

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 145989

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	145 989	(44)	21.01.81	3(51)	A 01 N 43/08
(21)	AP A 01 N / 215 492	(22)	12.09.79		
(31)	P 28 41 824.8	(32)	22.09.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Puttner, Reinhold, Dr. Dipl.-Chem.; Bühmann, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Baumert, Dietrich, Dr. Dipl.-Biol.; Pieroh, Ernst A., Dipl.-Gartenbau-Insp., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West)

(73) Schering AG, Berlin (West), WB, und Bergkamen, DE

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

(54) Fungizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft ein fungizides Mittel zur Bekämpfung phytopathogener Pilze im Gartenbau und in der Landwirtschaft. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Mitteln mit verbesserter fungizider Wirkung gegen Blatt- und Bodenpilze. Erfindungsgemäß sind die neuen Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen. In der Formel bedeuten beispielsweise: R₁ Wasserstoff oder C₁-4-Alkyl; R₂ einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein kann; R₃ C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-Alkyl u.a. oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Phenyl- oder Benzylrest, eine Amidino- oder Dimethylthiocarbamoyl-Gruppe u.a.; X Sauerstoff, Schwefel, Sulfinyl u.a. - Formel I -

Fungizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein fungizides Mittel zur Bekämpfung phytopathogener Pilze enthaltend neue Essigsäureanilide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mittel zur Bekämpfung phytopathogener Pilze sind bereits bekannt. Praxisbekannte Mittel dieser Art sind z. B. Tetramethylthiuramidisulfid (DE-PS 642 532) und Manganäthylenbisdithiocarbamat (US-PS 2 504 404).

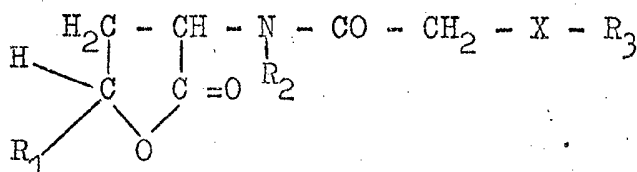
Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit verbesserter fungizider Wirkung, insbesondere mit guter Wirkung gegen Blatt- und Bodenpilze.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



I

enthält, in der

- R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
R₂ einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Cyan substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
R₃ C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, Halogen-C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethyl, Nitro oder Amino substituiertes Phenyl oder Benzyl, die Amidino- oder Dimethylthiocarbamoyl-Gruppe und
X Sauerstoff, Schwefel, die Sulfinyl- oder Sulfonylgruppe bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind überraschenderweise den bekannten Mitteln der oben genannten Art in der Wirkung gegen phytopathogene Pilze überlegen und besitzen außerdem eine gute Pflanzenverträglichkeit und eine ausreichende Wirkungsdauer. Sie wirken in den praktisch in Frage kommenden Aufwandmengen nicht phytotoxisch, so daß bei ihrer Verwendung negative Beeinflussungen des Pflanzenwuchses ausgeschlossen sind. Dank dieser vorteilhaften Eigenschaften können diese Verbindungen daher in der Landwirtschaft oder im Gartenbau zur Boden- und Erdenbehandlung oder zur Blatt-application zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen eine Vielzahl von Schadpilzen aus, wie z. B. Pythium, Phytophthora, Plasmopara, Piricularia, Botrytis und andere.

Im Gegensatz zu den nur vorbeugend wirksamen Mitteln, wie z. B. Manganäthylenbisdithiocarbamat, besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen den außerordentlichen Vorteil einer kurativen und systemischen Wirkung und erlauben damit auch die Bekämpfung von bereits in die Pflanzen eingedrungenen Pilzen.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine sehr gute Wirkung insbesondere diejenigen aus, bei denen in der oben angegebenen Formel I

- R₁ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
R₂ Phenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Methoxyphenyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Dichlorphenyl, Trifluormethylphenyl, Methylthiophenyl oder Cyanphenyl,
R₃ Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Allyl, Propenyl, Propinyl, Methoxyäthyl, Benzyl, Chlorbenzyl, Methylbenzyl, Methoxybenzyl, Phenyl, Chlorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl, Acetyl, Chloracetyl und
X Sauerstoff, Schwefel, die Sulfinyl- oder die Sulfonylgruppe bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gewünschtenfalls können andere Fungizide, Nematizide, Insektizide oder sonstige Schädlingsbekämpfungsmittel - je nach dem gewünschten Zweck- zugesetzt werden.

Zweckmäßig werden die Wirkstoffe in Form von Zubereitungen, wie z. B. Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw. Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewendet.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind Wasser, Mineralöle, oder andere organische Lösungsmittel, wie z. B. Xylol, Chlorbenzol, Cyclohexanol, Dioxan, Acetonitril, Essigester, Dimethylformamid, Isophoron und Dimethylsulfoxyd.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Kalk, Kaolin, Kreide, Talkum, Attaclay und andere Tone sowie natürliche oder synthetische Kieselsäure.

An oberflächenaktiven Stoffen sind z. B. zu nennen: Salze der Ligninsulfonsäuren, Salze von alkylierten Benzolsulfonsäuren, sulfonierte Säureamide und deren Salze, polyäthoxylierte Amine und Alkohole.

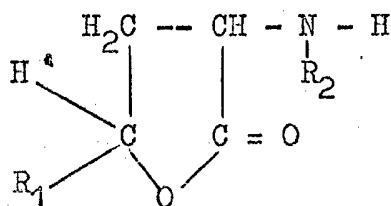
Sofern die Wirkstoffe zur Saatgutbeizung Verwendung finden sollen, können auch Farbstoffe zugemischt werden, um dem gebeizten Saatgut eine deutlich sichtbare Färbung zu geben.

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) im Mittel kann in weiten Grenzen variieren, wobei die genaue Konzentration des für die Mittel verwendeten Wirkstoffs hauptsächlich von der Menge abhängt, in welcher die Mittel verwendet werden sollen. Beispielsweise enthalten die Mittel zwischen etwa 1 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichtsprozent Wirkstoff und etwa 99 bis 20 Gewichtspro-

zente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprocente oberflächenaktive Stoffe.

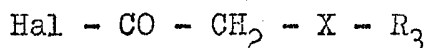
Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, z. B. durch Verspritzen, Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Vergasen, Verräuchern, Verstreuen, Gießen oder Beizen.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich z. B. herstellen, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel



II

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel



III

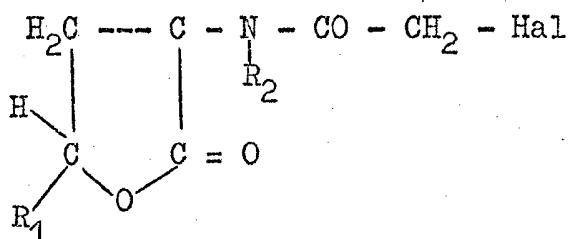
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors gelöst in einem organischen Lösungsmittel zur Reaktion bringt und die Verfahrensprodukte in an sich bekannter Weise isoliert, wobei R_1 , R_2 , R_3 und X die oben angeführte Bedeutung haben und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, darstellt.

Im Falle, daß X Schwefel bedeutet, kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung auch erfolgen, indem die Verbindungen der allgemeinen Formel II zunächst mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel

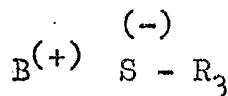


IV

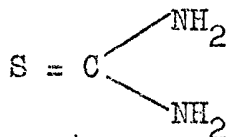
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, zu Verbindungen der allgemeinen Formel



umgesetzt werden, die man dann mit Verbindungen der allgemeinen Formel



oder mit Thioharnstoff der Formel



in einem inerten organischen Lösungsmittel unter Stickstoff zu den gewünschten Verfahrensprodukten umgesetzt, wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angeführte Bedeutung haben, B ein Alkalimetallatom, vorzugsweise Natrium, und Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, darstellen.

Als Säureakzeptoren können gegebenenfalls Verwendung finden z. B. organische Basen, wie Pyridin, Triäthylamin oder N,N-Dimethylanilin, oder anorganische Basen, wie Hydroxide, Oxide und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen.

Als Lösungsmittel können eingesetzt werden organische Lösungsmittel, wie z. B. Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol, Essigester, Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Die Reaktionen werden zweckmäßigerweise bei Temperaturen zwischen -15°C und 150°C durchgeführt.

Im Falle, daß X die Sulfinyl- oder Sulfonylgruppe darstellt, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I mit X in der Bedeutung Schwefel mit Oxidationsmitteln, wie organische Persäuren, z. B. 3-Chlorperbenzoesäure, in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Methylchlorid oder Chloroform, oder mit anorganischen Reagentien, wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Kaliumpermanganat, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C in Essigsäure umgesetzt. Zur Darstellung der Sulfinylverbindungen werden etwa 2 Oxidationsäquivalente und im Falle der Sulfonylverbindungen etwa 4 Oxidationsäquivalente benötigt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$

Eine Mischung aus 9,75 g (0,047 Mol) 3-(2,6-Dimethylanilino)-perhydrofuranon-2, 6,50 g (0,06 Mol) Methoxyacetylchlorid,

250 ml Toluol und 2 ml Dimethylformamid wird 3 Stunden bei 25 °C und anschließend eine Stunde bei Siedetemperatur gerührt. Man engt darauf im Vakuum zur Trockne ein und digeriert den festen Rückstand mit Diisopropyläther. Nach dem Absaugen der Kristalle wird im Vakuum bei 25 °C getrocknet.
Ausbeute: 11,5 g = 88 % der Theorie
Fp.: 130 - 131 °C

Beispiel 2

Acetoxyessigsäure- α ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid

10,26 g (0,05 Mol) 3-(2,6-Dimethylanilino)-perhydrofuranon-2 in 200 ml Toluol gelöst werden mit 6,85 g (0,05 Mol) Acetoxyessigsäurechlorid versetzt und eine Stunde zum Sieden erwärmt. Die Reaktionslösung wird anschließend im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das hinterbleibende Öl wird durch Anreiben mit Äther kristallisiert. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mehrmals mit wenig Äther und trocknet die Substanz bei ca. 25 °C im Vakuum.

Ausbeute: 12,64 g = 82,8 % der Theorie
Fp.: 106 - 108 °C

Beispiel 3

Methylthioessigsäure- α ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid

28,17 g (0,1 Mol) Chloressigsäure- α ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid werden in 120 ml Acetonitril gelöst und mit 6,5 g (0,15 Mol) Natriummethylat versetzt. Man

kühlt die Mischung auf ca. -15°C ab und versetzt unter Rühren mit 22,4 g (0,47 Mol) Methylmercaptan. Nach dem langsamen Erwärmen auf 20°C bis 25°C wird die Mischung ca. 20 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wird mit Essigester/Wasser aufgenommen und die alkalische Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wird einmal mit Natronlauge ausgeschüttelt und anschließend neutral gewaschen. Die Essigesterphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Der ölige Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18 g = 61,3% der Theorie

Fp.: $71 - 73^{\circ}\text{C}$

Beispiel 4

Isopropylsulfonyl-essigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$

9,64 g (0,03 Mol) Isopropylthio-essigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$ werden in 260 ml Chloroform gelöst und mit 12,08 g (0,07 Mol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nach 4stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden weitere 6 g (0,035 Mol) 3-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Man rührt ca. 14 Stunden nach und schüttelt die organische Phase mehrmals mit 1 N-Natronlauge aus, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Die erhaltenen Kristalle werden mit Isoäther digeriert und abgesaugt.

Ausbeute: 9 g = 84,9 % der Theorie

Fp.: $177 - 185^{\circ}\text{C}$

Beispiel 5Dimethyldithiocarbaminsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilincarboxylmethyl-ester

8,45 g (0,03 Mol) Chloressigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$ werden in 100 ml Acetonitril gelöst und nach Zugabe von 5,3 g (0,037 Mol) Natriumdimethyldithiocarbamat 6 Stunden unter Durchleiten von Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf ca. 20 - 25 °C wird die Reaktionsmischung in 400 ml Wasser gegossen und 3mal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Der kristalline Rückstand wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,7 g = 70 % der Theorie

Fp.: 153 - 156 °C

Analog können die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden.

<u>Name der Verbindung</u>	<u>Physikalische Konstante</u>
Methoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	Fp. / 100 - 103 °C
Methoxyessigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	Fp.: 113 - 114 °C
Methoxyessigsäure- $\sqrt{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	Fp.: 65 - 66 °C
Methoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	Fp. / 115 - 116 °C

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,3-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 105 - 106 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -fluor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 75 - 76 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 81 - 83 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 66 - 67 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methoxy-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 95 - 97 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-2-methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 106 - 108 °C
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -cyan-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 93 - 94 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 99 - 103 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 127 - 128 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -brom-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 137 - 138 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$,3-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 97 - 98 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -fluor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 96 - 98 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 140 - 141 °C
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 119 - 120 °C

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
Acetoxyessigsäure- β -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	Fp.: 123 - 124 °C
Acetoxyessigsäure- β -cyan-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	Fp.: 118 - 120 °C
Phenylthio-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	Fp.: 103 - 105 °C
Äthylthio-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	n_D^{20} 1,5552
Isopropylthio-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	n_D^{20} 1,5490
tert.-Butylthio-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	n_D^{20} 1,5400
-S- β -Chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilino-carbonylmethyl-thiuronium-chlorid	Fp.: 190 °C (Zersetzung)
Dimethyldithiocarbaminsäure- β -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilino-carbonylmethyl-ester	Fp.: 126 °C
Dimethylthiocarbaminsäure- β -fluor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)anilinocar-bonylmethyl-ester	Fp.: 160 - 61 °C
(3-Methylphenylthio)-3-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	n_D^{20} 1,5950
(Benzylthio)-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	n_D^{20} 1,5720
(2-Aminophenylthio)-essigsäure- α , β -dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	Fp.: 150 - 151 °C

<u>Name der Verbindung</u>	<u>Physikalische Konstante</u>
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 115 - 118 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 92 - 93 °C
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 64 °C
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 82 - 83 °C
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -brom-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 124 - 125 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{3}$ -brom-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 114 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 120 - 121 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{2}$,3-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 80 - 82 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 87 - 89 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 112 - 113 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 93 - 95 °C
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 102 - 103 °C
Phenoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 142 - 143 °C
Chloracetoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	Fp.: 94 - 97 °C

<u>Name der Verbindung</u>	<u>Physikalische Konstante</u>
S- <u>2</u> ,6-Dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilinocarbonylmethyl- <u>7</u> -thiuronium-chlorid	Fp.: 260 °C (Zersetzung)
Äthoxyessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 63 °C
Äthoxyessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 82 - 83 °C
Äthoxyessigsäure- <u>3</u> -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 100 - 101 °C
Äthoxyessigsäure- <u>N</u> -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 62 - 64 °C
Äthoxyessigsäure- <u>3</u> -brom-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 115 - 116 °C
Äthoxyessigsäure- <u>3</u> -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 74 - 76 °C
Äthoxyessigsäure- <u>5</u> -chlor-2-methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 101 - 103 °C
Äthoxyessigsäure- <u>2</u> -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	n_D^{20} : 1,5387
Methoxyessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(5-butyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 80 - 81 °C
Methoxyessigsäure- <u>4</u> -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid <u>7</u>	Fp.: 105 - 106 °C

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel nahezu farblose, geruchlose, kristalline Körper oder schwach gelbliche Flüssigkeiten dar, die in Wasser und Benzin sehr schlecht, in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd, hingegen sehr gut löslich sind.

Die Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten und der überlegenen fungiziden Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 6

Grenzkonzentrationstest bei der Bekämpfung von *Pythium ultimum*

20 %ige pulverförmige Wirkstoffzubereitungen wurden gleichmäßig mit dem Boden vermischt, der durch *Pythium ultimum* stark verseucht war. Man füllte den behandelten Boden in 0,5 Liter Erde fassende Tonschalen und säte ohne Karenzzeit je Schale 20 Korn Markerbsen (*Pisum sativum* L. convar. medullare Alef.) der Sorte "Wunder von Kelvedon" aus. Nach einer Kulturdauer von 3 Wochen bei 20 - 24 °C im Gewächshaus wurde die Anzahl der gesunden Erbsen bestimmt und eine Wurzelbonitur (1-4) durchgeführt.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Wurzelbonitur:

- 4 = weiße Wurzeln ohne Pilznekrosen
- 3 = weiße Wurzeln, geringe Pilznekrosen
- 2 = braune Wurzeln, bereits starke Pilznekrosen
- 1 = starke Pilznekrosen, Wurzeln vermorscht

Berlin, d. 15.1.1980
55 774 18

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentrationen in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1-4)
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	17 15 17	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	17 15 18	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	17 17 16	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	17 17 17	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	18 18 19	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,3-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	20 19 18	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -fluor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	16 16 19	4 4 4
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	17 18 18	4 4 4

215 492

- 18 -

Berlin, d. 15.1.1980
55 774 18

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentrationen in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1-4)
Methoxyessigsäure- <u>2</u> -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	12 16 17	3 4 4
Methoxyessigsäure- <u>2</u> -methoxy-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	18 18 17	3 4 4
Methoxyessigsäure- <u>3</u> -cyan-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	16 18 18	4 4 4
Methoxyessigsäure- <u>3</u> -chlor-2-methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	18 17 19	4 4 4
Acetoxyessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	3 12 18	1 1 4
Acetoxyessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	15 16 18	2 4 4
Phenyl-thioessigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	8 10 19	1 2 4
Äthylthio-essigsäure- <u>2</u> ,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	15 16 18	4 4 4

215 492

- 19 -

Berlin, d. 15.1.1980
55 774 18

Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffkonzentrationen in mg/l Erde	Anzahl gesunder Erbsen	Wurzelbonitur (1-4)
Isopropylthio-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	16 16 17	4 4 4
Isopropylsulfonyl-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid	20 mg 40 mg 80 mg	16 17 16	3 4 4
<u>Vergleichsmittel</u>			
Manganäthylendisdithiocarbamat	20 mg 40 mg 80 mg	1 6 9	1 1 1
<u>Kontrolle I. (3 Wiederholungen)</u>			
Verseuchter Boden ohne Behandlung	a) b) c)	1 0 0	1 1 1
<u>Kontrolle II. (3 Wiederholungen)</u>			
Gedämpfter Boden	a) b) c)	17 18 18	4 4 4

Beispiel 7Bekämpfung von *Phytophthora nicotianae* var. *nicotianae*
in der Topfkultur von *Sinningia speciosa*

Sinningia Jungpflanzen der Sorte "Berliner Rot" wurden in Tontöpfe mit einem Durchmesser von 11 cm getopft. Das Topfsubstrat war ein Gemisch aus 1 Teil Torfkultursubstrat und 1 Teil Komposterde. Nach dem Topfen wurden die Pflanzen mit 100 ml der angegebenen Präparatekonzentration einmal gegossen. 3 Tage danach wurden die Töpfe mit Mycelflocken einer 3 Wochen alten *Phytophthora*-Kultur gleichmäßig inokuliert. Es folgte eine Kulturdauer von 7 Wochen bei 22 - 24 °C im Gewächshaus.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Erfindungsgemäße Verbindung	Wirkstoff- konzentra- tion	Pflanzenausfall nach 7 Wochen	Durch- schnitt. Pflanzen- frischge- wicht nach 7 Wochen
Methoxyessigsäure-	0,01 %	0 %	180 g
[2,6-dimethyl-N-(2- oxoperhydro-3-furyl)- anilid]	0,02 %	0 %	192 g
Methoxyessigsäure-	0,01 %	0 %	176 g
[N-(2-oxoperhydro-3- furyl)-anilid]	0,02 %	0 %	200 g
<u>Kontrolle I.</u> inokuliert	-	80 %	145 g
<u>Kontrolle II.</u> nicht inokuliert	-	0 %	184 g

Beispiel 8Bekämpfung von Phytophthora parasitica var. nicotianae
in der Tabak-Kultur

Tabakjungpflanzen der Sorte "Havana" wurden in Tontöpfe mit einem Durchmesser von 14 cm getopft. Topfsubstrat war ein Gemisch aus 1 Teil Torfkultursubstrat und einem Teil sandiger Komposterde. Nach dem Topfen wurden die Pflanzen mit 100 ml der angegebenen Präparatekonzentration einmal gegossen. 3 Tage danach wurden die Töpfe mit Mycelflocken einer 4 Wochen alten Phytophthora-Kultur gleichmäßig inokuliert. Es folgte eine Kulturdauer von 4 Wochen bei 24 bis 26 °C im Gewächshaus.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Erfindungsgemäße Verbindung	Wirkstoffkon- zentration	Pflanzenaus- fall nach 4 Wochen	Durchschnittl. Pflanzen- frischge- wicht nach 4 Wochen
Methoxyessigsäure- [2,6-dimethyl-N-(5- methyl-2-oxoperhydro- 3-furyl)-anilid]	0,01 %	0 %	215 g
	0,02 %	0 %	230 g
Methoxyessigsäure- [2,6-dimethyl-N(2- oxoperhydro-3- furyl)-anilid]	0,01 %	0 %	225 g
	0,02 %	0 %	227 g
<u>Kontrolle I.</u> inokuliert	-	100 %	0 g
<u>Kontrolle II.</u> nicht inokuliert	-	0 %	260 g

Beispiel 9Bekämpfung von Phytophthora capsici in der Paprika-Kultur
(Capsicum annuum)

Paprikajungpflanzen wurden in Tontöpfe mit einem Durchmesser von 14 cm getopft. Substrat war ein Gemisch aus 1 Teil Torfkultursubstrat mit 1 Teil sandiger Komposterde. 3 Tage nach dem Topfen wurden die Pflanzen mit 100 ml der angegebenen Präparatekonzentration einmal gegossen. 3 Tage danach wurden die Töpfe mit Mycelflocken einer 4 Wochen alten Phytophthora-Kultur gleichmäßig inokuliert. Es folgte eine Kulturdauer von 4 Wochen bei 24 bis 26 °C im Gewächshaus.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

<u>Erfindungsgemäße Verbindung</u>	<u>Wirkstoff- konzentration</u>	<u>Pflanzenausfall nach 4 Wochen</u>
Methoxyessigsäure- $\sqrt{2}$,6-di-	0,01 %	20 %
methyl-N-(2-oxoperhydro-	0,02 %	0 %
3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	0,04 %	0 %
Methoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -chlor-	0,01 %	40 %
N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-	0,02 %	0 %
anilid $\sqrt{7}$	0,04 %	0 %
<u>Kontrolle I.</u>		
inokuliert	-	100 %
<u>Kontrolle II.</u>		
nicht inokuliert	-	0 %

Beispiel 10Bekämpfung von Phytophthora cryptogaea in der Topfkultur von Senecio cruentus

Cineraria-Jungpflanzen der Sorte "Erfurter Zwerg" wurden in Tontöpfe mit einem Durchmesser von 11 cm getopft. Topfsubstrat war ein Gemisch aus 1 Teil Torfkultursubstrat mit 1 Teil sandiger Komposterde. 3 Tage nach dem Topfen wurden die Pflanzen mit Mycelflocken einer 3 Wochen alten Phytophthora-Kultur gleichmäßig inokuliert. Es folgte eine Kulturdauer von 7 Wochen bei 20 bis 22 °C im Gewächshaus.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Erfindungsgemäße Verbindung	Wirkstoff- konzentration	Pflanzenausfall nach 7 Wochen
Methoxyessigsäure- $\sqrt{2,6}$ - dimethyl-N-(2-oxoperhydro- 3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	0,01 %	0 %
	0,02 %	0 %
Methoxyessigsäure- $\sqrt{2,6}$ - dimethyl-N-(5-methyl-2-oxo- perhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	0,01 %	20 %
	0,02 %	0 %
<u>Kontrolle I.</u>		
inokuliert	-	100 %
<u>Kontrolle II.</u>		
nicht inokuliert	-	0 %

Beispiel 11Beizung von Buschbohrensaat

Buschbohrensaat (*Phaseolus vulgaris* var. *nanus*) der Sorte "Wachs Beste von Allen" wurde mit 20%igen pulverförmigen Wirkstoffzubereitungen gebeizt. 2 Liter Erde fassende Tonschalen (20 x 20 x 5 cm) wurden mit normaler Komposterde angefüllt (Damping-off) und je Schale 25 Korn Bohnensaat ausgesät. Nach einer Kulturdauer von 15 Tagen bei 19 bis 21 °C im Gewächshaus wurden die gesunden Sämlinge bestimmt.

Wirkstoffe, Aufwandmenge und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

215492

- 25 -

Berlin, d. 15.1.80
55 774 18

Erfindungsgemäße Verbindung	Wirkstoff in g/kg Saat	% gesunde Pflanzen von der Saat	Pflanzenfrischgewicht je Pflanze
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl- N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid/	0,12 0,25 0,50	100 % 96 % 100 %	3,8 3,9 3,8
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N- (2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid/	0,12 0,25 0,50	100 % 100 % 100 %	4,2 4,3 3,7
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl- N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3- furyl)-anilid/	0,12 0,25 0,50	100 % 100 % 96 %	3,8 4,2 4,1
Methoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxo- perhydro-3-furyl)-anilid/	0,12 0,25 0,50	100 % 100 % 100 %	4,0 4,2 3,9
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N- (2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid/	0,12 0,25 0,50	100 % 100 % 100 %	3,6 4,1 4,2
<u>Vergleichsmittel</u>			
Tetramethylthiuramdisulfid	0,25 0,50 1,00	16 % 68 % 72 %	3,2 3,8 3,3
Kontrolle I. Verseuchter Boden	a) b) c)	0 % 0 % 0 %	- - -
Kontrolle II. Gedämpfter Boden	a) b) c)	96 % 100 % 100 %	4,2 4,1 4,1

Beispiel 12Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Plasmopara
viticola an Weinrebenpflanzen im Gewächshaus

Junge Weinrebenpflanzen mit etwa 5 bis 8 Blättern wurden mit einer Wirkstoff-Konzentration von 0,025 % tropfnaß gespritzt, nach Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Aufschwemmung von Sporangien des Pilzes (etwa 20.000 pro ml) blattunterseits besprüht und sofort im Gewächshaus bei 22 bis 24 °C und möglichst wasserdampfgesättigter Atmosphäre inkubiert.

Vom zweiten Tage an wurde die Luftfeuchtigkeit für 3 bis 4 Tage auf Normalhöhe zurückgenommen (30 bis 70 % Sättigung) und dann für einen Tag auf Wasserdampfsättigung gehalten. Anschließend wurde von jedem Blatt der prozentuale Anteil pilzbefallener Fläche notiert und der Durchschnitt je Behandlung zur Ermittlung der Fungizidwirkung wie folgt verrechnet:

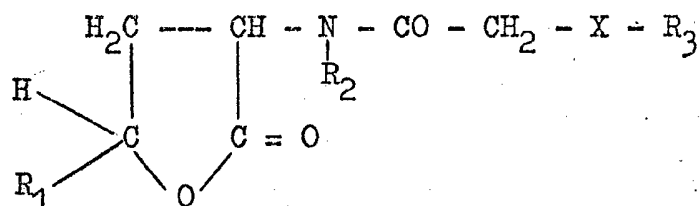
$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

<u>Erfindungsgemäße Verbindung</u>	<u>% Wirkung</u>
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{N}$ -(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$,3-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -fluor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{3}$ -chlor-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(5-methyl-2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	74
Phenylthioessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	98
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	74
Acetoxyessigsäure- $\overline{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100
Methoxyessigsäure- $\overline{2}$ -methoxy-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\overline{7}$	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindung</u>	<u>% Wirkung</u>
Methoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -chlor-2-methyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	100
Acetoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -chlor-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	98
Acetoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -cyan-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	74
Methoxyessigsäure- $\sqrt{3}$ -cyan-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	100
Athylthio-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	100
Isopropylthio-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	100
tert.-Butylthio-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	95
Isopropylsulfonyl-essigsäure- $\sqrt{2}$,6-dimethyl-N-(2-oxoperhydro-3-furyl)-anilid $\sqrt{7}$	100

Erfindungsanspruch

Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



I,

in der

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R_2 einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Cyan substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,

R_3 C_1 - C_6 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Trifluormethyl, Nitro oder Amino substituiertes Phenyl oder Benzyl, die Amidino- oder Dimethylthiocarbamoyl-Gruppe und

X Sauerstoff, Schwefel, die Sulfinyl- oder Sulfonylgruppe bedeuten, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.