



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 485 A5

4(51) A 01 N 43/90
 A 01 N 43/52
 A 01 N 37/18
 A 01 N 41/10
 A 01 N 57/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

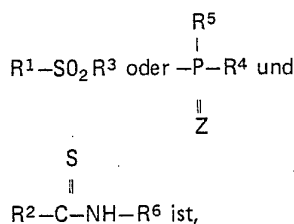
(21)	AP A 01 N / 293 504 5	(22)	07.08.86	(44)	18.11.87
(31)	85/19920	(32)	08.08.85	(33)	GB

(71) siehe (73)
 (72) Baillie, Alister C.; Buss, Antony D.; Parsons, John, H.; Russel, Philip E., GB
 (73) FBC Limited, Cambridge CB2 5HU, GB

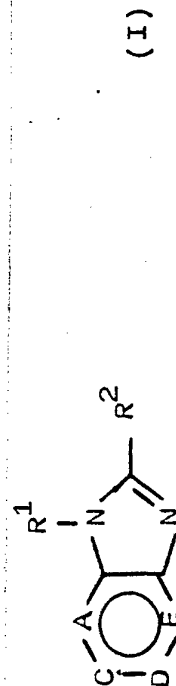
(54) Fungizide Zusammensetzung

(55) Starke fungizide Wirkung, Anwendung in der Landwirtschaft gegen Braunfäule der Tomate und falschen Rebenmehltau.

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Zusammensetzungen für die Anwendung in der Landwirtschaft.
 Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen fungiziden Mitteln Verbindungen der Formel I angewandt, worin beispielsweise bedeuten: A, C, D und E -CX = -N=, worin X ist: Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Acyl, Aryl, Halogen, Nitro, Cyano u. a.:



worin R⁶ Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl u. a. ist; R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und die für R⁶ angegebenen Bedeutungen haben können oder wahlweise substituiertes Amino u. a. sein können; und Z Sauerstoff oder Schwefel ist. Formel (I)

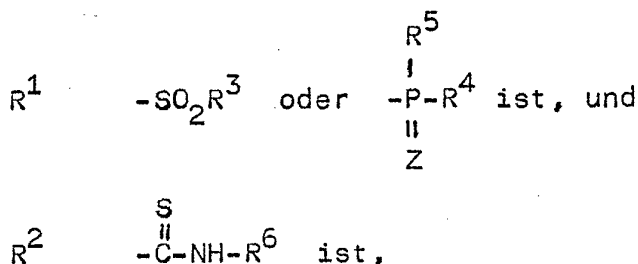


Patentansprüche:

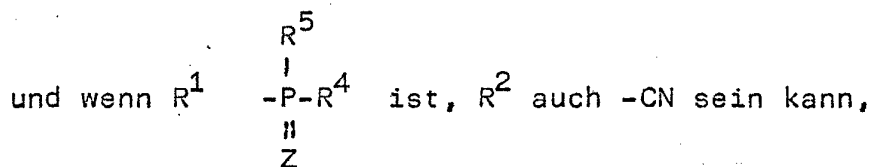
1. Fungizide Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch** eine Verbindung nach Formel I



in der A, C, D und E -CX= oder -N= sind, worin X ist: Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Acyl, Aryl, Halogen, Nitro, Cyano, Isocyanato, Thiocyanato, Isothiocyanato, wahlweise substituiertes Amino, wahlweise substituiertes Sulfamoyl, Alkyl-SO_n, Aryl-SO_n, worin 0, 1 oder 2 ist, oder Aryloxy;



worin R⁶ Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl, Aryl oder Cycloalkyl ist; R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und die für R⁶ angegebenen Bedeutungen haben können oder wahlweise ersetzt Amino sein können, oder R³ und R⁴ und R⁷ Z sein können, worin R⁷ wahlweise substituiertes Alkyl oder Aryl ist; und Z Sauerstoff oder Schwefel ist:



und die Verbindung mit einem landwirtschaftlich annehmbaren Lösungsmittel oder Trägermittel gemischt ist.

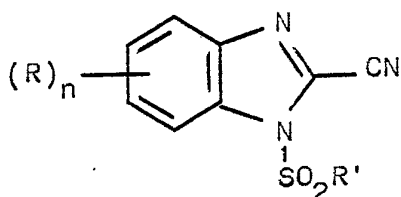
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I mindestens 3 der A, C, D und E-Gruppen -C= sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I alle A, C, D und E-Gruppen -CX= sind.
4. Zusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I jedes X gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Halogen, Nitro oder Aryloxy ist; R⁶ Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl oder Acyl ist und R³ Dialkylamino ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizide Zusammensetzungen für die Anwendung in der Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Patentanmeldung GB 2114567 werden Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit beschrieben, die die Formel



haben, wobei R verschiedene Gruppen wie Halogen oder Alkyl darstellen kann, n 0 bis 3 ist und R' ein unter anderem substituiertes Amino ist.

Ziel der Erfindung

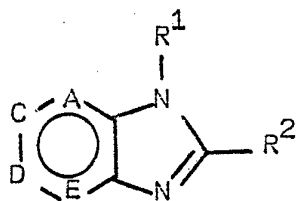
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen Zusammensetzungen mit stärkerer fungizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in fungiziden Mitteln geeignet sind.

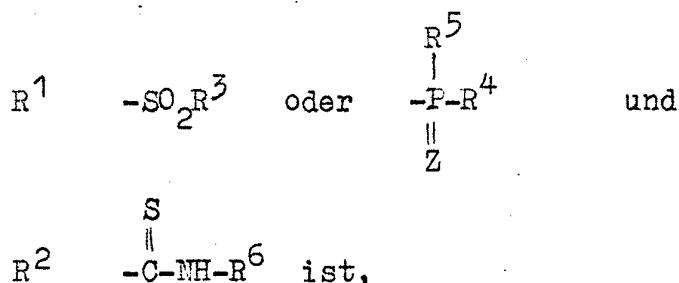
Es wurde gefunden, daß Verbindungen mit ähnlicher Struktur, in denen die Cyanogruppe und/oder Sulfonylgruppe durch andere Gruppen ersetzt sind, besonders wertvolle Eigenschaften haben.

Erfindungsgemäß wird als Wirkstoff in den neuartigen fungiziden Zusammensetzungen eine Verbindung der Formel I

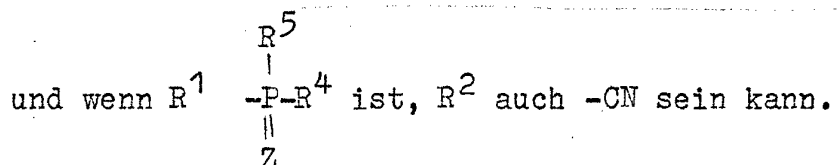


(I)

angewandt, wobei A, C, D und E -CX= oder -N= sind, worin X ist: Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Acyl, Aryl, Halogen, Nitro, Cyano, Isocyanato, Thiocyanato, Isothiocyanato, wahlweise substituiertes Amino, wahlweise substituiertes Sulfamoyl, Alkyl-SO_n, Aryl-SO_n, worin n 0, 1 oder 2 ist, oder Aryloxy;



wobei R⁶ Wasserstoff ist, wahlweise substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy-carbonyl, Acyl, Aryl oder Cycloalkyl; R³, R⁴ und R⁵ können gleich oder verschieden sein und die für R⁶ angegebenen Bedeutungen haben können oder wahlweise substituiertes Amino sein können oder R³ und R⁴ auch R⁷ Z sein können, worin R⁷ wahlweise substituiertes Alkyl oder Aryl ist; und Z Sauerstoff oder Schwefel ist;



Alkyl- oder Alkoxygruppen bestehen vorzugsweise aus 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Alkenyl- und Alkynylgruppen haben in der Regel 3 bis 4 Kohlenstoffatome. Sind Substituenten an einer Alkylgruppe vorhanden, so schließen sie Halogen, Alkoxy (z. B. aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Aryl ein. Arylgruppen sind gewöhnlich Phenyl, wahlweise substituiert beispielsweise durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Nitro. Der Begriff Aryl kann Heteroarylgruppen wie Thienyl, Furyl oder Pyridyl einschließen. Der Begriff Acyl kann Reste sowohl von Carbon- als auch von Sulfonsäure einschließen. Acylgruppen sind vorzugsweise Alkanoyl, Benzoyl, Alkylsulfonyl oder Benzensulfonyl, in denen die Alkylgruppen z. B. 1 bis 4 Kohlenstoffatome haben und Alkyl und Phenyl wie oben beschrieben substituiert sein können. Aminogruppen werden gewöhnlich durch eine oder zwei Alkylgruppen substituiert oder zwei Substituenten können einen Ring bilden, z. B. zur Bildung eines Morpholino- oder Piperidinringes. Sulfamoylgruppen können gleichermaßen an Aminogruppen substituiert sein. Cycloalkylgruppen haben in der Regel 3 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Mindestens 3 und vorzugsweise alle der A, C, D und E-Gruppen sind -CX=. Jedes X kann gleich oder verschieden sein. Wenn eine der Gruppen =N- ist, so ist es im allgemeinen A oder E.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen ist die, in der X Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Halogen, Nitro und Aryloxy ist; R^6 Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl oder Acyl ist und R^3 Dialkylamino, insbesondere Dimethylamino ist. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Fungizide wirksam, insbesondere gegen Pilzkrankheiten an Pflanzen, z. B. Mehltau, insbesondere Falscher Rebenmehltau (*Plasmopora viticola*). Sie sind auch wirksam gegen Getreidemehltau, z. B. Mehltau der Gerste (*Erysiphe graminis*) sowie andere Krankheiten wie z. B. die Brusone-Krankheit (*Pyricularia oryzae*), Braunrost des Weizens (*Puccinia recondita*) und Braunfäule der Tomate und Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel (*Phytophthora infestans*). Sie können auch bei anderen Krankheiten wie *Fusarium* spp. und *Pythium ultimum* wirksam werden.

Die Erfindung sieht damit eine Methode der Pilzbekämpfung an Stellen vor, die befallen sind oder bei denen ein Befall zu erwarten ist, wobei eine Verbindung nach Formel I auf die Stelle aufgebracht wird.

Die Erfindung sieht außerdem eine Zusammensetzung für die Landwirtschaft vor, die eine Verbindung nach Formel I in Mischung mit einem landwirtschaftlich annehmbaren Verdünnungsmittel oder Trägermittel enthält.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann mehr als eine Verbindung der Erfindung enthalten.

Außerdem kann die Zusammensetzung ein oder mehrere zusätzliche aktive Bestandteile enthalten, z. B. Verbindungen mit bekannten pflanzenwuchsregulierenden, herbiziden, fungiziden, insektiziden oder akariziden Eigenschaften. Nach einer anderen Möglichkeit können die erfindungsgemäßen Verbindungen nacheinander mit anderen aktiven Bestandteilen verwendet werden.

Das Verdünnungs- oder Lösungsmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann ein fester oder ein flüssiger Stoff wahlweise in Verbindung mit einem oberflächenaktiven Agens, z. B. einem Dispergier-, Emulgier- oder Netzmittel sein.

Geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen anionische Verbindungen wie Carboxylat, z. B. ein Metallocarboxylat einer langkettigen Fettsäure; ein N-Acylsarcosinat; Mono- oder Diester der Phosphorsäure mit Fettalkoholethoxylaten oder Salzen dieser Ester; Fettalkoholsulfate wie Natriumdodecylsulfat, Natriumoctadecylsulfat oder Natriumcetylsulfat; ethoxylierte Fettalkoholsulfate; ethoxylierte Alkylphenolsulfate; Ligninsulfonate; Erdölsulfonate; Alkyl-Aryl-Sulfonate wie Alkylbenzensulfonate oder niedere Alkyl-naphthalensulfonate, z. B. Butyl-naphthalensulfonat; Salze von sulfonierten Naphthalenformaldehydkondensaten; Salze von sulfonierten Phenolformaldehydkondensaten; oder kompliziertere Sulfonate wie Amidsulfonate, z. B. das sulfonierte Kondensationsprodukt von Oleinsäure und N-Methyltaurin oder der Dialkylsulfosuccinate, z. B. das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat. Nichtionogene Agenzien umfassen Kondensationsprodukte von Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettsäureamiden oder von mit Fettalkyl- oder Fettalkenyl substituierten Phenolen mit Ethylenoxid, Fettestern von mehrwertigen Alkoholethern, z. B. Sorbitanfettsäureestern, Kondensationsprodukte dieser Ester mit Ethylenoxid, z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureestern, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, Acetylen-glycole wie 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol oder ethoxylierte Acetylen-glycole.

Beispiele eines kationischen oberflächenaktiven Mittels umfassen z. B. ein aliphatisches Mono-, Di- oder Polyamin, z. B. ein Acetat, Naphthenat oder Oleat; ein sauerstoffhaltiges Amin wie ein Aminoxid oder Polyoxyethylenalkylamin; ein durch die Kondensation einer Carbonsäure mit einem Di- oder Polyamin hergestelltes Amin mit Amidbindung; oder ein quaternäres Ammoniumsalz.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jede im Fachgebiet bekannte Form der Formulierung von Agrochemikalien annehmen, z. B. als Lösung, als Dispersion, als wäßrige Emulsion, als Stäubemittel, als Saatzdünger, als Vergasungsmittel, als Rauch, als dispergierbares Pulver, als emulgierbares Konzentrat oder Granulat. Außerdem kann es in einer geeigneten Form für die direkte Anwendung oder als ein Konzentrat oder eine Primärzusammensetzung, die vor der Anwendung eine Verdünnung in einer entsprechenden Menge Wasser oder einem anderen Verdünnungsmittel erfordert, vorliegen.

Ein emulgierbares Konzentrat enthält eine erfindungsgemäße Verbindung, die in einem in Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst wurde, welches mit Wasser unter Vorhandensein eines Emulgierungsmittels in eine Emulsion umgewandelt wird.

Ein Stäubemittel enthält eine erfindungsgemäße Verbindung, die mit einem festen pulverförmigen Streckmittel, z. B. Kaolin, innig gemischt und vermahlen ist.

Ein Granulat enthält eine erfindungsgemäße Verbindung zusammen mit Streckmitteln, in denen in Stäubemitteln ähnlich sind, nur daß das Gemisch mittels bekannter Verfahren granuliert ist. Nach einer anderen Möglichkeit enthält es den aktiven Bestandteil absorbiert oder absorbiert in einem vorgranulierten Verdünnungsmittel, z. B. Fullererde, Attapulgit oder Kalksteinschrot.

Spritzpulver, Granulat oder Körner enthalten den aktiven Bestandteil in der Regel in Mischung mit einer geeigneten oberflächenaktiven Substanz und einem inerten Pulverstreckmittel wie Kaolin.

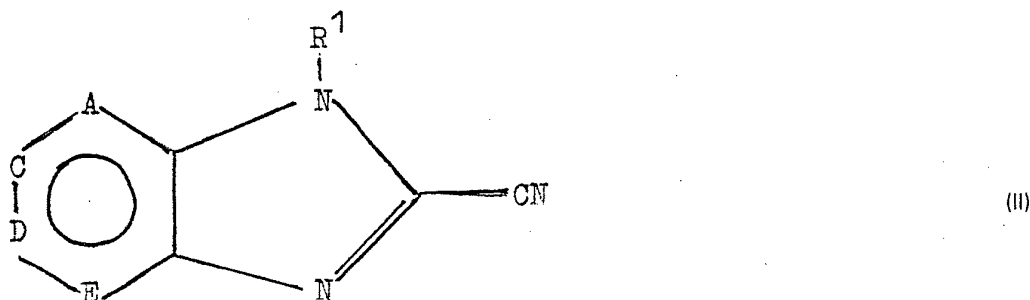
Ein anderes geeignetes Konzentrat ist ein fließfähiges Suspensionskonzentrat, das durch Vermahlen der Verbindung mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, einem Netzmittel und einem Suspendiermittel gewonnen wird.

Die Konzentration des aktiven Bestandteils in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt bei Anwendung auf Pflanzen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 3,0 Ma.-%, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 1,0 Ma.-%. In einer Primärzusammensetzung kann der Anteil des aktiven Bestandteils stark variieren und kann z. B. zwischen 5 und 95 Ma.-% der Zusammensetzung betragen.

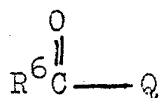
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verbindung im allgemeinen für Saatgut, Pflanzen oder ihren Lebensraum angewandt. Somit kann die Verbindung direkt vor, während oder nach dem Drillen in den Boden gebracht werden, so daß durch das Vorhandensein der aktiven Verbindung im Boden das Wachstum der Pilze, die die Samen angreifen könnten, bekämpft werden kann. Wenn der Boden direkt behandelt wird, kann die aktive Verbindung in jeder beliebigen Form ausgebracht werden, die eine intensive Mischung mit dem Boden gestattet, wie Spritzen, Flächenbehandlung mit einer festen Form von Granulat oder Ausbringung der aktiven Verbindung gleichzeitig mit dem Drillen, indem sie zusammen mit dem Saatgut in eine Reihe gelangt. Die geeignete Menge bei der Anwendung liegt bei 0,05 bis 20 kg je Hektar, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 kg je Hektar.

Nach einer anderen Möglichkeit kann die aktive Verbindung direkt auf die Pflanze aufgebracht werden, z. B. durch Spritzen oder Bestäuben entweder zu der Zeit, wenn der Pilz an der Pflanze in Erscheinung zu treten beginnt oder vor Auftauchen des Pilzes als Schutzmaßnahme. In beiden Fällen besteht die bevorzugte Anwendung im Bespritzen der Blätter. Im allgemeinen ist es wichtig, den Pilzbefall im frühen Wachstumsstadium der Pflanze gut unter Kontrolle zu bekommen, da dies der Zeitraum ist, zu dem die Pflanze am ernsthaftesten geschädigt werden kann. Das Spritz- oder Stäubemittel kann günstigerweise ein Vorauf- oder Nachaufsprinzip enthalten, wenn dies für notwendig erachtet wird. Manchmal ist es möglich, die Wurzeln der Pflanzen vor oder während des Pflanzens zu behandeln, z. B. indem man die Wurzeln in eine geeignete flüssige oder feste Zusammensetzung taucht. Wenn die aktive Verbindung direkt auf die Pflanzen aufgebracht wird, liegt die geeignete Anwendungsmenge bei 0,01 bis 10 kg je Hektar, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg je Hektar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dadurch gewonnen werden, daß eine Verbindung nach Formel II

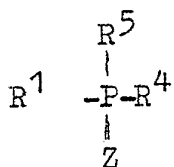


mit Hydrosulfid umgesetzt wird, um eine Verbindung zu erhalten, in der R⁶ Wasserstoff ist und diese, wenn erforderlich, danach mit einer Verbindung der Formel



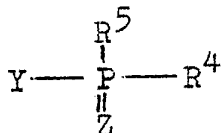
behandelt wird, in der Q Wasserstoff, eine Restgruppe, wie Halogen ist, oder eine Bindung darstellt, die eine Carbonylgruppe bildet.

Verbindungen nach Formel I, worin R² -CN ist und



ist, können hergestellt werden, indem die Verbindung nach Formel II, worin R¹ Wasserstoff ist, mit

einer Verbindung der Formel



behandelt wird, worin Y eine Restgruppe wie Halogen ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Die Struktur der rein dargestellten neuartigen Verbindungen wurde durch Elementar- und/oder andere geeignete Analysen bestätigt. Temperaturen sind in °C angegeben.

Beispiel 1

Hydrosulfid wurde durch eine gerührte Suspension von 5,6-Dichlor-1-(dimethylsulfamoyl)benzimidazol-2-carbonitril (8,0 g) und Triethylamin (2,5 g) in Ethanol (200 ml) hindurchgeperlt. Nach 1 Stunde wurde die tiefrote Lösung verdampft und der Rückstand aus Toluol auskristallisiert.

5,6-Dichlor-1-(dimethylsulfamoyl)benzimidazol-2-carbothioamid, Schmelzpunkt 185 bis 186°C wurde gewonnen. (Verbindung 1)

Beispiel 2

Eine Suspension des Produktes von Beispiel 1 (2,00 g) wurde in einer Lösung von wasserfreiem Chloral (5,32 g) in Dichlormethan (40 ml) 3 Tage lang gerührt und am Rückfluß gekocht. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und gründlich mit Dichlormethan gewaschen, und es wurde 5,6-Dichlor-1-(dimethylsulfamoyl)-N-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-benzimidazol-2-carbothioamid gewonnen, Schmelzpunkt 158 bis 160°C. (Verbindung 2)

Beispiel 3

Eine Lösung des Produktes aus Beispiel 1 (3,20 g) und 2-Chlorphenylsulfonylisocyanat (2,25 g) in Ethylacetat (60 ml) wurde 4 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefällte gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und an der Luft getrocknet, um 5,6-Dichlor-1-(dimethylsulfamoyl)-N-(2-chlorphenylsulfonylcarbamoyl)-benzimidazol-2-carbothioamid zu ergeben, Schmelzpunkt 131 bis 132°C. (Verbindung 3)

Beispiel 4

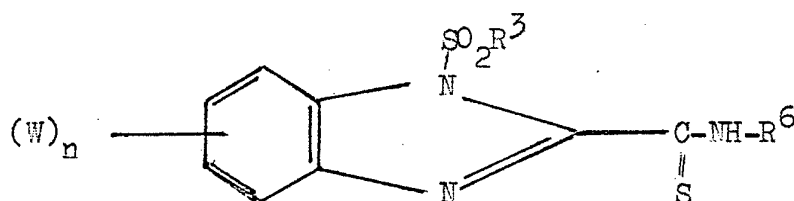
Einer gerührten Lösung des Produktes von Beispiel 1 (3,53 g) und Pyridin (1,74 g) in Aceton (25 ml) wurde bei 0–5°C (Eisbad) tröpfchenweise Acetylchlorid (1,57 g) zugegeben. Ein Feststoff begann sich abzutrennen und die sich ergebende Mischung wurde 20 Minuten lang gerührt und am Rückfluß gekocht und anschließend vakuumverdampft. Der Rückstand wurde zwischen Dichlormethan und Wasser geteilt und die organische Schicht wurde getrennt, getrocknet und eingedampft. Das Hauptprodukt wurde mittels Verdampfungschromatographie unter Verwendung von 5%igem Methanol in Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt und dann aus Toluol/Cyclohexan (1:1) zu 5,6-Dichlor-1-(dimethylsulfamoyl)-N-acetylbenzimidazol-2-carbothioamid auskristallisiert, Schmelzpunkt 172–173°C. (Verbindung 4)

Beispiel 5

Eine Lösung des Produktes aus Beispiel 1 (1,0 g) und wäßriges Formaldehyd (10 ml) in Dioxan (40 ml), das Triethylamin enthielt (1 Tropfen), wurde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit kaltem Wasser (100 ml) verdünnt und mit Ether (150 ml) extrahiert. Der Etherextrakt wurde viermal mit Wasser gewaschen (100 ml), anschließend getrocknet und zu 5,6-Dichlor-1-(Dimethylsulfamoyl)-N-(hydroxymethyl)benzimidazol-2-carbothioamid eingedampft. Schmelzpunkt 140–142°C. (Verbindung 5)

Beispiel 6

In gleicher Weise wie in einem der vorangegangenen Beispiele beschrieben, wurden folgende Verbindungen gewonnen.



Verbindung	R ³	R ⁶	(W) _n	Schmelzpunkt (°C)
6	NMe ₂	H	5Br.4.6Cl ₂	203
7	NMe ₂	H	5/6Cl	172–5
8	NMe ₂	H	4.5.6Cl ₃	204
9	NMe ₂	H	5/6NO ₂	159–63
10	NMe ₂	H	5 Cl.7-aza*/6 Cl.4-aza	300
11	NMe ₂	H	5/6(2Cl.4CF ₃ -PhO)	115–45
12	NMe ₂	H	5/6CF ₃	158–64
13	Pr ⁱ	H	5.6Cl ₂	193–4
14	NMe ₂	COPr ⁿ	5.6Cl ₂	173–5
15	NMe ₂	COEt	5.6Cl ₂	152–4
16	NMe ₂	COPh	5.6Cl ₂	166–8
17	NMe ₂	COC ₅ H ₁₁ ⁿ	5.6Cl ₂	165–9
18	NMe ₂	COMe	5/6NO ₂	140–50
19	NMe ₂	COC ₇ H ₁₅ ⁿ	5.6Cl ₂	120–4
20	NMe ₂	COPr ⁱ	5.6Cl ₂	170–2
21	NMe ₂	COBu ^t	5.6Cl ₂	173–6
22	NMe ₂	CH(OH)CCl ₃	5/6NO ₂	75–100
23	NMe ₂	COcyclohexyl	5.6Cl ₂	162–5
24	NMe ₂	CONHCOPh	5.6Cl ₂	183–5
25	NMe ₂	COMe	5/6Cl	156–8

Bemerkungen

*) 7-aza bedeutet, daß das CH im Ring durch N ersetzt ist. In der mit (W)_n bezeichneten Spalte bedeuten 5/, daß die Verbindung als ein Gemisch aus 5- und 6-substituierten Isomeren besteht; gleichermaßen ist Verbindung 10 ein Gemisch aus den beiden angegebenen Isomeren.

Die Ausgangsstoffe für die Verbindungen 6 und 8 sind neuartige Verbindungen, die in bekannter Weise durch eine Reaktion des 5,6,7-Trihalogen-benzimidazol-2-carbonitril mit Dimethylsulfamoylchlorid hergestellt und dann ohne Reinigung verwendet wurden.

Beispiel 7

Natriumhydrid (80% in Öl; 0,39 g) wurde portionsweise zu einer gerührten Lösung 5,6-Dichlor-benzimidazol-2-carbonitril (2,74 g) in trockenem 1,2-Dimethoxyethan (40 ml) mit Eisbadkühlung gegeben. Nachdem sich das Aufbrausen gelegt hatte, wurde zu der entstandenen klaren Lösung Tetramethylphosphordiamidchlorid (2,20 g) gegeben und das Gemisch 6 Stunden lang unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit gerührt und am Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde bis zur Trockne im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan (75 ml) wieder gelöst und die Lösung abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Cyclohexan zu 5,6-Dichlor-1-[bis(dimethylaminophosphinyl)]benzimidazol-2-carbonitril, Schmelzpunkt 121–123°C auskristallisiert. (Verbindung 26).

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mit Hydrogensulfid behandelt und es wurde 5,6-Dichlor-1-[bis(dimethylaminophosphinyl)]benzimidazol-2-carbothioamid, Schmelzpunkt 146–147°C gewonnen. (Verbindung 27).

Beispiel 8

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen wurde eine Wirksamkeit gegenüber folgendem festgestellt:

Phytophthora infestans: Braunfäule der Tomate (PI)

Plasmopara viticola: Falscher Rebenmehltau (PV)

Die Verbindungen werden in wäßrigem Aceton mit dem Netzmittel Tween 20 formuliert und ergeben eine Konzentration von 500 ppm Verbindung/125 ppm Netzmittel/20 000 ppm Aceton. Die Pflanzen werden dann mit den verdünnten Suspensionen behandelt, 24 Stunden nach der Behandlung mit der Testverbindung durch Besprühen mit Pilzsporensuspensionen geimpft und in einer feuchten Umgebung inkubiert: > 98% relative Feuchte, wie in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Umweltbedingungen während der Inkubation

Krankheitserreger	Inkubationszeit (Tage)	Temperatur		Lichtbedingungen	Dauer der hohen Feuchtigkeit/Tage
		Tag	Nacht		
P. infestans	4	14	10	17 h Licht/7 h Dunkelheit pro Tag	1
P. viticola	11	18	14	16 h Licht/8 h Dunkelheit pro Tag	11

Nach der entsprechenden Inkubationszeit wird der Infektionsgrad der Blattoberfläche visuell eingeschätzt.

Verbindungen gelten als wirksam, wenn sie bei einer Konzentration von 500 ppm (M/V) oder geringer mehr als 50% Schutz gegen die Krankheit bieten. Alle Verbindungen 1–27 waren gegen diese beiden Krankheitserreger wirksam.

In einem ähnlichen Test wurde die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen **Phytophthora infestans** mit 5,6-Dichlor-benzimidazol-2-carbonitril (Verbindung 14 in GB 2114567) verglichen. Bei jeder Dosis wurden fünf Wiederholungen durchgeführt. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Verbindung Nr.	Menge (ppm)	% Schutz	
		2,5	1,25
1		97	88
2		98	99
5		99	96
3		96	99
8		100	100
12		100	98
Vergleichsverbindung		97	77

Beispiel 6

Dieses Beispiel veranschaulicht ein typisches Konzentrat, das aus den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden kann.

Spritzpulver	
Erfindungsgemäße Verbindung	25 Masse/Ma.-%
Natriumlignosulfonat	5 Masse/Ma.-%
Kaolin	70 Masse/Ma.-%