ₂ СН ₂ СН ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	7-B r	н	162-165
7	R3 5 6 7 N N N N N N N N N N N N N N N N N N	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-Br	H	100-103
8	R3.5 6 R4.7	CH ₂ CH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-Br	7-Br	94-96
9	R3 5 6 7 R4 8	сн ₂ —сн(сн ₂	SCH ₂ CH ₂ CH ₃	6-I	H	159-161

[0058] Verbindungen der Komponente (2) sind kommerziell verfügbar und im typischen Fall in Form einer Formulierung. Besonders zu verweisen ist auf Dinocap, das kommerziell als 19,5%ige Spritzpulverformulierung verfügbar ist und bekannt ist als Karathane[®].

[0059] Ohne weitere Ausführungen zu machen, kann davon ausgegangen werden, dass der Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet unter Anwendung der vorangegangenen Beschreibung die vorliegende Erfindung im vollen Umfang nutzen kann. Das folgende "Beispiel" ist daher lediglich veranschaulichend und nicht als die Offenbarung in irgendeiner Weise einschränkend zu betrachten. Sofern nicht anders angegeben, sind Prozentangaben auf Gewicht bezogen.

BEISPIEL 1

[0060] In den folgenden "Tests" wird die Wirksamkeit der Verbindungen der vorliegenden Erfindung zur Kontrolle eines speziellen Pathogens demonstriert. Der mit Hilfe der Verbindungen herbeigeführte Schutz in der Pathogen-Kontrolle ist jedoch auf diese Spezies nicht beschränkt.

[0061] Es wurden Testlösungen oder -suspensionen, die einen einzelnen Wirkstoff aufwiesen, gespritzt, um die Wirksamkeit der Kontrolle des einzelnen Wirkstoffes zu demonstrieren. Um die Wirksamkeit der Kontrolle mit einer Kombination zu demonstrieren können (a) die Wirkstoffe in geeigneten Mengen in einer einzigen Testsuspension kombiniert werden, (b) Stammlösungen mit dem einzelnen Wirkstoff als Bestandteile angesetzt werden und anschließend in dem geeigneten Verhältnis kombiniert und auf die gewünschte Endkonzentration

verdünnt werden, um eine Testsuspension zu erzeugen, oder (c) Testsuspensionen, die die einzelnen Wirkstoffe aufweisen, die nacheinander in dem gewünschten Verhältnis gespritzt werden.

[0062] Allgemeines Protokoll zum Ansetzen von Testsuspensionen:

Die Verbindungen der Komponente (1) können vor dem Aufbringen in diesen Tests formuliert werden. Eine beispielhafte Formulierung ist das Beispiel E.

BEISPIEL E

Emulgierbares Konzentrat

Verbindung 1 in technischer Reinheit (97%) 21,1 % methyliertes Samenöl 68,6 anionisches/nichtionisches Emulgiermittelgemisch 10,3

[0063] Die Formulierung, die eine Verbindung der Komponente (1) enthielt, wurde in Wasser zur Erzeugung einer Stammlösung aufgelöst. Zum Testen der einzelnen Komponente (1) wurde die Stammlösung zu der gewünschten Endkonzentration unter Erzeugung der Testlösung verdünnt. Beispielsweise wurden Zusammensetzungen der Komponente (1) (z.B. Verbindung 1 in Indextabelle A) entweder allein oder in Kombination mit 0,08 oder 0,4 ppm bis zum Ablauf hin auf die Testpflanzen entsprechend einer Rate von 0,2 bzw. 1 g/ha gespritzt.

[0064] Die kommerziell verfügbare Formulierung von Komponente (2) (z.B. das Karathane[®] als 19,5%ige Spritzpulverformulierung von Dinocap) wurde in Wasser unter Erzeugung einer Stammsuspension suspendiert. Zum Testen der einzelnen Komponente (2) wurde die Stammsuspension bis zu der gewünschten Endkonzentration unter Erzeugung einer Testsuspension verdünnt. Beispielsweise wurde Dinocap entweder allein oder in Kombination mit 10, 40 bzw. 200 ppm bis zum Ablaufen auf die Testpflanzen entsprechend einer Rate von 25, 100 bzw. 500 g/ha gespritzt.

[0065] Für die Test-Kombinationen wurden die Stammsuspensionen der einzelnen Wirkstoffe, wie sie vorstehend angesetzt wurden, sodann in dem entsprechenden Verhältnis vereint und bis zu der gewünschten Endkonzentration unter Erzeugung einer Testsuspension verdünnt.

[0066] Die resultierenden Testsuspensionen wurden sodann in den folgenden Tests verwendet. Die Testsuspensionen wurden bis zum Ablaufen auf die Testpflanzen mit den nachfolgend beschriebenen Raten der Wirkstoffe gespritzt. Die Tests wurden dreifach ausgeführt und die Ergebnisse als Mittelwert der drei Wiederholungen aufgezeichnet.

TEST A

[0067] Die Testsuspension wurde bis zum Ablaufen auf Weizensämlinge gespritzt. Am darauffolgenden Tag wurden die Sämlinge mit einem Sporenpulver von Erysiphe graminis f. sp. tritici (der Erreger von Weizenmehltau) geimpft und in einer Wachstumskammer für 8 Tage bei 20° C inkubiert, wonach die Bewertungen der Erkrankung vorgenommen wurden.

[0068] Die Ergebnisse für Test A sind in Tabelle A zusammengestellt. In der Tabelle gibt eine Bewertung von 100 eine 100%ige Kontrolle der Erkrankung und eine Bewertung von null keine Kontrolle der Erkrankung wieder (relativ zu den Kontrollen). Die Spalte mit der Überschrift "beobachtete Kontrolle der Erkrankung" gibt den Mittelwert von drei Wiederholungen an. Die Spalte mit der Überschrift "erwartete Kontrolle der Erkrankung" gibt den Erwartungswert für die jeweilige Behandlungsmischung unter Anwendung der Colby-Gleichung an. Die Formulierung "--" gibt an, dass unter Anwendung der Colby-Gleichung für Tests der einzelnen Verbindung kein Erwartungswert berechnet wurde. Die Tests, die eine stärkere Kontrolle als erwartet gezeigt haben, sind mit * gekennzeichnet.

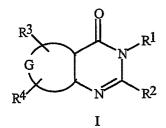
TABELLE A

Testbehandlung	Auftragsrate (ppm)	beobachtete Kontrolle	erwartete Kontrolle
		der Erkrankung (%)	der Erkrankung (%)
Verbindung 1	0,08	80	
Verbindung 1	0,4	99	
Dinocap	10	45	
Dinocap	40	76	
Dinocap	200	98	
Verbindung 1 + dinocap	0,08 + 10	95	89*
Verbindung 1 + dinocap	0,4 + 10	99	99,45
Verbindung 1 + dinocap	0.08 + 40	99	95,2*
Verbindung 1 + dinocap	0,4 + 40	99	99,76
Verbindung 1 + dinocap	0,08 + 200	99	99,6
Verbindung 1 + dinocap	0,4 + 200	100	99,98

[0069] Auf der Grundlage der Beschreibung des Synergismus wie sie von Colby entwickelt wurde, sind die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als synergistisch nützlich anzusehen. Dementsprechend gewährt die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren zum Bekämpfen von Mehltau-Erkrankungen, wie beispielsweise Weizenmehltau (Erysiphe graminis) in Ernteerträgen und speziell Getreiden.

Patentansprüche

- 1. Synergistische, fungizide Zusammensetzung, aufweisend:
- (1) mindestens eine Verbindung, die ausgewählt ist aus kondensierten Pyrimidonen der Formel I, N-Oxiden und geeigneten Salzen davon:



worin sind:

G ein kondensierter Phenyl-, Thiophen- oder Pyridinring;

R¹ ein C₁-C₆-Alkyl oder C₄-C₇-Cycloalkylalkyl;

R² ein C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio;

R3 Halogen und

R⁴ Wasserstoff oder Halogen; sowie

(2) mindestens eine Dinitrophenol-Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der Formel II und Verbindungen der Formel III:

$$O_{2N} \longrightarrow \bigcap_{\mathbb{R}^{5}} O \longrightarrow \bigcap_{\mathbb{Q}_{2N}} \bigcap_{\mathbb{H}} O_{2N} \longrightarrow \bigcap_{\mathbb{H}} O_{2N} \longrightarrow \bigcap_{\mathbb{H}} O$$

worin sind:

 $J C_1-C_6$ -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy oder C_2-C_6 -Alkenyl und

R⁵ ist C₁-C₈-Alkyl

- 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in Komponente (1) R¹ Propyl oder Cyclopropylmethyl ist und R² Propyloxy oder Propylthio ist.
 - 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin Komponente (2) bereitgestellt wird durch Dinocap.
- 4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, worin Komponente (1) eine Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:
- 6-Brom-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon,
- 6,8-Diod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon,
- 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon,
- 6-Chlor-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,
- 6-Brom-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,
- 7-Brom-2-propoxy-3-propylthieno[3,2-d]pyrimidin-4(3H)-on,
- 6-Brom-2-propoxy-3-propylpyrido[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on,
- 6,7-Dibrom-2-propoxy-3-propylthieno[3,2-d]pyrimidin-4(3H)-on und
- 3-(Cyclopropylmethyl)-6-iod-2-(propylthio)pyrido [2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on.
- 5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin G ein kondensierter Phenyl- oder Thiophenring ist; R¹ ist Propyl; R² ist Propyloxy; R³ ist CI, Br oder I in 6-Stellung; und R⁴ ist Wasserstoff.
 - 6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, worin Komponente (1) aufweist:
- 6-lod-3-propyl-2-propyloxy-4(3H)-chinazolinon oder
- 6-Chlor-2-propoxy-3-propylthieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-on.
- 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin Komponente (1) aufweist: 6-lod-3-propyl-2-propylo-xy-4(3H)-chinazolinon.
- 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die eine Verbindung der Formel II aufweist und eine Verbindung der Formel III aufweist.
- 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, ferner aufweisend (3) mindestens ein anderes Fungizid, das zum Bekämpfen einer Mehltau-Erkrankung verwendbar ist, das jedoch gegenüber denen der Komponente (1) und Komponente (2) ein anderes Wirkungsprinzip hat.
- 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin Komponente (3) mindestens ein Fungizid einschließt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die an dem bc₁-Komplex der pilzlich-mitochondrischen, respiratorischen Elektronentransferstelle wirken; aus Verbindungen, die auf das Demethylase-Enzym des Sterol-Biosyntheseweges wirken; sowie aus Morpholin- und Piperidin-Verbindungen, die auf den Sterol-Biosyntheseweg wirken.
- 11. Verfahren zur Kontrolle der Mehltau-Erkrankung von Pflanzen, hervorgerufen durch ein pilzliches Pflanzenpathogen, umfassend das Aufbringen einer fungizid wirksamen Menge einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die Pflanze oder einen Teil davon oder auf den Pflanzensamen oder -keim.
 - 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der Weizenmehltau kontrolliert wird.
 - 13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das pilzliche Pflanzenpathogen Erysiphe graminis kontrolliert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen