

PATENTSCHRIFT 152 903

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	152 903	(44)	16.12.81	Int. Cl. ³ 3(51)	A 01 N 47/06 A 01 N 47/10 A 01 N 47/42 A 01 N 43/06 A 01 N 37/22 C 07 C 154/06 C 07 C 155/00 C 07 C 125/06 C 07 C 125/08 C 07 C 103/30 C 07 D 307/32 C 07 D 333/36
(21)	AP A 01 N / 222 830	(22)	23.07.80		
(31)	P 2930145.9 P 3013104.5	(32)	25.07.79 03.04.80	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Koch, Manfred, Dr.; Mildenberger, Hilmar, Dr.; Sachse, Burkhard, Dr. Dipl.-Landw., DE

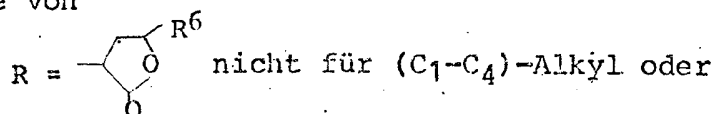
(73) HOECHST AG, Frankfurt/Main, DE

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

(54) Fungizide Mittel

(57) Fungizide Thioglykolsäureanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Schädlingsbekämpfungsmittel. Gegenstand der Erfindung sind neue Thioglykolsäureanilide der Formel I

$R^1 = (C_1-C_4)\text{-Alkyl, Halogen, } (C_1-C_3)\text{-Alkylthio, } (C_1-C_4)\text{-Alkoxy, } (C_3-C_4)\text{-Alkenyl, } R^2 = \text{Wasserstoff, } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, Halogen, } R^3, R^4, R^6 = \text{Wasserstoff, Methyl, } R^5 = \text{Hydroxy, } (C_1-C_4)\text{-Alkoxy, } (C_1-C_3)\text{-Alkylthio, } (C_1-C_2)\text{-Alkoxy-}(C_1-C_2)\text{-alkoxy, Amino, } (C_1-C_2)\text{-Alkylamino, Di-}(C_1-C_2)\text{-alkylamino, } Y = \text{Sauerstoff oder Schwefel, } R^7 = \text{gegebenenfalls substituiertes } (C_1-C_6)\text{-Alkyl, } (C_3-C_6)\text{-Cycloalkyl, } (C_3-C_4)\text{-Alkenyl, } (C_3-C_4)\text{-Alkinyl, } R^8 = \text{Wasserstoff, } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, } R^9 = \text{gegebenenfalls substituiertes } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, } (C_3-C_4)\text{-Alkenyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, mit der Maßgabe, daß für } Y = S \text{ nicht beide Reste } R^8 \text{ und } R^9 \text{ } (C_1-C_4)\text{-Alkyl bedeuten, } R^{10} = -CN, \text{ gegebenenfalls substituiertes } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, Allyl, Furfuryl, } R^{11} = \text{Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, } (C_2-C_4)\text{-Alkenyl, mit der Maßgabe, daß } R^{11} \text{ im Falle von}$



halogensubstituiertes $(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$ steht, bedeuten, ferner Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel. - Formel I -

222 830 -1-

Berlin, 21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

57 743 12

Fungizide Thioglykolsäureanilide

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind neue Thioglykolsäureanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere im Pflanzenschutz.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, zur Bekämpfung von Fäulniserkrankungen an Pflanzen, welche durch Pilze der Gattung Phytophthora verursacht werden, Fungizide aus der Reihe der Dithiocarbamate, wie zum Beispiel Mancozeb oder Maneb, oder Perchlormethylmercaptanderivate, wie zum Beispiel Captafol, zu verwenden. Mit diesen Wirkstoffen können die oberirdisch an Blatt- und Stengelwerk angreifenden Phytophthorastämme bekämpft werden, während bodenbürtige Erreger der Gattung Phytophthora und Pythium, welche an den Wurzeln der Pflanzen angreifen, nicht erfaßt werden. Es ist weiter bekannt, daß acylierte Anilino-essig- bzw. -propionsäurederivate, wie sie in den DE-Offenlegungsschriften 2 350 944, 2 643 445, 2 513 730, 2 513 789, 2 515 091 und 2 643 477 beschrieben sind, neben einer herbiziden Wirksamkeit auch eine fungizide Wirkung gegen Pilze der Familie der Oomyceten besitzen.

Ester der Thio- oder Dithiokohlensäure sind dagegen als landwirtschaftlich verwertbare Wirkstoffe bisher nur in wenigen Fällen (z. B. als Herbizide) bekannt geworden (DE-AS 1 031 571, FR-PS 1 171 404).

24. NOV. 1980 * 818296

222 830

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

57 743 12

- 2 -

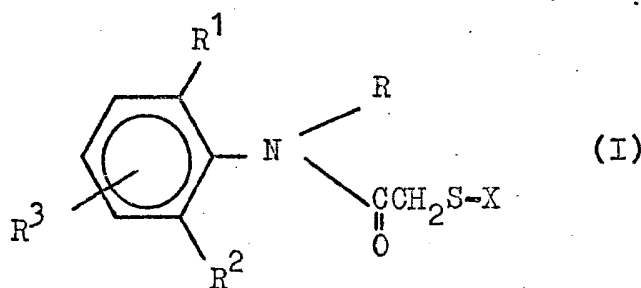
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch weitere Fungizide zu bereichern.

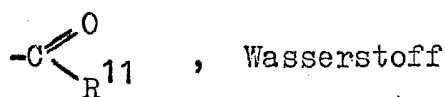
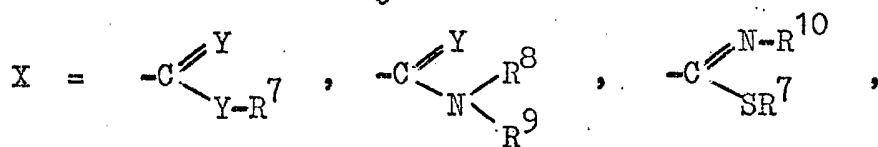
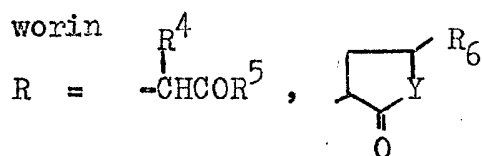
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue fungizide Thioglykolsäureanilide sowie deren Herstellungsverfahren zu entwickeln und zu beschreiben.

Die erfindungsgemäß wirksamen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel I



worin



R¹ = (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, (C₁-C₃)-Alkylthio,
(C₁-C₄)-Alkoxy, (C₃-C₄)-Alkenyl

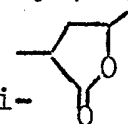
222 830

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

57 743 12

- 3 -

- R^2 = Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen
 R^3, R^4, R^6 = Wasserstoff, Methyl
 R^5 = Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_3) -Alkylthio, (C_1-C_2) -Alkoxy- (C_1-C_2) alkoxy, Amino, (C_1-C_2) -Alkylamino, Di- (C_1-C_2) -alkylamino
Y = Sauerstoff oder Schwefel
 R^7 = (C_1-C_6) -Alkyl, welches durch (C_1-C_2) -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_4) -Alkenyl, (C_3-C_4) -Alkinyl
 R^8 = Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl
 R^9 = (C_1-C_4) -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Halogen, (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist, (C_3-C_4) -Alkenyl, Furfuryl, Tetrahydrofuryl mit der Maßgabe, daß für Y = S nicht beide Reste R^8 und R^9 (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten
 R^{10} = -CN, (C_1-C_4) -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Halogen oder (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist, Allyl, Furfuryl
 R^{11} = Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome, (C_1-C_2) -Alkoxy oder (C_1-C_2) -Alkylthio substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, R^6 mit der Maßgabe, daß R^{11} im Falle von R =  nicht für (C_1-C_4) -Alkyl oder halogensubstituiertes (C_1-C_4) -Alkyl steht, bedeutet.

Bevorzugte Reste in Formel I sind:

- R^1 = Methyl, Äthyl, Isopropyl, Chlor oder Brom
 R^2 = Wasserstoff, Methyl,
 R^3, R^4, R^6 = Wasserstoff, Methyl
 R^5 = Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Methylthio, Äthylthio
Y = Sauerstoff oder Schwefel
 R^7 = (C_1-C_6) -Alkyl, welches durch Methoxy, Äthoxy oder Chlor substituiert sein kann, Allyl, Butenyl, Propargyl,

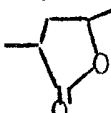
222 830

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

57 743 12

4
- 3a -

- (C₃-C₆)-Cycloalkyl
- R⁸ = Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl
- R⁹ = (C₁-C₄)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, (C₃-C₄)-Alkenyl, Furfuryl, mit der Maßgabe, daß für Y = S nicht beide Reste R⁸ und R⁹ (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten
- R¹⁰ = -CN, (C₁-C₄)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, Allyl, Furfuryl
- R¹¹ = Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome, (C₁-C₂)-Alkoxy oder (C₁-C₂)-Alkylthio substituiertes (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, mit der Maßgabe, daß R¹¹ im Falle von R =  R⁶

nicht für (C₁-C₄)-Alkyl oder halogensubstituiertes (C₁-C₄)-Alkyl steht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Thioglykolsäureanilide der Formel I eine hervorragende fungizide Wirkung, insbesondere gegen die der Klasse der Phycomyceten angehörenden Oomyceten, wie zum Beispiel Pythium, Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora und Plasmopara aufweisen. Daneben wirken wie auch gegen Pilze der Klassen Ascomycetes, Basidiomycetes (z. B. Rostpilze) und Fungi imperfecti. Damit können Pilze an den verschiedensten Kulturpflanzen, wie zum Beispiel Mais, Reis, Getreide, Zuckerrüben, Gemüse, Gurkengewächse, Kartoffeln, Tomaten, Reben, Hopfen, Tabak, Zitrus- und

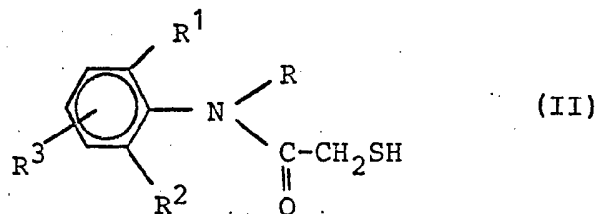
Paprikaarten, Zierpflanzen, Kakao, Bananen und Kautschuk bekämpft bzw. gehemmt bzw. ihr Auftreten an diesen Pflanzen ganz verhindert werden. Die Verbindungen der Formel I wirken teilweise systemisch. Sie lassen sich auch als Beizmittel zur Bekämpfung von samenbürtigen Pilzen an Saatgut oder zur Bekämpfung der im Erdboden auftretenden phytopathogenen Pilze einsetzen.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ist u.a. auch deshalb als überaus überraschend zu bezeichnen, weil entsprechende Alkylthioacetanilide, wie sie in der oben genannten DE-OS 25 15 091 beschrieben sind, gegen Phytophthora, insbesondere gegen bodenbürtige Phytophthoraarten und Pilze der Familie Pythium nur eine sehr geringe fungizide Wirkung aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch fungizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel I ist nach verschiedenen Methoden möglich und kann zum Beispiel nach einem der nachstehend aufgeführten Verfahren erfolgen:

a) Durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel II,

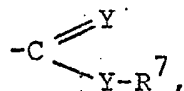


in der R, R¹, R² und R³ die Bedeutungen wie in Formel I haben, in Abhängigkeit vom Rest X in Formel I mit

a₁) Säurehalogeniden der allgemeinen Formel III,



in der X die Bedeutung wie in Formel I hat und vorzugsweise



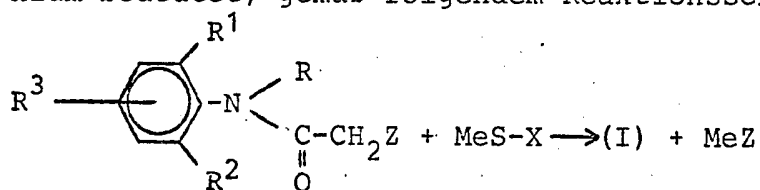
in der R, R¹, R², R³ die Bedeutungen wie in Formel I haben und Z einen nukleophil substituierbaren Abgangsrest, vorzugsweise aus der Gruppe Halogen, Tosylat oder Mesylat, insbesondere Chlor oder Brom, bedeutet, mit

5



in der X die Bedeutung wie in Formel I hat und Me ein anorganisches oder organisches Kation, vorzugsweise Natrium, Kalium, 1/2-Calcium, 1/2-Magnesium oder Ammonium bedeutet, gemäß folgendem Reaktionsschema:

10



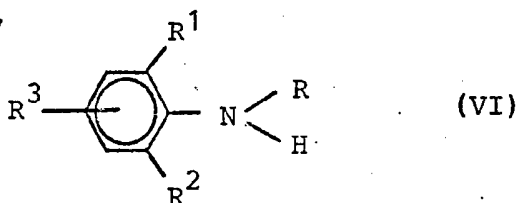
15

(IV)

(V)

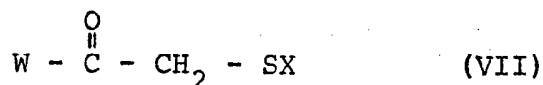
c) Durch Acylierung von Anilinderivaten der allgemeinen Formel VI,

20



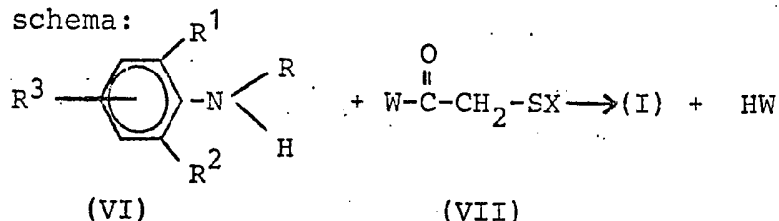
in der R, R¹, R² und R³ die Bedeutungen wie in Formel I haben, mit Säurehalogeniden oder Säureanhydriden der allgemeinen Formel VII,

25



in der X die Bedeutung wie in Formel I hat und W ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, oder den Rest XS-CH₂-C(=O)-O-, worin X die Bedeutung wie in Formel VII hat, bedeutet, gemäß folgendem Reaktionsschema:

30

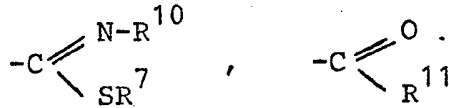
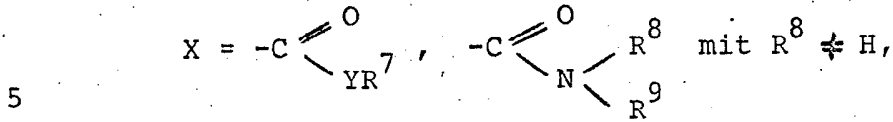


35

(VI)

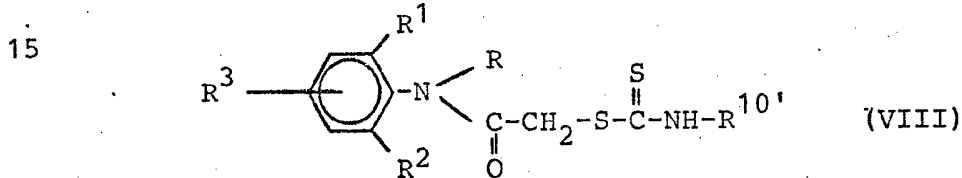
(VII)

Nach dieser Verfahrensweise lassen sich bevorzugt Verbindungen der Formel I mit



10 herstellen.

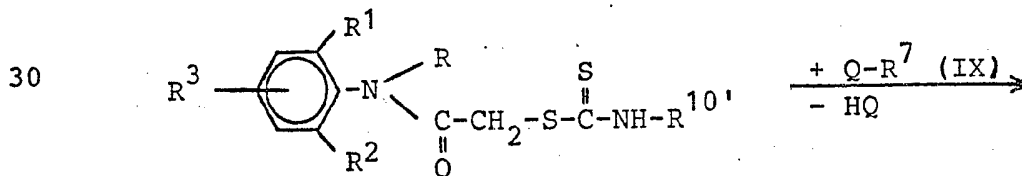
d) Für Verbindungen der Formel I mit $X = -C \begin{array}{l} \diagup N-R^{10'} \\ \diagdown S-R^7 \end{array}$ durch Alkylierung von Verbindungen der allgemeinen Formel VIII,



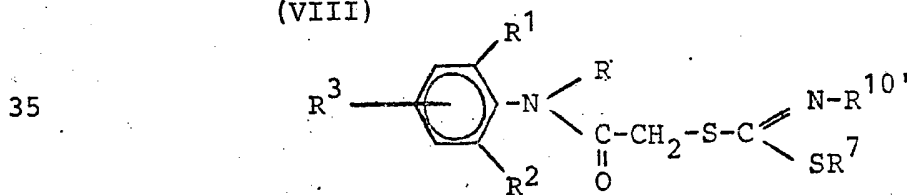
20 in der R, R¹, R² und R³ die Bedeutungen wie in Formel I haben und R^{10'} für (C₁-C₄)-Alkyl, welches gegebenenfalls durch (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, Allyl oder Furfuryl steht, mit Halogeniden oder Sulfaten der Formel IX,



25 in der R⁷ die Bedeutung wie in Formel I hat und Q Halogen oder $R^7-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-$, vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod, bedeutet, gemäß folgendem Reaktionsschema:



(VIII)



(I)

Die Umsetzungen können in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktanten inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Beispielsweise kommen als Lösungsmittel in Frage: aliphatische, aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äther wie Dialkyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril, dialkylierte Amide wie Dimethylformamid, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon und im Fall einer Herstellung nach einer der Methoden b) oder d) außerdem auch Alkohole wie Methanol, Äthanol, Äthylenglykol oder Wasser sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen sind nicht kritisch und liegen zwischen -20 und $+180^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0 und 120°C .

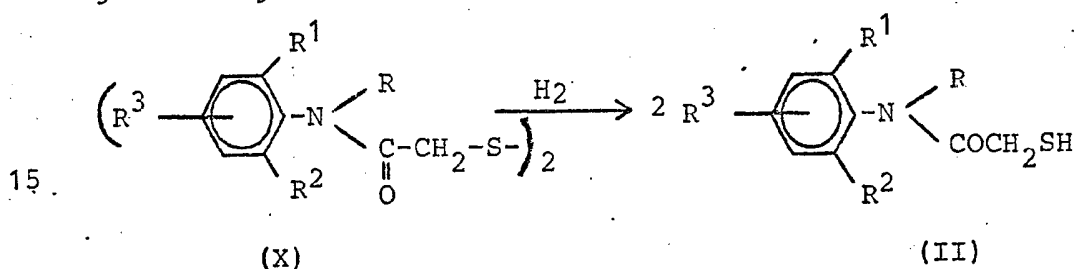
Die Umsetzungen nach den Methoden a₁), c) und d) können in An- oder Abwesenheit von säurebindenden Mitteln durchgeführt werden, die Umsetzung nach Methode a₂) kann durch Zusatz von Basen, wie zum Beispiel Pyridin oder Triäthylamin katalysiert werden. Als säurebindende Mittel kommen zum Beispiel in Frage: Trialkylamine wie Triäthylamin, Pyridin, anorganische Basen wie z.B. Metalloxide oder Metallhydroxyde, beispielsweise Calciumoxyd oder Natriumhydroxyd oder Carbonate wie Kaliumcarbonat.

Werden die Umsetzungen nach den Methoden a₁) oder c) ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln durchgeführt, wird vorteilhaft bei erhöhter Temperatur gearbeitet und z.B. der sich bildende Halogenwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch abgeführt.

Wird die Herstellung der Verbindungen der Formel I in Lösungsmitteldurchgeführt, in denen einer der Reaktanten nur wenig löslich ist, z.B. bei Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen oder Wasser, so

kann eine Beschleunigung der Umsetzung durch Zugabe von Katalysatoren, wie z.B. Kronenäthern oder quarternären Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzen erreicht werden.

- 5 Die Herstellung von Verbindungen der Formel II erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 9, 4. Auflage (1955) S. 12 - 18 beschrieben sind. Eine bevorzugte Herstellungswiese steht in der reduktiven Spaltung von
- 10 Disulfiden der Formel X, z.B. mittels Zink, zur Verfügung, gemäß folgendem Reaktionsschema:

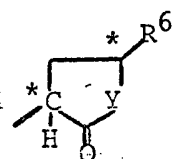


- 20 Die Herstellung der als Ausgangsmaterial verwendeten Anilinderivate der Formel VI kann zum Beispiel erfolgen nach: J.Org.Chem. 30, 4101 (1965); DE-OS 22 12 268; US-PS 40 12 519; Tetrahedron 1967, 487 und 493.

- 25 Aus den Anilinderivaten der Formel VI können durch Acylierung zum Beispiel mittels Chloracetylchlorid oder Bromacetylchlorid die Ausgangsprodukte der Formel IV hergestellt werden.

- 30 Säurehalogenide der Formel III, Isocyanate der Formel IIIb und Verbindungen der Formel V sind bekannt. (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 9, 4. Auflage (1955), S. 808 - 809, S. 813-16, S. 820, S. 829, S. 835, S. 838, S. 842-46, S. 849)

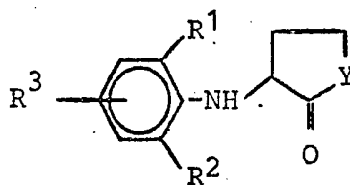
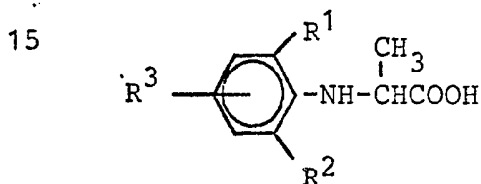
- 35 Säurehalogenide der Formel VII können nach dem Fachmann geläufigen Methoden, z.B. ausgehend von Thioglykolsäure oder Chloressigsäure, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I mit R = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ * \text{C} \text{---} \text{COR}^5 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ und $\begin{array}{c} * \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{Y} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 

besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome. Sie liegen daher im allgemeinen als racemische Gemische enantiomerer Formen vor. Die enantiomeren Formen weisen eine unterschiedliche biologische Aktivität auf. Im Falle von

5 $R = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CHCOR}^5 \\ | \\ * \end{array}$ weisen die Verbindungen der Formel I der D-(oder R)-Konfiguration eine gegenüber dem Racemat und der L- (oder S)-Konfiguration erhöhte Wirksamkeit auf. Eine Reihe von Verbindungen der Formel I mit D-Konfiguration sind als Beispiele genannt. Sie werden von den

10 racemischen Verbindungen durch den Zusatz "AD" unterschieden. Eine gezielte Synthese des reinen D-Isomeren kann zum Beispiel durch fraktionierte Kristallisation von Salzen der Anilinopropionsäure der allgemeinen Formel XI mit optisch aktiven Basen



20

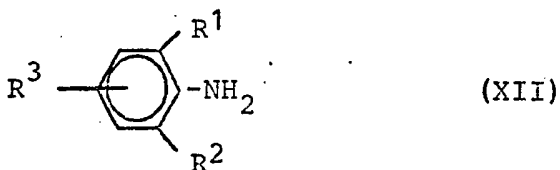
wie Cinchonin oder α -Phenylethylamin oder durch fraktionierte Kristallisation von Anilinobutyrolactonen der allgemeinen Formel XIa mit optisch aktiven Säuren, wie zum Beispiel D- oder L-Weinsäure erfolgen. In den Formeln XI

25 und XIa haben R^1 , R^2 , R^3 und Y die Bedeutungen wie in Formel I.

Es ist aber auch eine gezielte Synthese, ausgehend von optisch aktiven Halogenpropionsäurederivaten, wie zum Beispiel L-2-Chlorpropionsäuremethylester, optisch aktiven

30 Milchsäureestersulfonaten oder optisch aktiven Halogenbutyrolactonen und Anilinen der allgemeinen Formel XII,

35



in der R^1 , R^2 und R^3 die Bedeutung wie in Formel I haben, möglich. Diese Umsetzung erfolgt vorwiegend als SN_2 -Reaktion unter Inversion der Konfiguration. So entstehen aus 2,6-Dimethylanilin und L-2-Chlorpropionsäure bzw. L-2-Chlorpropionsäuremethylester bevorzugt D-2-(2,6-Dimethylanilino)-propionsäure bzw. deren Methylester.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu etwa 2-95 Gew.-%, vorzugsweise 5-90 Gew.-%. Sie können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Dispersionen, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, zum Beispiel polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, zum Beispiel ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, di-butyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoyl-methyltaurinsaures Natrium enthalten. Ihre Herstellung erfolgt in üblicher Weise, zum Beispiel durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können zum Beispiel durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat, oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykoether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitan-fettsäureester oder Polyoxethylen-sorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, zum Beispiel Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Bindemitteln, zum Beispiel Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration zum Beispiel etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%.

Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

5

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel-, Füll- oder Trägerstoffe.

10

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, zum Beispiel bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikro-

15 granulaten mittels Wasser. Staubförmige und granuliert zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Auch Mischungen oder Mischformulierungen mit anderen pestiziden Wirkstoffen, wie zum Beispiel Insektiziden, Akaraziden, Herbiziden, Wachstumsregulatoren oder Fungiziden sind gegebenenfalls möglich. Insbesondere bei Mischungen mit Fungiziden können teilweise auch synergistische Wirkungssteigerungen erzielt werden. Als mögliche fungizide Mischungspartner können beispielsweise folgende genannt werden:

- Elementarer Schwefel
Ammoniumpolysulfid
Natriumpolysulfid
Bariumpolysulfid
5 Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat
Calciumhypochlorit
Borsäure
Natriumtetraborat-dekahydrat (BORAX)
Zinkchlorid
10 Magnesiumborat
Nickelsulfat
Kaliumchromat
Bleiarsenat
Cadmiumchlorid
15 Cadmiumcarbonat
Kupfer(I)oxyd (KUPFEROXID)
Bordeaux-Brühe
Kupfer(II)sulfat-pentahydrat (KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)chlorid (KUPFEROXICHLORID)
20 Kupfer(II)phosphat
Tribasisches Kupfer(II)sulfat (DREIBASISCHES KUPFERSULFAT)
Basisches Kupfer(II)carbonat (KUPFERCARBONAT)
Kupfer(II)-dihydrazin-sulfat
Kupferaminkomplexe
25 Kupfer(II)sulfat-Ammoniumcarbonat-Mischung
Kupfer(II)chlorid-basisches Kupfer(II)sulfat-Mischung
Basisches Kupfer(II)carbonat-Zinksalz-Mischung
Kupfer(II)-Zink-chromat-Komplex (KUPFER ZINK CHROMAT)
Kupfer(II)-Zink-cadmium-calcium-chromat-Komplex
30 Kupfer(II)Salz der Ölsäure (KUPFEROLEAT)
Kupfer(II)salze von Fettsäuren
Kupfer(II)salz der Naphthensäure
Kupfer(II)salz des 8-Hydroxychinolins
Kupfer(II)salz des 1,2-Naphthochinonoxims-(2)
35 Kupfer(II)salz des 3-Phenylsalicylats
Bis-(tri-n-butylzinn)oxid
Triphenylzinnhydroxyd (MENTINHYDROXID)
Triphenylzinnacetat (FENTINACETAT)

- Bis-(tributylzinn) succinat
Quecksilber (I) chlorid (KALOMEL)
Quecksilber (II) chlorid
Quecksilber (II) oxyd
- 5 Quecksilber-Zink-chromat-Komplex
Quecksilber (II) lactat
Äthylquecksilberchlorid
2-Hydroxyäthylquecksilberacetat
Äthylquecksilberisothiocyanat
- 10 3-Äthoxypropylquecksilberbromid
Chlormethoxypropylquecksilberacetat
Methoxyäthylquecksilberchlorid
2-Methoxyäthylquecksilbersilikat
Bis-(methylquecksilber) sulfat
- 15 Bis-(methylquecksilber) ammoniumacetat
Äthylquecksilberacetat
2-Methoxyäthylquecksilberacetat
Äthylquecksilberphosphat
Isopropylmethylquecksilberacetat
- 20 Methylquecksilbercyanid
Methylquecksilberbenzoat
N-Cyano-N' (methylquecksilber) guanidin
Methylquecksilberpentachlorphenolat
Äthylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid
- 25 Methylquecksilber-8-hydroxychinolat (Ortho LM)
N-(Methylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
N-(Äthylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
- 30 Natriumsalz des Äthylquecksilberthiosalicylats
N-(Äthylquecksilber)-p-toluolsulfonsäureanilid
Phenylquecksilberacetat (PAM)
Phenylquecksilberpropionat
Phenylquecksilbertriäthanolammoniumlactat (PAS)
- 35 Phenylquecksilberharnstoff
N-(Phenylquecksilber)-1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboximid
Phenylquecksilberdimethyldithiocarbamat

- Phenylquecksilberformamid
Phenylquecksilberchlorid
Phenylquecksilberacetat
Phenylquecksilberbenzoat
5 Phenylquecksilberborat
Phenylquecksilberhydroxyd
Phenylquecksilberjodid
Basisches Phenylquecksilbernitrat
Phenylquecksilbermonoäthanolaminlactat
10 Phenylquecksilbersalicylat
Hydroxyquecksilberchlorphenol
Hydroxyquecksilbertrichlorphenol
Hydroxyquecksilbernitrophenol
N-Phenylquecksilberäthylendiamin
15 Phenylquecksilbermonoäthanolammoniumacetat
Pyridylquecksilberacetat
Diphenylquecksilber-8-hydroxychinolat
Quecksilber(II)-Komplex mit organischen Phosphaten
Mischung von Methylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid
20 und Methylquecksilberacetat
Mischung von Äthylquecksilber-2,3-dihydroxypropylmerkaptid
und Äthylquecksilberacetat
Mischung von Hydroxyquecksilberchlorphenol und Hydroxy-
quecksilbernitrophenol
25 Quecksilber-Cadmium-organischer Komplex
- Cadmiumsuccinat
Cadmium-di-n-propyl-xanthogenat
Cadmium-8-hydroxychinolat
30 Phenylaminocadmiumacetat
Phenylaminocadmiumdilactat
Methylarsinsulfid
Zinkoktat
Zinkoleat
35 Formalin
Paraformaldehyd
Acrolein
Methylbromid

- Methylisothiocyanat
Tetraiodäthylen
1,3-Dichlorpropen und verwandte chlorierte C₃-Kohlenwasserstoffe
- 5 1-Chlor-3-brompropen (1)
trans-1,4-Dibrombuten (2)
1,3-Dichlorpropen (1)
1-Chlor-2-nitropropan
2-Chlor-1-nitropropan
- 10 Trichlornitromethan
Dichlortetrafluoracetone
Natriumsalz der Propionsäure
Calciumsalz der Propionsäure
Chlorfumar säure-bis-β-chloräthylester
- 15 Sorbinsäure und deren Kaliumsalz
2-Propen-1,1-diolacetat
2-Aminobutan
Dodecylguanidinacetat (dodine)
Dodecylguanidinphthalat
- 20 α-Chloracetyl-1,3-aminopropionitril
α-Bromacetylvalinamid
1,2-Dichlor-1-(methylsulfonyl)-äthylen
1,2-Dichlor-1-(butylsulfonyl)-äthylen
trans-1,2-Bis-(n-propylsulfonyl)-äthylen
- 25 p-Dichlorbenzol
Hexachlorbenzol (HCB)
1,2,4,5-Tetrachlor-4-nitrobenzol (TECHAZEN)
Pentachlornitrobenzol (QUINTOZEN)
- 30 1,3,4-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol
Isomerengemisch von 1,3,4-Trichlor-2,6-dinitrobenzol und
1,2,3-Trichlor-4,6-dinitrobenzol
2,4,5,6-Tetrachlorisophthalsäurenitril
2,4-Dinitrophenyl-thiocyanat
- 35 Diphenyl
o-Nitrodiphenyl
1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin
Acenaphthen

- 2,4,6-Trichlorphenol
2,4,5-Trichlorphenol
2,4,5-Trichlorphenylacetat
2,4,5-Trichlorphenyl-chloracetat
- 5 Trichlorphenol, Zinksalz
m-Kresylacetat
2,3,4,6-Tetrachlorphenol
Pentachlorphenol (PCP)
o-Dihydroxybenzol
- 10 2,4-Dioxy-n-hexylbenzol
2-Phenylphenol
3,5-Dibromsalicylaldehyd
2-Benzyl-4-chlorphenol
2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylmethan (DICHLOROPHEN)
- 15 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5', 6,6'-hexachlor-diphenylmethan
2,2'-Dihydroxy-5,5'-dichlor-diphenylsulfid
2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid
2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlor-diphenylsulfid-di-
Natriumsalz
- 20 4-Chlor-o-phenylphenol
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol (CHLORONEB).
Salicylanilid
Wismutsalicylat
Mit Chlor oder Brom halogeniertes Trifluormethyl-
salicylanilid
- 25 Bromiertes Salicylanilid
(3,5-Dimethyl-4-chlorphenoxy)-äthanol
2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenyl-2-methylcrotonat
(BINAPACRYL)
- 30 2-(1-Methyl-n-propyl)-4,6-dinitrophenylisopropylcarbonat
(DINOBTON)
2-(1-Methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylcrotonat (DINOCAP)
Methyl-2,6-dinitro-4-(1-äthyl-hexyl)phenylcarbonat +
Methyl-2,6-dinitro-4-(1-propyl-pentyl)phenylcarbonat
- 35 (DINOCTON)
4-Nonyl-2,6-dinitro-phenylbutyrat
S-Methyl-2-(1-methyl-n-heptyl)-4,6-dinitrophenylthiocarbonat

2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DICHLORAN)
 2-Cyanoäthyl-N-phenylcarbammat
 Propynyl-N-phenylcarbammat
 α-(2-Bromacetoxy)-acetanilid

 2,3,5,6-Tetrachlor-benzochinon(1,4) (CHLORANIL)
 2,3-Dichlor-naphthochinon (1,4) (DICHLON)
 2-Amino-3-chlor-naphthochinon (1,4)
 2-Chlor-3-acetamino-naphthochinon(1,4)
 4-Methyl-2,3,5,10-tetrahydro-3,5,10-trioxo-4H4-H-naphtho-
 (1,3-b)-1,4-triazin
 2,3,6,7-Tetrachloro-4a-8a-epoxy-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-
 1,4-methanonaphthalin-5,8-dion
 Chinonoximbenzoylhydrazon (BENQUINOX)
 N-(Trichlormethylthio)phthalimid (FOLPET)
 N-(Trichlormethylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid
 (CAPTAN)
 N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)cyclohex-4-en-1,2-dicarbox-
 imid (CAPTAFOL)
 N-Methansulfonyl-N-trichlormethylthio-p-chloranilin
 N'-Dichlorfluormethylthio-NN-dimethyl-N'-phenylsulfamid
 (DICHLORFLUAMID)
 S-(2-Pyridyl-1-oxyd)-S'-trichlormethyl-disulfid-Hydrochlorid

 O,O,O-Trimethylthiophosphat
 O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat
 5-Amino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-1,2,4-
 triazol (TRIAMIPHOS)
 5-Methylamino-bis-(dimethylamido)phosphinyl-3-phenyl-
 1,2,4-triazol
 O,O-Diäthyl-O-2-pyrazinyl-phosphorthioat
 O-Äthyl-S,S-diphenyl-dithiophosphat
 O-Äthyl-S-benzyl-phenyldithiophosphonat
 O,O-Diäthyl-S-benzyl-thiolphosphat
 Zinksalz der Dithiocarbazinsäure
 Natrium-N-methyl-dithiocarbamat (METHAM)
 Natrium-N-methoxyäthyl-dithiocarbamat

- Natrium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (DDC)
 Ammonium-N,N-dimethyl-dithiocarbamat
 Zink-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (ZIRAM)
 Eisen-N,N-dimethyl-dithiocarbamat (FERBA)
- 5 Kupfer-N,N-dimethyl-dithiocarbamat
 Dinatrium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (NABAM)
 Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (ZINEB)
 Eisen-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
 Mangan(II)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MANEB)
- 10 Calcium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
 Ammonium-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
 Zink-propylen-1,2-bis-dithiocarbamat (MEZINEB) (PROPINEB)
 Bis(dimethylthiocarbamoyl)-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamat
 Komplex bestehend aus (MANEB) und Zinksalz (MANCOZEB)
- 15 Tetraäthylthiuram monosulfid
- Bis-(N,N-dimethyldithiocarbamylmerkpto)-methylarsin
 Tetramethylthiuramdisulfid (THIRAM)
 Dipyrrolidylthiuramdisulfid
- 20 N,N'-Bis-(dimethylamino)thiuramdisulfid
 Polyäthylenthauramsulfid
 Komplex bestehend aus (ZINEB) und polyäthylenthauramdi-
 sulfid (METIRAM)
- Bis-(3,4-dichlor-2(5)-furanoyl)äther (mucochloric
 25 anhydrid)
 2-Methoxymethyl-5-nitrofuran
 5-Nitro-furfuraldoxim -(2)
 5-Nitro-furfuryl-amidoxim-(2)
 1-Oxy-3-acetyl-6-methyl-cyclohexen-(5)-dion-(2,4)
- 30 (dehydroacetic acid)
- 3-[-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl]-
 glutarimid (cycloheximide)
 Phthalimid
- 35 Pyridin-2-thiol-1-oxyd-bzw. 1-Hydroxypyridin-2-thion
 Zinksalz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 Mangan(II)salz des Pyridin-2-thiol-1-oxys
 S-1(1-Oxido-2-pyridyl)isothiuroniumchlorid

- α,α -bis(4-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol (PARINOL)
 8-Hydroxychinolin (8-QUINOLINOL)
 8-Hydroxychinolin-sulfat (CHINOSOL)
 Benzoyl-8-hydroxychinolin-salicylat
 5 3-(2-Methylpiperidino)propyl-3,4-dichlorbenzoat
 6-Äthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (ETHOXYQUIN)
 N-Lauryl-isochinoliniumbromid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridiniumchlorid
 9-(p-n-Hexyloxyphenyl)-10-methyl-acridinium-p-toluolsulfonat
 10 2-n-Heptadecylimidazolidinacetat (GLYODIN)
 1-Hydroxyäthyl-2-heptadecylimidazolidin
 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Chlorphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 1-p-Sulfamylphenyl-3,5-dimethyl-4-nitrosopyrazol
 15 N-(1-Phenyl-2-nitropropyl)piperazin
 2-Dimethylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy-pyrimidin
 N-Dodecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 N-Dodecyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin
 2-n-Heptadecyltetrahydropyrimidin
 20 1-(4-Amino-4-propyl-5-pyrimidyl-methyl)-2-methylpyridinium-
 chloridhydroxychlorid
 2-(2'-Furyl)-benzimidazol (FURIDAZOL)
 3-Dodecyl-1-methyl-2-phenylbenzimidazolium-ferricyanid
 Methyl-N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbammat
 25 (BENOMYL)
 2-(O-Chloranilino)-4,6-dichlor-sym.-triazin
 2-Äthylamino-6-methyl-5-n-butyl-4-hydroxy pyrimidin

 5-Chlor-4-phenyl-1,2-dithiol-3-on
 30 2,3-Dicyano-1,4-dithia-anthrachinon (DITHIANON)
 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol
 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon (DRAZOLON)
 Thiazolidinen-4-thion-(2) (RHODANIN)
 3-(p-Chlorphenyl)-5-methylrhodanin
 35 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thin (DAZOMET)
 3,3'-Äthylen-bis-(tetrahydro-4,6-dimethyl)-2H-1,3,5-
 thiadiazin-2-thion) (MILNEB)
 3-Benzylidenamino-4-phenylthiazolin-2-thion

- 6-Chlorbenzthiazol-2-thiol, Zinksalz
6,8-Diäthylamino-äthoxy-2-dimethylamino-benzthiazol-
dihydrochlorid
Monoäthanolammonium-benzthiazol-2-thiol
- 5 Laurylpyridinium-5-chlor-2-merkaptobenzthiazol
Zink- und Natriumsalze des 2-Merkaptobenzthiazols und
Dimethyldithiocarbamats
6-(β -Diäthylaminoäthoxy)-2-dimethylaminobenzthiazol-
dihydrochlorid
- 10 3-Trichlormethylthiobenzothiazolon
3-Trichlormethylthiobenzoxazolon
3-(Trichlormethyl)-5-äthoxy-1,2,4-thiadiazol
6-Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (QUINO-
METHIONAT)
- 15 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]-chinoxalin (THIOQUINOX)
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin
3,3,4,4-Tetrachlortetrahydrothiophen-1,1-dioxyd
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathin-4,4-
dioxyd
- 20 Äthyl-trimethylammoniumbromid
n-Alkyl (C_{12} , C_{14} , C_{16})dimethylbenzylammoniumchlorid
Alkenyl-dimethyläthylammoniumbromid
Dialkyldimethylammoniumbromid
Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid
- 25 Alkyl C_9 - C_{15} tolylmethyltrimethylammoniumchlorid
Di-isobutylkresoxyäthoxyäthyldimethylbenzylammoniumchlorid
p-Di-isobutylphenoxyäthoxyäthyldimethylbenzylammonium-
chlorid
Benzoyltrimethylammoniumbromid
- 30 Gliotoxin
2,4-Diguanidino-3,5,6-trihydroxycyclohexyl-5-deoxy-2-O-
(2-deoxy-2-methylamino- α -L-glucopyranosyl)3-C-formyl- β -
L-lyxopentofuranosid (STREPTOMYCIN)
- 35 7-Chlor-4,6-dimethoxycumaran-3-on-2-spiro-1'-(2'-methoxy-
6'-methylcyclohex-2'-en-4'-on) (GRISEOFULVIN)
4-Dimethylamino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,5,6,10,
12,12a-hexahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacen-
carboximid (OXYTETRACYCLIN)

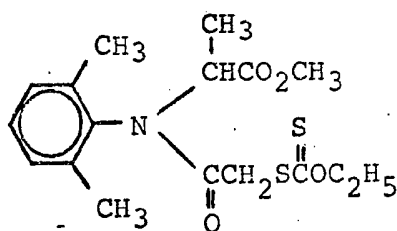
- 7-Chlor-4-dimethylamino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-
3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-
naphthacencarboximid (CHLORTETRACYCLIN)
(PIMARICIN)
- 5 (LANCOMYCIN)
(PHLEOMYCIN)
(KASUGAMYCIN)
(PHYTOACTIN)
- D(-)-threo-2,2-dichlor-N-[3-hydroxy- α -(hydroxymethyl)-
10 p-nitrophen- α thyl]acetamid (CHLORAMPHENICOL)
Blasticidin-S-benzylamino-benzolsulfonat
- N-(3-nitrophenyl)itaconimid
Phenoxyessigsäure
- 15 Natrium-p-dimethylamino-benzoldiazosulfonat
Acrolein-phenylhydrazon
2-Chloracetaldehyd(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon
2-Chlor-3-(tolylsulfonyl)-propionitril
1-Chlor-2-phenyl-pentan-diol(4,5)-thion(3)
- 20 p-Nonylphenoxypoly α thyleneoxy α thanol-Jod-Komplex
(α -Nitromethyl)-o-chlorbenzylthio α thylamin-hydrochlorid
3-(p.-t.-butyl-phenylsulfonyl)acrylonitril
Oktachlorcyclohexanon
Pentachlorbenzylalkohol
- 25 Pentachlorbenzylacetat
Pentachlorbenzaldehyd-cyanhydrin
2-Norcamphanmethanol
2,6-Bis-(dimethylaminomethyl)-cyclohexanon
Decachloroctahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta[cd]-pentalen-
- 30 2-on
1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid
Kohlenteer und Hochofenteer
Mischung Nickelsulfat-Maneb
Mischung Maneb-Merkaptobenzthiazol
- 35 Mischung Zineb-Merkaptobenzthiazol
Mischung Zineb-Nickel(II)-chlorid
Mischung Zineb-Nickel(II)-sulfat
Mischung Ziram-basisches Kupfersulfat

- Mischung Ziram-Zink-merkaptobenzthiazol
Mischung Thiram-Cadmiumchloridhydrat
Mischung Thiram-Hydroxyquecksilberchlorphenol
Mischung Thiram-Phenylquecksilberacetat
5 Mischung Polyäthylen-bis-thiuramsulfid-Kupferoxychlorid
Mischung Methylarsin-bis-(dimethyldithiocarbamat)-ziram-
thiram
Mischung Folpet-Phenylquecksilberacetat
Mischung Dodine-Ferbam-Schwefel
10 Mischung Dithianon-Kupferoxychlorid
Mischung Dichlone-Ferbam-Schwefel
Mischung Dinocap-dinitrooctylphenol
Mischung Captan-quintozene-tribasischem Kupfersulfat
Mischung Cadmiumpropionat-Phenylquecksilberpropionat
15 Formaldehyd-Harnstoff-Mischung
Mischung Phenylammoniumcadmiumdilactat-Phenylquecksilber-
formamid
Mischung basisches Kupfersulfat-Zinksalze
- 20 Die beanspruchten Verbindungen der Formel I eignen
sich auch für den Einsatz im technischen Bereich,
beispielsweise in Holzschutzmitteln, auf dem Anstrich-
farbensektor oder als Konservierungsmittel, z.B. in
Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung.
- 25 Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher er-
läutert:

A. HerstellungsbeispieleBeispiel 1

Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(äthoxythiocarbonyl-
thioacetyl)-amino $\overline{7}$ -propionat

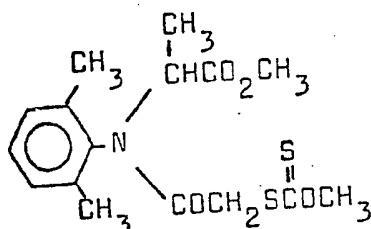
28,35 g Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(chloracetyl)-
amino $\overline{7}$ -propionat und 15,0 g Natriumäthylxanthogenat wer-
den in 100 ml Aceton gelöst und 24 Stunden bei 30°C
gerührt. Anschließend wird vom Ungelösten abfiltriert,
mit 300 ml Wasser verdünnt und mit 100 ml Methylen-
chlorid extrahiert. Die Methylenchloridphase wird ab-
getrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Methylen-
chlorid abdestilliert. Man erhält 34,8 g (= 94,5 % d.
Theorie) Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(äthoxy-
thiocarbonylthioacetyl)-amino $\overline{7}$ -propionat als helles Öl
mit dem Brechungsindex $n_D^{22} = 1,5629$

Beispiel 2

Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxythiocarbonyl-
thioacetyl)-amino $\overline{7}$ -propionat

28,1 g Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-(merkptoacetyl)-
amino $\overline{7}$ -propionat (s. Beisp. 9) und 11,1 g Triäthylamin
werden in 100 ml Toluol gelöst und bei 0°C mit 12,1 g
O-Methyl-thiokohlensäurechlorid versetzt. Anschließend
wird 2 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 40°C gerührt.
Der Niederschlag von TÄA-Hydrochlorid wird abfiltriert
und die Toluolphase mit Wasser gewaschen, über Natrium-
sulfat getrocknet und anschließend wird Toluol unter
Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Man erhält 31,9 g

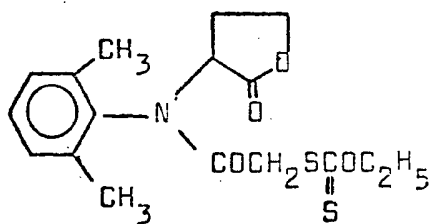
(= 90 % d. Theorie) Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxythiocarbonylthioacetyl)-amino $\overline{7}$ -propionat als gelbes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{22} = 1,5681$.



Beispiel 3

2-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-äthoxythiocarbonylthioacetyl-amino]-butyrolacton

28,15 g 2-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-chloroacetyl-amino]-butyrolacton und 15,2 g Natriumäthylxanthogenat werden in 100 ml Aceton gelöst und 2 Tage bei 30°C belassen. Der Salzniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid abdestilliert. Man erhält 34,1 g (= 93 % d. Theorie) 2-[N-(2,6-Dimethylphenyl)-äthoxythiocarbonylthioacetyl-amino]-butyrolacton als zähes, gelbes Öl.

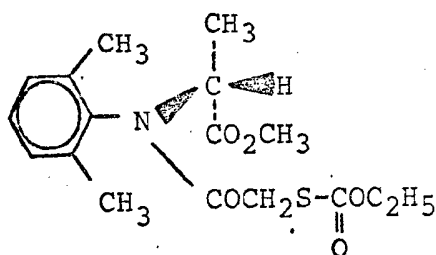


Beispiel 4 AD

D-Methyl-2- \overline{N} -(äthoxycarbonylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat

- 5 12,4 g (0,06 Mol) D-Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat werden in 60 ml Toluol bei 90° - 100°C mit 11,5 g (0,063 Mol) Äthoxycarbonylthioacetylchlorid versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumbi-
- 10 karbonatlösung neutralisiert, die Toluolphase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und Toluol abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol/Cyclohexan erhält man 18,9 g (85 % d.Th.) D-Methyl-2- \overline{N} -(2,6-dimethylphenyl)-N-(äthoxycarbonylthioacetyl)-amino $\overline{7}$ -propionat
- 15 vom Schmelzpunkt 77°C und einer optischen Drehung von $[\alpha_D]^{24^\circ C} = -28,7^\circ$.

20

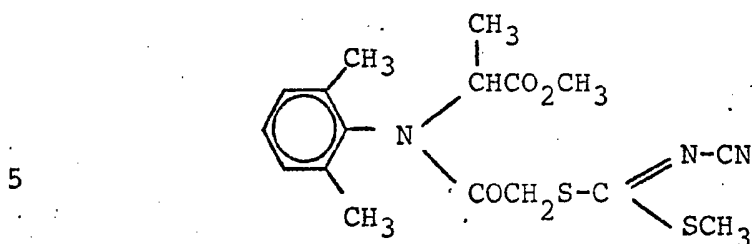
Beispiel 5

- 25 Methyl-2- \overline{N} -(5-aza-3-thia-5-cyan-3-methylthio-4-penteno-1-yl)-N-(2,6-dimethylphenyl)amino $\overline{7}$ -propionat

- 28,35 g (0,1 Mol) Methyl-2- \overline{N} -(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)amino $\overline{7}$ -propionat und 18,4 g (0,11 Mol) Kalium-cyanimidothiokohlensäure-S-monomethylester werden in 100 ml Acetonitril 12 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Salzniederschlags wird das Filtrat mit Eis und Wasser verdünnt, der gebildete Feststoff abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Man
- 35 erhält 33 g (87 % d.Th.) Methyl-2- \overline{N} -(5-aza-3-thia-5-cyan-3-methylthio-4-penteno-1-yl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat vom Schmelzpunkt 109 - 111°C.

222 830

29
- 28 -

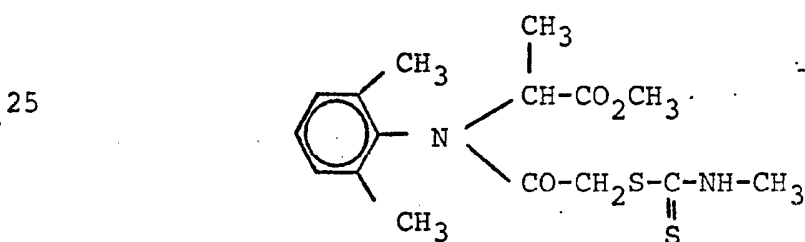


Beispiel 6

10 Methyl-2- \overline{N} -(methylaminothiocarbonylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat

Zu einer Lösung von 18,56 g (0,6 Mol) Methylamin in 300 ml Methanol gibt man bei Raumtemperatur zunächst 22,8 g (0,3 Mol) Schwefelkohlenstoff, dann 85,05 g (0,3 Mol) Methyl-2- \overline{N} -(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat und erhitzt anschließend 8 Stunden auf 50 - 60°C. Der Ansatz wird mit Eis und Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhält 94,5 g (89 % d.Th.) Methyl-2- \overline{N} -(methylaminothiocarbonylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat mit dem Schmelzpunkt 119 - 121°C.

15
20



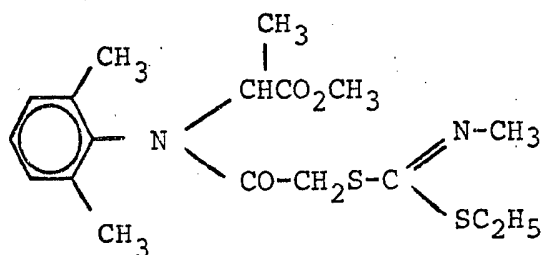
30 Beispiel 7

Methyl-2- \overline{N} -(5-aza-3-thia-4-äthylthio-hex-4-eno-1-yl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat

17,7 g (0,05 Mol) Methyl-2- \overline{N} -(methylaminothiocarbonylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -propionat, 9,6 g (0,06 Mol) Äthyljodid, 6,9 g (0,05 Mol) Kaliumcarbonat werden in 60 ml Methanol 16 Stunden bei 55 - 60°C gerührt. Nach Abfiltrieren des Salzniederschlags wird

35

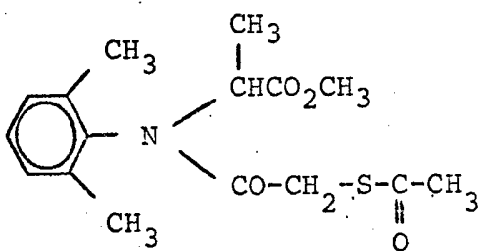
mit Eis und Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphase wird über Natriumsulfat getrocknet, Methylenchlorid wird abdestilliert und der halb feste Rückstand wird aus Isopropanol/Wasser umkristallisiert. Man erhält 13,2 g (69 % d.Th.) Methyl-2-
 5 /N-(5-aza-3-thia-4-äthylthio-hex-4-eno-1-yl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino/7-propionat mit dem Schmelzpunkt 57,5 - 58,5°C.



Beispiel 8

Methyl-2-
 20 /N-(acetylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino/7-propionat

28,35 g (0,1 Mol) Methyl-2-
 25 /N-(chloroacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino/7-propionat und 9,1 g (0,12 Mol) Thioessigsäure in 100 ml Acetonitril werden bei Eiskühlung mit 12,1 g (0,12 Mol) Triäthylamin versetzt, anschließend wird 3 Stunden bei 50°C nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird durch Destillation gereinigt. Man erhält 24,2 g (74,8 % d.Th.) Methyl-2-
 30 /N-(acetylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino/7-propionat mit dem Siedepunkt 175 - 178°C bei 0,025 mb.

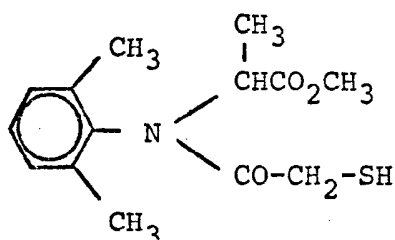


Beispiel 9

Methyl-2- \overline{N} -(merkptoacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-
amino $\overline{7}$ -propionat

- 5 25 g (0,0445 Mol) Dithiodiglykolsäure-bis-(N-1-methoxy-
carbonyläthyl)-2,6-dimethylanilid (erhalten durch Um-
setzung von Methyl-2-(2,6-dimethylphenylamino)-propionat
und Dithiodiglykolsäuredichlorid), 85 ml Wasser, 42,5 ml
10 konz. Salzsäure und 200 ml Methanol werden vorgelegt
und mit 20 g Zinkstaub portionsweise bei 0 - 10°C ver-
setzt. Anschließend wird 3 Stunden nachgerührt, mit Eis-
wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach
Trocknen und Abdestillieren von Methylenchlorid erhält
man 25 g (99,2 % d.Th.) praktisch reines Methyl-2-
15 \overline{N} -(merkptoacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\overline{7}$ -pro-
pionat mit dem Schmelzpunkt 62,5 - 63°C.

20

Beispiele 10 bis 152

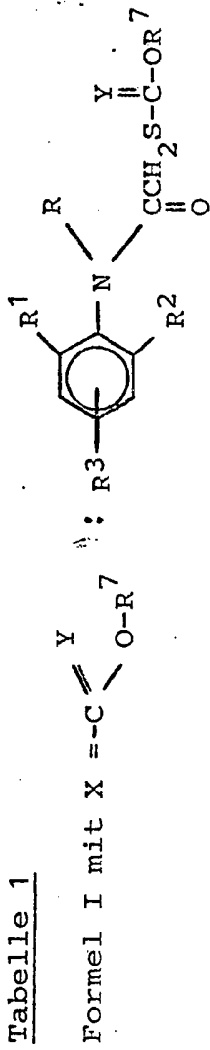
- 25 In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 sind die Beispiele
10 bis 152 für Verbindungen der Formel I aufgeführt, und
zwar in Tabelle 1 die Beispiele 10 bis 65, in Tabelle 2
die Beispiele 66 bis 90 und in Tabelle 3 die Beispiele
91 bis 152, wobei neben den einzelnen Substituenten in
30 Formel I und den physikalisch-chemischen Kenndaten der
Produkte jeweils in der letzten Spalte der Tabellen
auch die Art der Herstellung der Verbindung der Formel I
analog einem der vorgenannten Beispiele 1 bis 9 ange-
geben ist.

35

In Tabelle 4 ist zusätzlich eine Auswahl von weiteren
14 Beispielen mit optisch aktiven Verbindungen der For-

mel I der D-Reihe aufgeführt. Diese Produkte werden von den Beispielen mit den entsprechenden racemischen Produkten durch den Zusatz "AD" zur Beispiel-Nr. unterschieden. In der Tabelle 4 werden diese optisch aktiven Verbindungen neben den entsprechenden Substituenten in Formel I, der Herstellungsart und den üblichen physikalisch-chemischen Kenndaten außerdem durch ihre spezifische Drehung $[\alpha]_D^t$ charakterisiert.

Tabelle 1

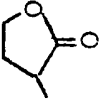
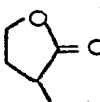
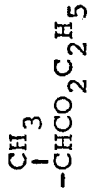
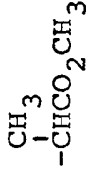




Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp./Kp.n _D	Herstellung analog Beispiel Nr.
10	-CH ₃	-CH ₃	-H	CH ₃ -CHCO ₂ CH ₃	S	-i-C ₃ H ₇	n _D ²² = 1,5529	1
11	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-n-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,5570	1
12	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-s-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ = 1,5542	1
13	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-i-C ₄ H ₉	n _D ²⁴ = 1,5505	1
14	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-n-C ₅ H ₉		1
15	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S		n _D ¹⁵ = 1,5669	1
16	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Fp.: 60 - 62°C	1
17	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-CH ₂ CH=CH ₂		1
18	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-CH ₂ C≡CH		1

(Fortsetzung von Tab. 1)

Beispiel-Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp./Kp./n _D	Herstellung analog Beisp.-Nr.
19	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	O	-C ₂ H ₅	Fp.: 76 - 78°C	2
20	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	O	-CH ₃	Fp.: 77,5 - 79°C	4 AD
21	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ¹⁷ = 1,5612	1
22	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ²⁰ = 1,5600	1
23	-i-C ₃ H ₇	H	-H	"	S	-C ₂ H ₅	Fp.: 83°C	1
24	-i-C ₃ H ₇	H	-H	"	S	-i-C ₃ H ₇	n _D ¹⁸ = 1,5516	1
25	-CH ₃	-CH ₃	3-CH ₃	"	S	-C ₂ H ₅	1	1
26	-CH ₃	-H	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	S	-C ₂ H ₅	n _D ²⁴ = 1,5665	1
27	-i-C ₃ H ₇	-H	-H	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5602	1
28	-CH ₃	-H	4-CH ₃	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ¹⁹ = 1,5600	1
29	-CH ₃	-H	3-CH ₃	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ^{23,5} = 1,5670	1
30	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-C ₂ H ₅	n _D ²⁴ = 1,5681	1
31	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	O	-CH ₃	n _D ²⁴ = 1,5392	4 AD
32	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	O	-C ₂ H ₅	4 AD	4 AD

(Fortsetzung von Tab. 1)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp./Kp./n _D	Herstellung analog Beisp.-Nr.
33	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	S	-C ₂ H ₅	n _D ²² = 1,5608	1
34	-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	S	-C ₂ H ₅	n _D ¹⁷ = 1,5796	1
35	-CH ₃	-CH ₃	-H		S	-CH ₃		3
36	-CH ₃	-CH ₃	-H		S	-i-C ₃ H ₇	Fp.: 95 - 96°C	3
37	-CH ₃	-CH ₃	-H		S	-C ₂ H ₅	n _D ^{23,5} = 1,5516	1
38	-CH ₃	-Cl	-H		S	-n-C ₃ H ₇	n _D ²¹ = 1,5648	1
39	-CH ₃	-Cl	-H		S	-i-C ₃ H ₇	n _D ²¹ = 1,5644	1
40	-CH ₃	-CH ₃	-H		S	-C ₂ H ₅		1

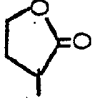


(Fortsetzung von Tab. 1)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp./Kp./n _D	Herstellung analog Beisp.-Nr.
41	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}-\text{SCH}_3 \end{matrix}$	S	-CH ₃		2
42	-CH ₃	-Cl	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	O	-CH ₃	n _D ²⁴ = 1,5413	4 AD
43	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	S	-C ₂ H ₅		1
44	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	S	-C ₂ H ₅		1
45	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	S	-n-C ₃ H ₇	n _D ²¹ = 1,5568	1
46	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	S	-i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ = 1,5569	1
47	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	S	-i-C ₃ H ₇	n _D ^{23,5} = 1,5495	1
48	-CH ₃	-Cl	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	S	-C ₂ H ₅	n _D ¹⁷ = 1,5796	1
49	-CH ₃	-Cl	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	S	-CH ₃		2

222 830

1 1/8

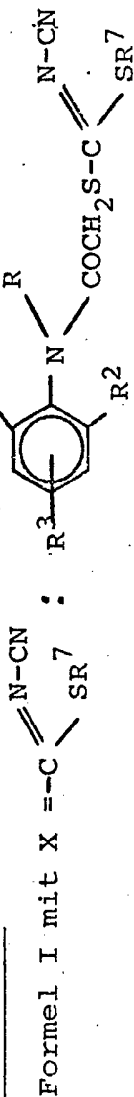
(Fortsetzung von Tab. 1)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp-/Kp./n _D	Herstellung analog Beisp.-Nr.
50	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	O	-C ₂ H ₅	Fp.: 73 - 76°C	4 AD
51	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	"	O	-CH ₃	Fp.: 86 - 89°C	4 AD
52	-CH ₃	-Cl	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	O	-C ₂ H ₅	n _D ²⁴ = 1,5387	4 AD
53	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	-CH ₃		4 AD
54	-CH ₃	-H	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	O	-CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5329	4 AD
55	-CH ₃	-H	3-CH ₃	"	O	-CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5350	4 AD
56	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	"	O	-CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5313	4 AD
57	-CH ₃	-CH ₃	-H		O	-CH ₃		4 AD
58	-CH ₃	-CH ₃	-H		O	-C ₂ H ₅		4 AD
59	-CH ₃	-CH ₃	-H		O	-CH ₃		4 AD
60	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-C ₂ H ₅		1
61	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	S	-CH ₃		2

(Fortsetzung von Tab. 1)










Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	Y	R ⁷	Fp./Kp./n _D	Herstellung analog Beisp.-Nr.
62	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0	-i-C ₃ H ₇		4 AD
63	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	0	-n-C ₃ H ₇		4 AD
64	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	0	-s-C ₄ H ₉		4 AD
65	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	0	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		4 AD

Tabelle 2



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	R ⁷	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
66	-CH ₃	-CH ₃	-H		-CH ₃		5
67	-CH ₃	-CH ₃	-H		-C ₂ H ₅		5
68	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₃	Fp.: 90°C	5*
69	-CH ₃	-H	3-CH ₃	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₃	zähes Öl	5
70	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃ CH ₃	-C ₂ H ₅		5
71	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	-C ₂ H ₅	Fp.: 106 - 107°C	5
72	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CHCO ₂ CH ₃	-n-C ₃ H ₇		5
73	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	-i-C ₃ H ₇		5
74	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		5
75	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CHCO ₂ CH ₃ CH ₃	-CH ₂ C≡CH		5

(Fortsetzung von Tabelle 2)

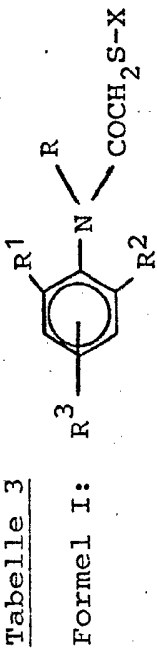
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	R ⁷	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
76	-CH ₃	-CH ₃	-H				5
77	-CH ₃	-CH ₃	-H		-CH ₃	Fp.: 97 - 99°C	5
78	-CH ₃	-CH ₃	-H		-CH ₃		5
79	-CH ₃	-CH ₃	-H		-C ₂ H ₅		5
80	-CH ₃	-CH ₃	-H		-CH ₃		5
81	-CH ₃	-Cl	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₃		5
82	-CH ₃	-Cl	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅		5
83	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	-CH ₃		5
84	-CH ₃	-Cl	-H		-CH ₃	zähes Öl	5
85	-CH ₃	-Cl	-H	-CHCO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅		5
86	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H		-CH ₃	zähes Öl	5
87	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-H		-C ₂ H ₅		5

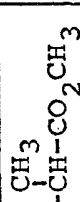
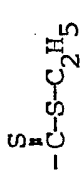
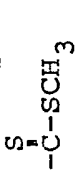
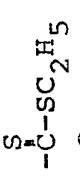

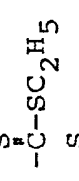
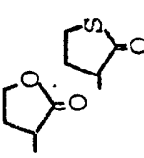
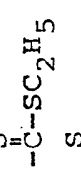
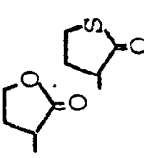
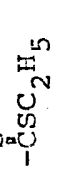
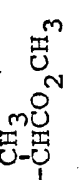
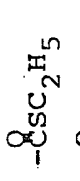
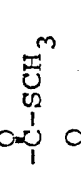

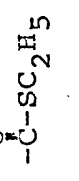
(Fortsetzg.v. Tab. 2)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	R ⁷	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
88	-CH(CH ₃) ₂	-H	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	-CH ₃	$n_D^{22} = 1,5710$	5
89	-CH ₃	-H	-H	$\begin{matrix} -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-CH ₃	zähes Öl	5
90	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	-CH ₃	$n_D^{19} = 1,5590$	5

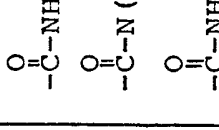
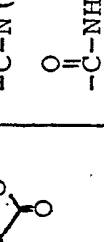
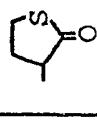
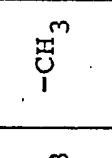
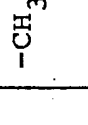
222 830

Tabelle 3



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
91	-CH ₃	-CH ₃	-H			n _D ²⁰ = 1,5612	1
92	-CH ₃	-CH ₃	-H	"			1
93	-CH ₃	-Cl	-H	"			1
94	-CH ₃	-CH ₃	-H	"			2
95	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ CO ₂ CH ₃			1
96	-CH ₃	-CH ₃	-H			n _D ²⁰ = 1,6086	1
97	-CH ₃	-CH ₃	-H				1
98	-CH ₃	-CH ₃	-H				2
99	-CH ₃	-CH ₃	-H	"			2
100	-CH ₃	-CH ₃	-H				4 AD

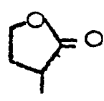
(Fortsetzung von Tab. 3)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem.-Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
101	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	Fp.: 114 - 115°C	2
102	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Fp.: 141 - 142,5°C	2
103	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ (n)	Fp.: 99 - 100°C	2
104	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	Fp.: 124,5 - 125,5°C	2
105	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	n _D ²⁰ = 1,5336	2
106	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		2
107	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$		2
108	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		2
109	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$		2
110	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		6
111	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		6

(Fortsetzung von Tab. 3)

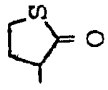
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem.-Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
112	-CH ₃	-CH ₃	-H	CH ₃ -CH-COSCH ₃	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		2
113	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{matrix}$		6
114	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$		2
115	-CH ₃	-CH ₃	-H	CH ₃ -CH-CO ₂ CH ₃	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Fp.: 113 - 114°C	6
116	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ (i)	Fp.: 107,5 - 108,5°C	6
117	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ (n)	Fp.: 104 - 105°C	6
118	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ (n)	Fp.: 120 - 120,5°C	6
119	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ (i)	Fp.: 126 - 127°C	6
120	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ (t)	^{25,5} _{nD} = 1,5465	6
121	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \end{matrix}$	Fp.: 117 - 119°C	6
122	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{matrix}$	Fp.: 80 - 81°C	6
123	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	Fp.: 116 - 118°C	6

(Fortsetzung von Tab. 3)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
124	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N-CH}_3 \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} = 1,5412$	7
125	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N-C}_2\text{H}_5 \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	$n_D^{26} = 1,5349$	7
126	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{array}{c} \text{N-C}_2\text{H}_5 \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$n_D^{26} = 1,5363$	7
127	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{array}{c} \text{N-C}_3\text{H}_7\text{(i)} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$		7
128	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{array}{c} \text{N-C}_3\text{H}_7\text{(i)} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$n_D^{26} = 1,5286$	7
129	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{array}{c} \text{N-C}_3\text{H}_7\text{(n)} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	$n_D^{26} = 1,5256$	7
130	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{array}{c} \text{N-C}_4\text{H}_9\text{(n)} \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	$n_D^{20} = 1,5528$	7
131	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CHCO-SCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N-CH}_3 \\ // \\ \text{-C} \\ \backslash \\ \text{SCH}_3 \end{array}$		7
132	-CH ₃	-CH ₃	-H		"		7

111 111

(Fortsetzung von Tab. 3)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
133	-CH ₃	-CH ₃	-H		$\begin{matrix} \text{N-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{S-CH}_3 \end{matrix}$	7	
134	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-CO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{NH-CH}_3 \end{matrix}$	$n_D^{22,5} = 1,5454$	6
135	-C ₃ H ₇ (i)	-H	-H	"	"	Fp.: 125 - 127°C	6
136	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	"	Fp.: 67 - 69°C	6
137	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{-C-NH-CH}_3 \end{matrix}$	2	
138	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{-C-N(CH}_3)_2 \end{matrix}$	2	
139	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{-C-NH-CH}_3 \end{matrix}$	6	
140	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{N-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{S-CH}_3 \end{matrix}$	7	
141	-CH ₃	-CH ₃	-H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH-CO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{-C-H} \end{matrix}$	2	
142	-CH ₃	-CH ₃	-H	"	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{-C-C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	2	

(Fortsetzung von Tab. 3)




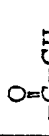









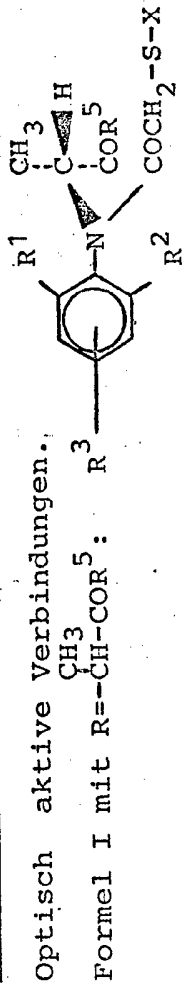
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R	X	physik.-chem. Kenndaten	Herstellung analog Beisp.-Nr.
143	-CH ₃	-CH ₃	-H		-H		9
144	-CH ₃	-CH ₃	-H		-H		9
145	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ -CO ₂ CH ₃			2
146	-CH ₃	-CH ₃	-H	"			2
147	-CH ₃	-CH ₃	-H				2
148	-CH ₃	-CH ₃	-H				2
149	-CH ₃	-CH ₃	-H				2
150	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₂ -CO ₂ CH ₃	-H		9
151	-CH ₃	-CH ₃	-H			n _D ^{26,5} = 1,5331	7
152	-CH ₃	-CH ₃	-H	"			2

Tabelle 4

Optisch aktive Verbindungen.



Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	X	physik.-chem. Kenndaten	spez. Drehung $[\alpha]_D^t$	Herstellung analog Beisp.-Nr.
1 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{S} \end{matrix} \text{-OC}_2\text{H}_5$	$n_D^{21} = 1,5630$	$[\alpha]_D^{20} = -24,56^\circ$	1
10 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{S} \end{matrix} \text{-OCH(CH}_3)_2$	$n_D^{20} = 1,5526$	$[\alpha]_D^{22} = -27,46^\circ$	1
9 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	-H			9
5 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{N-CN} \\ // \\ \text{C} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$			5
6 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{S} \end{matrix} \text{-NH-CH}_3$			6
124 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{N-CH}_3 \\ // \\ \text{C} \\ \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$			7
53 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OC ₂ H ₅	$\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix} \text{-OCH}_3$		$[\alpha]_D^{24} = -32,53^\circ$	4 AD
20 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{matrix} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{matrix} \text{-OCH}_3$	Fp.: 76-77°C	$[\alpha]_D^{24} = -22,54^\circ$	4 AD

(Fortsetzung von Tab. 4)

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	X	physik.-chem. Kenndaten	spez. Drehung $\frac{[\alpha]_D^{20}}{c \cdot d}$	Herstellung analog Beisp.-Nr.
91 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-SC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$			1
98 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-SC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$			4 AD
2 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$			2
141 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$			4 AD
104 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-N(CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$			2
11 AD	-CH ₃	-CH ₃	-H	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{-C-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$			1

B. FormulierungsbeispieleBeispiel A

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man
10 Gewichtsteile Wirkstoff und
5 90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff
mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel B

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver
10 wird erhalten, indem man
25 Gewichtsteile Wirkstoff
64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff
10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Natrium und
1 Gewichtsteil oleoymethyltaurinsaures Natrium als
15 Netz- und Dispergiermittel
mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C

Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat
20 wird erhalten, indem man
20 Gewichtsteile Wirkstoff mit
6 Gewichtsteilen Nonylphenolpolyglykoläther (10 AeO)
3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykoläther (8 AeO) und
71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siede-
25 bereich z.B. ca. 255 bis über 377°C/Normaldruck)
mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von
unter 5 Mikron vermahlt.

Beispiel D

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus
30 15 Gewichtsteilen Wirkstoff
75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und
10 Gewichtsteilen oxäthylisiertem Nonylphenol (10 AeO)
als Emulgator.

35

Beispiel E

Ein 5 Gew.-% Wirkstoff enthaltendes Granulat wird erhalten
aus

- 5 Gewichtsteilen Wirkstoff
0,25 Gewichtsteilen Epichlorhydrin
0,25 Gewichtsteilen Cetylpolyglykoläther
3,5 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol und
5 91 Gewichtsteilen Kaolin,

indem man den Wirkstoff mit dem Epichlorhydrin vermischt, das Gemisch in 6 Gewichtsteilen Aceton löst und dann das Polyäthylenglykol sowie den Cetylpolyglykoläther
10 zusetzt. Die resultierende Lösung wird auf das Kaolin der gewünschten Korngröße aufgesprüht und vom Kaolin adsorbiert. Anschließend wird das Aceton unter Vakuum verdampft.

15 C. Biologische Beispiele

Beispiel I

Wirkung der beanspruchten Verbindungen gegen Phytophthora infestans auf Solanum lycopersicum

20 a) Präventive Wirkung

Tomatenpflanzen (*Solanum lycopersicum*) der Sorte Rheinlandsruhm werden im 3-Blattstadium mit den nach den Beispielen 1 bis 152 hergestellten Verbindungen der Formel I in einer Wirkstoffkonzentration von jeweils 500 mg/Liter Spritzbrühe tropfnaß gespritzt.
25 Nach dem Antrocknen des Spritzbelags werden die Pflanzen mit einer Zoosporangiensuspension von *Phytophthora infestans* stark inokuliert und einen Tag lang tropfnaß in eine Klimakammer mit einer Temperatur von 16°C und einer relativen Luftfeuchte von fast 100 % gestellt.
30 Anschließend kommen sie in ein Kühlgewächshaus mit einer Temperatur von 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90 - 95 %. Nach einer Inkubationszeit von 7 Tagen werden die Pflanzen auf Befall mit *Phytophthora* untersucht. Anzahl und Größe der typischen *Phytophthora*-
35 Blattflecken dienen als Bewertungsmaßstab für die Wirksamkeit der beanspruchten Verbindungen. Der Befallsgrad wird ausgedrückt in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen.

Die Verbindungen der Beispiele 1 bis 152 bewirken eine Reduktion des Pilzbefalls auf durchschnittlich unter 20 %. Eine Reihe von Verbindungen der Formel I ergibt bei noch wesentlich niedrigeren Aufwandmengen eine nahezu vollständige Reduktion des Pilzbefalls (0-5 %), wie nachfolgend in Tabelle Ia das Ergebnis mit den dort angegebenen Verbindungen der Formel I zeigt.

Tabelle Ia

10	Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	% Phytophthora-Befall bei mg Wirk- stoff/Ltr. Spritzbrühe				
		500	250	125	60	30
	1	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	
15	13	0	0	0	0	
	86	0	0	0		
	88	0	0	0 - 3		
	12	0	0	0		
	36	0	0	0		
20	48	0	0	0		
	11	0	0	0		
	15	0	0	0		
	16	0	0	0		
	21	0	0	0 - 3		
25	45	0	0	0		
	39	0	0	0		
	91	0	0	0		
	96	0	0	0		
	1 AD	0	0	0		
30	19	0	0	0		
	20	0	0	0		
	101	0	0	0		
	102	0	0	0		
	124	0	0	0		
35	104	0	0	0		

Verbindungen. gemäß Beispiel Nr.	% Phytophthora-Befall bei mg Wirk- stoff/Ltr. Spritzbrühe				
	500	250	125	60	30
8	0	0	0		
98	0	0	0		
unbeh.infiz. Pflanzen	100				

b) Curative Wirkung

Tomatenpflanzen (*Solanum lycopersicum*) der Sorte Rheinlandsruhm werden im 3-Blattstadium mit einer Zoosporangiensuspension von *Phytophthora infestans* stark inokuliert und 24 Stunden in einer Klimakammer bei einer Temperatur von 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von nahezu 100 % inkubiert. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit den gemäß den Beispielen 1 bis 152 hergestellten und als Spritzpulver formulierten Verbindungen der Formel I bei Wirkstoffkonzentrationen in den Spritzbrühen von jeweils 500 ppm besprüht. Anschließend werden die Pflanzen wieder in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von ca. 16°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 - 95 % gestellt. Fünf Tage danach werden die Pflanzen auf Befall mit *Phytophthora infestans* untersucht. Anzahl und Größe der typischen *Phytophthora*-Blattflecken dienen als Maßstab für die Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Verbindungen.

Der Befallsgrad wird ausgedrückt in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen.

Die Verbindungen der Beispiele 1 bis 152 bewirken eine Reduktion des Phytophthora-Befalls auf durchschnittlich unter 20 %. Eine Reihe von Verbindungen der Formel I ergibt bei noch wesentlich niedrigeren Aufwandmengen eine praktisch vollständige Reduktion des Pilzbefalls, wie nachstehend in der Tabelle Ib das Ergebnis mit den dort angegebenen Verbindungen der Formel I zeigt.

Tabelle Ib

Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	% Phytophthora-Befall bei mg Wirk- stoff/Ltr. Spritzbrühe			
	500	250	125	60
1 (als Spritz- pulver formu- liert)	0	0	0	0
1 (als Emulsions- konzentrat formuliert)	0	0	0	0
13 (als Spritz- pulver formu- liert)	0	0	0	0
5	0	0	0	
1 AD	0	0	0	0
91	0	0	0	
20	0	0	0	
7	0	0	0	
unbeh., infiz. Pflanzen	100			

c) Präventiv-systemische Wirkung

Die nach den Beispielen 1 bis 152 hergestellten und als Spritzpulver formulierten Verbindungen der Formel I werden in Wirkstoffkonzentrationen von jeweils 200 ppm (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von ca. 3-4 Wochen alten, eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte Rheinlandsrühm gegeben. Drei Tage später werden die Pflanzen mit einer Zoosporangiensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert und, wie unter

Beispiel Ia beschrieben, inkubiert. Nach einer Inkubationszeit von 6-7 Tagen werden die Pflanzen auf Befall mit *Phytophthora infestans* untersucht. Anzahl und Größe der auf den Blättern gebildeten typischen *Phytophthora*-Blattflecken bilden den Maßstab für die Beurteilung der Wirksamkeit der geprüften Verbindungen.

Der Befallsgrad wird ausgedrückt in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen.

Die Verbindungen der Beispiele 1 bis 152 bewirken eine Reduktion des Pilzbefalls auf durchschnittlich unter 20 %. Eine Reihe von Verbindungen der Formel I ergibt bei noch wesentlich niedrigeren Aufwandmengen eine praktisch vollständige Unterdrückung des Pilzbefalls, wie nachstehend in der Tabelle Ic das Ergebnis mit den dort angegebenen Verbindungen der Formel I zeigt.

Tabelle Ic

Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	% <i>Phytophthora</i> -Befall bei ppm Wirkstoff im Boden			
	200	100	50	25
1	0	0	0	0
13	0	0	0	0
91	0	0	0	
20	0	0	0	
4 AD	0	0	0	
unbeh., infiz. Pflanzen	100			

Beispiel IIWirkung gegen Plasmopara viticola auf Rebena) Präventive Wirkung

Weinpflanzen, die aus Stecklingen der für Plasmopara anfälligen Sorte Müller Thurgau gezogen wurden, werden im 4-Blattstadium mit wässrigen Suspensionen der gemäß den Beispielen 1 bis 152 hergestellten Verbindungen der Formel I in einer Wirkstoffkonzentration von jeweils 500 mg/Ltr. Spritzbrühe tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelags werden die Pflanzen mit einer Zoosporangiensuspension von Plasmopara viticola inokuliert und tropfnaß in eine Klimakammer mit einer Temperatur von 20°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 100 % gestellt. Nach 24 Stunden werden die infizierten Pflanzen der Klimakammer entnommen und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 98 % gebracht. Nach einer Inkubationszeit von 7 Tagen werden die Pflanzen angefeuchtet, über Nacht in die Klimakammer gestellt und die Krankheit zum Ausbruch gebracht. Anschließend erfolgt die Befallsauswertung. Anzahl und Größe der Infektionsstellen auf den Blättern der inokulierten und behandelten Pflanzen dienen als Maßstab für die Wirksamkeit der geprüften Verbindungen. Der Befallsgrad wird in % befallener Blattfläche, vergleichsweise zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt.

Mit den Verbindungen der Beispiele 1 bis 152 wird eine weitgehende Unterdrückung des Pilzbefalls erreicht (durchschnittlicher Befallsgrad < 20 %). Eine Reihe von Verbindungen der Formel I ergibt bei noch wesentlich niedrigeren Anwendungskonzentrationen eine praktisch vollständige Unterdrückung des Pilzbefalls, wie nachstehend in der Tabelle II das Ergebnis mit den dort angegebenen Verbindungen der Formel I zeigt.

222 830

57

-56-

Tabelle II

	Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	% Plasmopara-Befall bei mg Wirkstoff/Ltr. Spritzebrühe				
		500	250	125	60	30.
5.	1	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
	13	0	0	0	0	0
	86	0	0	0		
	89	0	0	0		
10	71	0	0	0		
	12	0	0	0		
	22	0	0	0		
	36	0	0	0		
	48	0	0	0		
15	11	0	0	0		
	15	0	0	0		
	37	0	0	0		
	16	0	0	0		
	21	0	0	0		
20	24	0	0	0		
	45	0	0	0		
	46	0	0	0		
	4 AD	0	0	0		
	20 AD	0	0	0		
25	19	0	0	0		
	47	0	0	0		
	1 AD	0	0	0		
	38	0	0	0		
	39	0	0	0		
30	91	0	0	0		
	96	0	0	0		
	42	0	0	0		
	51	0	0	0		
	101	0	0	0		
35	102	0	0	0		
	104	0	0	0		
	124	0	0	0		

Forts. Tabelle II

Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	% Plasmopara-Befall bei mg Wirkstoff/Ltr. Spritzebrühe				
	500	250	125	60	30
6	0	0	0		
142	0	0	0		
9	0	0	0		
98	0	0	0		
unbeh., infiz. Pflanzen	100				

Beispiel IIIWirkung gegen Pythium-ultimum an Erbsena) Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wird in einer Sandkultur angezogen und mit Erde vermischt. Die so infizierte Erde wird als Kulturboden in Anzuchttöpfe abgefüllt und mit Erbsensaatgut besät. Nach der Aussaat werden die gemäß den Beispielen 1 bis 152 hergestellten Verbindungen der Formel I als wässrige Suspensionen in einer Wirkstoffkonzentration von jeweils 200 ppm (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche gegossen. Die Töpfe werden anschließend 2-3 Wochen in einem Gewächshaus bei 20-22°C aufgestellt und der Boden gleichmäßig leicht feuchtgehalten. Bei der Auswertung auf Pythium-Befall wird der Auflauf der Erbsenpflänzchen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen, vergleichsweise zu den entsprechenden Kontrollen ermittelt und daraus der Wirkungsgrad der geprüften Verbindungen errechnet.

Mit den Verbindungen der Beispiele 1 bis 152 wird eine weitgehende Reduktion des Pythium-ultimum-Befalls, wobei der Wirkungsgrad durchschnittlich > 80 % beträgt, erzielt.

Eine Reihe von Verbindungen der Formel I bewirkt bei noch wesentlich niedrigeren Wirkstoffkonzentrationen eine praktisch vollständige Unterdrückung des Pilzbefalls, wie nachstehend in der Tabelle III die Ergebnisse mit den dort angegebenen Verbindungen der Formel I zeigen.

Tabelle III

Fungizide Wirkung gegen *Pythium-ultimum* nach Behandlung von beimpftem Kulturboden mit den genannten Verbindungen der Formel I als Wirkstoff in den angegebenen Konzentrationen und anschließender Aussaat von gesundem Erbsensaatgut.

1. Tag: Beimpfung und Behandlung des Bodens mit Wirkstoff, Aussaat;

14. Tag: Auswertung

20	Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	Fungizider Wirkungsgrad in % bei ppm			
		200	100	50	25
	1	100	100	100	100
	86	100	100		
	12	100	100	100	
25	1 AD	100	100	100	
	4 AD	100	100	100	
	20	100	100	100	
	36	100	100		
	48	100	100	100	
30	11	100	100	100	
	15	100	100	100	
	38	100	100		
	39	100	100		
	91	100	100	100	
35	96	100	100		
	10 AD	100	100	100	

Verbindungen gemäß Beispiel Nr.	Fungizider Wirkungsgrad in % bei ppm Wirkstoff im Boden			
	200	100	50	25
10	100	100	100	
98	100	100	100	
102	100	100		
104	100	100	100	
115	100	100		
124	100	100	100	
Vergleichs- mittel A*)	65	40	0	
unbehandelter, beimpfter Boden	0 (= 100 % Auflaufschäden)			
unbehandelter, nicht beimpfter Boden	100 % Auflauf			

*) Vergleichsmittel A: Methyl-2- \bar{N} -(methylthioacetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-amino $\bar{7}$ -propionat (vgl. DE-OS 25 15 091).

Beispiel IV

Präventive Wirkung der Verbindungen der Formel I gegen *Phytophthora capsici* (Bodenapplikation).

Phytophthora capsici wird in Sandkulturen angezogen und mit Versuchserde vermischt. Der so infizierte Boden wird in Anzuchttöpfe abgefüllt und mit Paprika (*Capsicum annuum*) besät. Nach der Aussaat werden die beanspruchten Verbindungen als wäßrige Suspensionen auf die Bodenoberfläche gegossen oder in die Abdeckerde eingearbeitet. Dabei werden Wirkstoffkonzentrationen von 200 bis 50 ppm (bezogen auf das Bodenvolumen) angewandt. Die Töpfe werden anschließend ca. 3 Wochen in ein Gewächshaus bei 22 - 24 °C gestellt und der Kulturboden gleichmäßig feucht ge-

halten. Bei der Auswertung auf *Phytophthora capsici*-
Befall werden der Aufwurf der Paprika-Pflanzen sowie
der Anteil gesunder und kranker Pflanzen im Vergleich
zu den entsprechenden Kontrollen ermittelt und ent-
sprechend der Wirkungsgrad errechnet.

Die Verbindungen der Formel I ergeben im allgemeinen
bei einer Aufwandmenge von 200 ppm eine vollständige
Kontrolle des *Phytophthora capsici*-Befalls. Eine
Reihe von Verbindungen der Formel I führt bei noch
wesentlich geringerer Aufwandmenge zu einer ebenfalls
vollständigen Reduktion des Pilzbefalls, wie nach-
folgend die in der Tabelle IV zusammengefaßten Ver-
suchsergebnisse zeigen.

Tabelle IV

Wirkung gegen *Phytophthora capsici* nach Behandlung von
beimpfter Erde mit fungiziden Verbindungen der Formel I
und Aussaat von gesundem Paprika-Saatgut.

1. Tag: Beimpfung des Bodens und Behandlung mit fungizi-
der Verbindung, Aussaat

Ca. 21. Tag: Auswertung

Verbindung gem. Beispiel Nr.	Wirkungsgrad in % bei ppm Wirkstoff im Boden		
	200 ppm	100 ppm	50 ppm
12	100	100	100
36	100	100	100
11	100	100	100
15	100	100	95
91	100	100	100
96	100	100	100
1	100	100	100
10	100	100	100
1 AD	100	100	100

Verbindung gem. Beispiel Nr.	Wirkungsgrad in % bei ppm Wirkstoff im Boden.		
	200 ppm	100 ppm	50 ppm
20	100	100	100
20 AD	100	100	100
98	100	100	100
104	100	100	100
124	100	100	100
Kontrolle:	0 (= 100 % Auflaufschäden)		
unbehandelte, beimpfte Erde			
unbehandelte, nicht beimpfte Erde	100 % Auflauf		

5

10

15

2 2 2 8 3 0

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

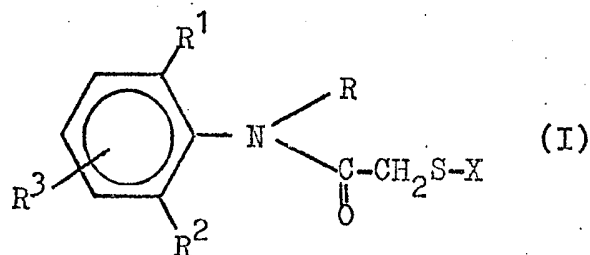
57 743 12

63

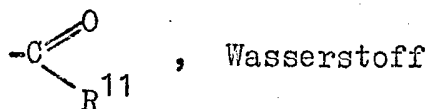
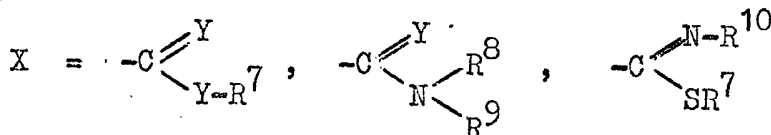
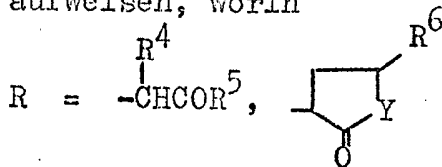
- 62 -

Erfindungsanspruch

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen Gehalt von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-% an einer Verbindung der Formel I



aufweisen, worin



R^1 = (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₃-C₄)-Alkenyl

R^2 = Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Halogen

R^3, R^4, R^6 = Wasserstoff, Methyl

R^5 = Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkoxy, Amino, (C₁-C₂)-Alkylamino, Di-(C₁-C₂)-alkylamino

Y = Sauerstoff oder Schwefel

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

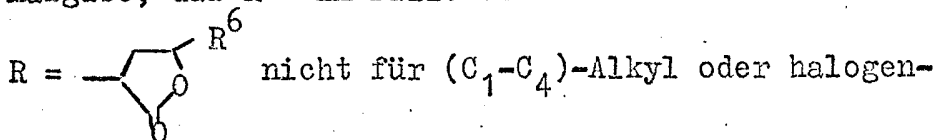
222 830

64

57 743 12

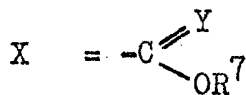
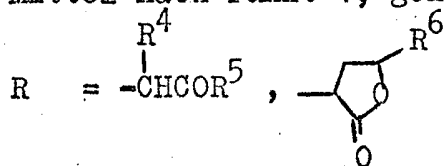
- 63 -

- R^7 = (C_1-C_6) -Alkyl, welches durch (C_1-C_2) -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_4) -Alkenyl, (C_3-C_4) -Alkinyl
- R^8 = Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl
- R^9 = (C_1-C_4) -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Halogen, (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist, (C_3-C_4) -Alkenyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, mit der Maßgabe, daß für $Y=S$ nicht beide Reste R^8 und R^9 (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten
- R^{10} = $-CN$, (C_1-C_4) -Alkyl, welches gegebenenfalls durch Halogen oder (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist, Allyl, Furfuryl
- R^{11} = Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein bis drei Halogenatome, (C_1-C_2) -Alkoxy oder (C_1-C_2) -Alkylthio substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, mit der Maßgabe, daß R^{11} im Falle von



substituiertes (C_1-C_4) -Alkyl steht, bedeutet.

2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in Formel I



- R^1 = (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen
- R^2 = H, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen
- R^3, R^4, R^6 = Wasserstoff, Methyl
- R^7 = (C_1-C_6) -Alkyl, welches durch (C_1-C_4) -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_4) -Alkenyl, (C_3-C_4) -Alkinyl

2 2 2 8 3 0

21. 11. 1980

AP C 07 C / 222 830

57 743 12

65

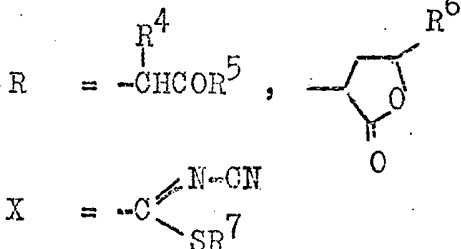
- 64 -

R^5 = Hydroxy, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_3) -Alkylthio,
Amino, (C_1-C_2) -Alkylamino, Di- (C_1-C_2) -alkylamino,
 (C_1-C_2) -Alkoxyäthoxy,

Y = O, S

bedeutet.

3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in Formel I



bedeutet und

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die Bedeutungen wie in Punkt 1 haben.

4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Schädlingsbekämpfung im Pflanzenschutz einsetzt.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, gekennzeichnet dadurch, daß man die von ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate mit einer fungizid wirksamen Menge von Wirkstoffen der Formel I gemäß den Punkten 1 bis 3 in Kontakt bringt.