

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> : <b>C07C 103/375, A01N 37/42</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 88/ 03132</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Mai 1988 (05.05.88)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00564</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1987 (01.10.87)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 36 551.3</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 28. Oktober 1986 (28.10.86)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US).</p> <p>(72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHILLING, Bernd [DE/DE]; Schopenhauerweg 10, D-8263 Burghausen (DE). HÄBERLE, Norman [DE/DE]; Willibaldstrasse 51 a, D-8000 München 21 (DE). REUTTER, Anne- liese [DE/DE]; Hirschenweg 10, D-8011 Eglharting (DE).</p>		<p>(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Möhlstraße 22, D- 8000 München 80 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas- senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls An- derungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: FUNGICIDAL 4-MONOHALOGENACETOACETANILIDE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE 4-MONOHALOGENACETOACETANILIDE</p>		
<p style="text-align: right;">( I )</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Compounds having formula (I), in which X is a halogen atom, R are similar or different substituents in any position of the benzol ring, namely halogen atoms, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkyl groups, trifluoromethyl groups or cyano groups and n is an integer equal to 1, 2 or 3, are effective fungicides.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verbindungen der Formel (I), worin X ein Halogenatom, R gleiche oder verschiedene Substituenten in beliebiger Stellung am Benzolring bedeuten, nämlich Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen, Trifluormethylgruppen oder Cyanogruppen bedeuten und n eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3 ist, sind fungizid wirksam.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

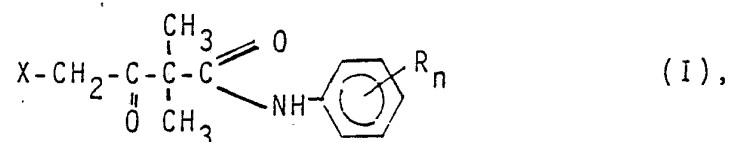
### Fungizide 4-Monohalogenacetoacetanilide

Die Erfindung betrifft gewisse, am Phenylrest substituierte 4-Monohalogen-2,2-dimethyl-3-oxobuttersäureanilide und die Verwendung dieser Verbindungen als fungizide Wirkstoffe.

Die Verwendung von 4-Chlor-3-oxobuttersäureanilid in Saatgutbeizen ist von C.H. Arndt (Plant Diseases Reporter 34, S. 334 (1950), entsprechend Chemical Abstracts, 45, 2129 (1951)) beschrieben. Aus EP-PS 7 089 (ausgegeben am 16. September 1981, N. Häberle et al., Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH) ist die Anwendung von 2-Methylpent-4-ensäure-3',4'-dichloranilid und 2-Methylbut-3-ensäure-3',5'-dichloranilid gegen Sporen von *Fusarium nivale* und *Tilletia tritici* bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es, Fungizide mit breiterem Wirkungsspektrum bereitzustellen. Des weiteren war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Fungizide bereitzustellen, die schon bei geringer Aufwandmenge befriedigende Wirkung entfalten. Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, fungizide Wirkstoffe mit hoher Nutzpflanzenverträglichkeit herzustellen.

Diese Aufgaben werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelöst durch Verbindungen der Formel



worin

X ein Halogenatom,

R gleiche oder verschiedene Substituenten in beliebiger Stellung am Benzolring bedeuten, nämlich Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen, Trifluormethylgruppen oder Cyanogruppen und

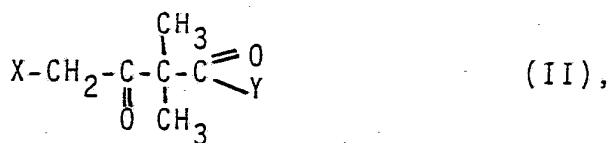
n eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3 ist.

Als Reste X sind Cl, Br, I, insbesondere Br bevorzugt.

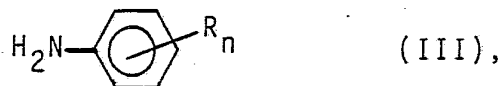
Als Reste R sind F, Cl, Br, I, Methylgruppen, Trifluormethylgruppen und Cyanogruppen bevorzugt.

Erhöht wirksam als Fungizide sind Verbindungen der Formel (I), in denen X für ein Chlor-, Brom- oder Jodatome steht und R<sub>n</sub> ein Trifluormethylrest in 3-Stellung oder insgesamt 3 Methylreste jeweils in 2, 4 und 6-Stellung bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, indem man Verbindungen der Formel



worin Y ein Chlor- oder Bromatom bedeutet, mit Verbindungen der Formel



umsetzt. In den Formeln (II) und (III) können X, R und n jeweils die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) einnehmen.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart von Halogenwasserstoff bindenden Substanzen durchgeführt, insbesondere in Gegenwart von tertiären Aminen. Beispiele für solche tertiäre Amine sind Tributylamin, N,N,-Dimethylanilin, Pyridin und dergleichen mehr.

Vorzugsweise wird die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Essigsäureethylester, Aceton, Diethylether, Dioxan und ähnliche mehr.

Um Nebenreaktionen, wie die Bildung der entsprechenden 3,3-Dimethylpyrolidin-2,4-dione, zu unterdrücken, empfiehlt es sich, die Umsetzung bei relativ niedriger Temperatur und in Gegenwart eines Lösungsmittels durchzuführen.

Temperaturen von 5 °C bis 35 °C, insbesondere von 10 °C bis 25 °C sind bevorzugt. Die Lösungsmittel werden vorzugsweise weitgehend wasserfrei eingesetzt.

Diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei denen X ein Jodatom bedeutet, werden zweckmäßigerweise durch Finkelstein-Reaktion aus den entsprechenden Verbindungen der Formel (I), bei denen X ein Chlor- oder Bromatom bedeutet, dargestellt, d.h. durch Umsetzung mit Alkalijodid in Aceton oder einem Lö-

sungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften.

Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Verbindungen der Formel (II) sind beispielsweise durch die Umsetzung von Dimethylketen mit alpha-Halogenessigsäurehalogeniden gemäß DE-OS 33 08 175 zugänglich.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind im Handel erhältlich, bzw. lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

In der folgenden Tab. 1 sind Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) aufgeführt.

Tab. Nr. 1:

Wirkst. Nr.	Chemische Bezeichnung	Summenformel	Schmelzp. in °C
1	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'-fluoranilid	$C_{12}H_{13}ClFNO_2$	111
2	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-fluoranilid	$C_{12}H_{13}ClFNO_2$	155
3	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{13}ClF_3NO_2$	69
4	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{13}ClF_3NO_2$	90

Tab. Nr. 1 Fortsetzung:

Wirkst. Nr.	Chemische Bezeichnung	Summenformel	Schmelzpt. in °C
5	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{13}ClF_3NO_2$	123
6	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-cyanoanilid	$C_{13}H_{13}ClN_2O_2$	150
7	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'-jodanilid	$C_{12}H_{13}ClJNO_2$	62
8	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-5'-fluor-2'-methylanilid	$C_{13}H_{15}ClFNO_2$	80
9	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'.5'-bis(trifluormethyl)anilid	$C_{14}H_{12}ClF_6NO_2$	107
10	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'-chlor-5'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{12}Cl_2F_3NO_2$	78
11	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.3'.4'-trimethylanilid	$C_{15}H_{20}ClNO_2$	134
12	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.4'.6'-trimethylanilid	$C_{15}H_{20}ClNO_2$	110
13	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.3'.4'-trichloranilid	$C_{12}H_{11}Cl_4NO_2$	96
14	4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.4'.5'-trichloranilid	$C_{12}H_{11}Cl_4NO_2$	104
15	4-Brom-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-fluoranilid	$C_{12}H_{13}BrFNO_2$	156
16	4-Brom-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-methylanilid	$C_{13}H_{16}BrNO_2$	130
17	4-Brom-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{13}BrF_3NO_2$	101
18	4-Brom-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure 2'-chlor-5'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{12}BrClF_3NO_2$	78
19	4-Brom-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.4'.6'-trimethylanilid	$C_{15}H_{20}BrNO_2$	123
20	4-Jod-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-4'-fluoranilid	$C_{12}H_{13}FJNO_2$	133
21	4-Jod-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'-(trifluormethyl)anilid	$C_{13}H_{13}F_3JNO_2$	95
22	4-Jod-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-2'.4'.6'-trimethylanilid	$C_{15}H_{20}JNO_2$	128*

\* unter Zersetzung

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen fungitoxische Eigenschaften auf. Sie werden gegen Pilzbefall an Pflanzen bzw. an pflanzlichen Produkten eingesetzt.

Dabei werden in Abhängigkeit von der Phenylsubstitution Wirkungen gegen *Botrytis cinerea*, gegen Pilzsporen allgemein, gegen Rostpilze (z. B. Bohnenrost = *Uromyces phaseoli*), gegen Oomyceten wie z.B. *Phytophthora infestans*, *Plasmopara viticola*, oder *Pythium ultimum* oder gegen Ascomyceten wie z. B. *Venturia inaequalis* (= Apfelschorf) erzielt. Auch *Piricularia oryzae* (Blattfleckenkrankheit am Reis) ist mit einem Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpfbar.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich, ohne daß ihr Anwendungsgebiet darauf beschränkt wäre, z. B. zum Einsatz im Weinbau, im Garten- und Gemüsebau (insbesondere Salatpflanzungen und Erdbeerpflanzungen), im Getreidebau, beim Rapsbau, beim Hopfenanbau und im Kernobstbau. Dagegen eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht zur Bekämpfung von Mehltauarten wie z. B. *Erysiphe cichoracearum* (Mehltau an Gurken) oder Getreidemehltau (*Erysiphe graminis*)

Die Applikation der Wirkstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise auf den Lebensraum der Pilze durch beispielsweise Gießen, Verspritzen, Versprühen, Zerstäuben, Bestreichen. Es kann dabei sowohl eine prophylaktische als auch eine kurative Wirkung erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können allein oder im Gemisch mit sonstigen Pestiziden, insbesondere fungiziden Mitteln ausgebracht werden. Im allgemeinen werden sie als Mischungen mit festen oder flüssigen Verdünnungsmitteln oder als Lösungen in festen oder flüssigen Lösungsmitteln verwendet, mit Wirkstoffgehalten von 0,005 bis 95 Gew.-%.

Die Mischungen bzw. Lösungen werden im allgemeinen als Emulsionskonzentrate, Pasten, Spritzpulver, Granulate oder Mikrokapselformen hergestellt.

Emulsionskonzentrate und Pasten enthalten im allgemeinen 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% Wirkstoff, 2 bis 25 Gew.-% Dispergierhilfsstoffe und organische Lösungsmittel und/oder Wasser.

Spritzpulver enthalten meistens 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-% Wirkstoff, 1 bis 30 Gew.-% Dispergierhilfsstoffe und 10 bis 89 Gew.-% inerte Bestandteile.

Granulate und Mikrokapselformen enthalten neben inerten Bestandteilen und/oder Oberzugstoffen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Wirkstoff.

Erfindungsgemäß angewandt werden:

als Dispergierhilfsstoffe, z. B. Alkyl- und Arylsulfonate, Methylzellulose, polymere Sulfonsäuren und deren Salze, Polyalkohole, Fettsäureester, Fettalkoholether, Fettamine;

als organische Lösungsmittel, z. B. Alkohole wie Ethanol, Butanole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-Pyrrolidon, Aromaten wie Toluol und Xylol;

als inerte Bestandteile, z. B. Kaolin, China-Clay, Talkum, Calciumkarbonat, hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, Kieselgur, Diatomeenerde, Bims, Ziegelsplitt, Maisschrot, Verdickungsmittel wie Stärke und Carboxymethylzellulose, Cyclodextrine;

als Bindemittel, z. B. Magnesiumsulfat, Gips, Gummiarabikum, Polyvinylalkohol.

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Verwendung als Fungizide wie folgt formuliert:

Spritzpulver

20 Gew.-%	Wirkstoff
44 Gew.-%	Chinaclay
16 Gew.-%	hochdisperse Kieselsäure
15 Gew.-%	Ligninsulfonat (Zellpech)
5 Gew.-%	Natrium-Alkyl-naphthalinsulfonat-Formaldehyd-kondensat (Atlox 4862, eingetr. Warenzeichen, Hersteller: Atlas-Chemie, D-4300 Essen)

Emulsionskonzentrat:

20 Gew.-%	Wirkstoff
30 Gew.-%	Cyclohexanon
30 Gew.-%	Xylol
20 Gew.-%	Tween Twenty (eingetragenes Warenzeichen, Hersteller Atlas-Chemie, D-4300 Essen)

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die erfindungsgemäßen Produkte wurden jeweils durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert (innerer Standard: Tetramethylsilan).

Beispiel 1, Herstellungsbeispiel

4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'-(trifluormethyl)anilid,  
Wirkstoff 4

18,3 g (0,1 Mol) 4-Chlor-2.2-dimethyl-3-oxobuttersäurechlorid wurden in 150 ml Essigsäureethylester gelöst und dazu unter Rühren bei 20 °C ein Gemisch aus 16,1 g (0,1 Mol) 3-Trifluormethylanilin, 10,1 (0,1 Mol) Triethylamin und 50 ml Essigsäureethylester innerhalb 90 min. zugetropft. Anschließend wurde noch zur Vervollständigung der Reaktion 60 min. bei 35 °C weitergerührt, dann das Lösungsmittel abdestilliert, 100 ml Cyclohexan zugegeben und das Gemisch noch warm filtriert. Aus diesem Filtrat kristallisierte

das gesuchte Produkt aus. Ausbeute: 27,8 g (90,4 % d.Th.);  
Schmelzpunkt: 69°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.6 ppm (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ -  
Gruppen in 2-Stellung des Acylrestes), 4.4 ppm (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -  
Gruppe des Acylrestes), 7.2 - 7.85 ppm (m, 4H, 4 arom. Pro-  
tonen), 8.0 ppm (s, 1H, breit, NH).

#### Beispiel 2, Herstellungsbeispiel

4-Jod-2,2-dimethyl-3-oxobuttersäure-3'-(trifluormethyl)anilid,  
Wirkstoff 21

22 g (0,07 Mol) des nach Beispiel 1 hergestellten 4-Chlor-De-  
rivates wurden in 150 ml trockenem Aceton gelöst und dazu ei-  
ne Lösung von 10,5 g (0,07 Mol) Natriumjodid in Aceton zuge-  
fügt. Das Gemisch wurde 7 Std. auf Rückfluß erwärmt, dann ab-  
gekühlt und das gebildete Natriumchlorid abfiltriert. Das Fil-  
trat wurde eingeeengt und der Rest kristallisiert. Durch Umkri-  
stallisation aus Methanol/Wasser (4:1) wurde die gesuchte Sub-  
stanz in 74,9 %-iger Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt der  
Verbindung liegt bei 95°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.6 ppm (s, 6H,  
2  $\text{CH}_3$ -Gruppen in 2-Stellung des Acylrestes), 4.1 ppm (s, 2H,  
 $\text{CH}_2$ -Gruppe des Acylrestes), 7.15 - 7.9 ppm (m, 4H, 4 arom.  
Protonen), 8.1 ppm (s, 1H, breit, NH).

Für die folgenden Wirkungsbeispiele wurden einige der bekannt-  
gewordenen Acylanilide als Vergleichsmittel verwendet:

1. 4-Chlor-3-oxobuttersäureanilid, z.B. bekannt aus C.H.  
Arndt, Plant Diseases Repr. 34, 334 - 347 (1950) (C.A.  
45, 2129 t, 1951), im folgenden als "Vergleich A" be-  
zeichnet,
2. 3-Oxobuttersäure-3'.4'-dichloroanilid, bekannt als Herbi-  
zid aus CH 542.575, im folgenden als "Vergleich B" be-  
zeichnet,

3. 2-Methylpent-4-ensäure-3'-chlor-4'-methylanilid, bekannt aus EP 7.089, im folgenden als "Vergleich C" bezeichnet,
4. 2,2-Dimethylpent-4-ensäure-3'.4'-dichloranilid, bekannt ebenfalls aus EP 7.089, im folgenden als "Vergleich D" bezeichnet.

### Beispiel 3, Wirkungsbeispiel

#### Sporenkeimtest

50 µl einer Lösung oder Suspension eines Wirkstoffs mit einem Gehalt von 250 ppm Aktivsubstanz wurden zusammen mit 50 µl einer Sporensuspension, hergestellt durch Abschwemmen der Sporen von einer Agarkultur mit einer Nährlösung, die pro Liter 10 g Zucker, 1 g Glykol, 1 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 0,5 g  $\text{MgSO}_4$  enthielt, in den Hohl-schliff von Hohlschliffobjektträgern eingebracht. Die Objekt-träger wurden bei 20 °C 48 Stunden in einer Petrischale, deren Boden mit angefeuchtetem Filterpapier bedeckt war, aufbewahrt.

Danach wurde das Verhältnis der gekeimten und der nicht gekeimten Sporen gegen eine unbehandelte Kontrollprobe verglichen. Der Wirkungsgrad wird in % nach der folgenden Formel angegeben:

$$100 - \frac{\text{Anzahl der gekeimten Sporen, behandelt}}{\text{Anzahl der gekeimten Sporen, unbehandelt}} \times 100$$

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. Nr. 2: Fungitoxizität erfindungsgemäßer Wirkstoffe und von Vergleichsmitteln bei 250 ppm Wirkstoffkonzentration in %

Wirkstoff Nr.	Alternaria solani	Botrytis cinerea	Fusarium culmorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeaeum	Verticillium dahliae	Penicillium glaucum
1	20	80	20	80	80	10	0
3	95	90	70	100	100	100	60
4	60	80	80	100	100	80	70
6	80	100	80	80	100	80	80
7	20	80	80	80	100	100	80
8	100	100	100	100	100	100	100
10	60	90	100	100	100	100	100
11	30	100	20	100	100	100	100
13	100	100	90	100	100	100	100
14	100	100	100	100	100	100	100
15	10	100	100	100	100	100	100
16	95	100	100	100	100	100	30
17	100	100	100	100	100	100	100
18	80	100	80	100	100	100	10
19	60	100	70	100	100	100	10
21	100	100	100	100	100	100	100
22	30	80	30	100	100	100	10
Vergleich A	0	0	20	100	n. b.*	0	n. b.*
Vergleich B	0	0	10	80	n. b.*	10	n. b.*
Vergleich C	0	10	0	100	0	0	0
Vergleich D	0	10	0	10	10	20	0

\* n.b. = nicht bestimmt

Beispiel 4, Wirkungsbeispiel

## Traubensafttest

20 ml einer Nährlösung aus Traubensaft und destilliertem Wasser im Verhältnis 1 : 1 wurden in Petrischalen eingefüllt und mit den in der folgenden Tabelle angeführten Wirkstoffen versetzt. Die Wirkstoffkonzentration betrug 31 ppm. Anschließend wurden die Versuchsansätze mit jeweils 50 µl einer Botrytis-Sporensuspension, hergestellt durch Abschwemmen der Botrytis-Sporen von einer Agarkultur mit destilliertem Wasser, beimpft.

Nach einer Bebrütungsdauer von 10 bzw. 20 Tagen bei 20 °C wurde das Ausmaß der Pilzentwicklung auf der Nährlösungsoberfläche beurteilt.

Der Wirkungsgrad wurde in % nach der folgenden Formel errechnet:

$$100 - \frac{\text{Pilzwachstum, behandelt}}{\text{Pilzwachstum, unbehandelt}} \times 100$$

Tab. Nr. 3: Wirksamkeit von erfindungsgemäßen Verbindungen und von Vergleichsmitteln in %-Graden bei 31 ppm Wirkstoffkonzentration nach 10 bzw. 20 Tagen Einwirkungsdauer

Wirkstoff Nr.	% Wirksamkeit nach 10 Tagen	nach 20 Tagen
8	100	100
10	100	100
11	100	100
12	100	80
13	100	100
14	100	100
15	100	100
16	100	100
17	100	100
18	100	100
19	100	100
20	100	100
21	100	100
22	90	70
Vergleich A	0	0
Vergleich C	0	0
Vergleich D	0	0

Besonders aktive erfindungsgemäße Verbindungen wie z. B. 13, 14, 15, 16, 18 und 20 zeigten auch bei 8 ppm Wirkstoffkonzentration noch 100 %-ige Wirksamkeit.

#### Beispiel 5, Wirkungsbeispiel

Wirksamkeit gegen *Pythium ultimum* bei Bodenapplikation

Der Wirkstoff wurde in einer Konzentration von 500 ppm gleichmäßig in Erde gemischt, die mit *Pythium ultimum* künstlich infiziert war. Die so behandelte Erde wurde in Plastiktöpfe gefüllt (je 4 Wiederholungen pro Testsubstanz) und mit je 10 Erbsensamen besät. Diese Töpfe wurden 10 Tage bei 24 bis 26 °C und einer Luftfeuchte

von 75 bis 90 % aufbewahrt. Danach wurde die Anzahl der gesunden, aufgelaufenen Pflanzen bestimmt. Der Wirkungsgrad wurde durch Vergleich mit infizierten, aber unbehandelten Erdproben errechnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. Nr. 4: - Wirksamkeit von erfindungsgemäßen Wirkstoffen und von Vergleichsmitteln in %-Graden bei 500 ppm Wirkstoffkonzentration gegen *Pythium ultimum*.

Wirkstoff Nr.	% Wirksamkeit
1	80
2	80
3	100
4	100
5	100
8	80
11	80
19	80
Vergleich A	20
Vergleich B	0
Vergleich C	25
Vergleich D	20

#### Beispiel 6, Wirkungsbeispiel

Wirksamkeit gegen *Uromyces phaseoli* (Bohnenrost)

Junge Bohnenpflanzen, die die ersten dreiblättrigen Triebe ausgebildet haben (14 - 18 Tage nach Aussaat), wurden mit einer Formu-

lierung des zu prüfenden Wirkstoffs (Wirkstoffkonzentration 500 ppm) tropfnass gespritzt. Etwa 20 Stunden nach dem Spritzen, wenn der Spritzbelag völlig angetrocknet ist, wurden die Pflanzen künstlich mit einer Sporensuspension von *Uromyces phaseoli* gleichmäßig infiziert, die von befallenen Bohnenpflanzen gewonnen wurde.

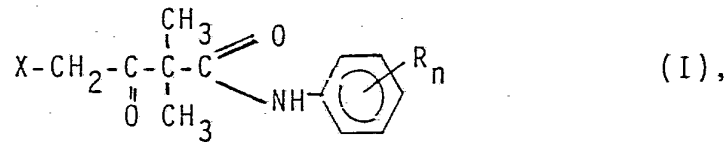
Nach 20 - 24stündigem Verbleib in einer dunklen Feuchtekammer (18 - 22 °C; 90 - 100 % Luftfeuchte), wurden die Testpflanzen im Gewächshaus bei 18 - 22 °C und 60 - 80 % Luftfeuchte zwei Wochen aufbewahrt. Anschließend wenn unbehandelte Kontrollpflanzen starken Befall aufweisen, wurden die Befallsgrade der Testpflanzen festgelegt.

Tab. Nr. 5: Wirksamkeit von erfindungsgemäßen Wirkstoffen und von Vergleichsmitteln gegen *Uromyces phaseoli* (Bohnenrost) bei 125 ppm Wirkstoffkonzentration.

Wirkstoff Nr.	% Wirksamkeit
1	100
2	55
3	90
4	95
9	85
10	80
11	80
12	80
19	90
Vergleich A	50
Vergleich B	0
Vergleich C	10
Vergleich D	15

P a t e n t a n s p r ü c h e :

## 1. Verbindungen der Formel



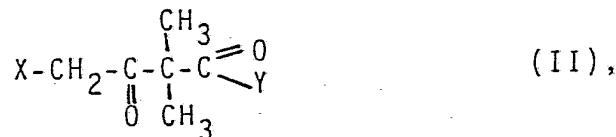
worin

X ein Chlor-, Brom- oder Jodatom

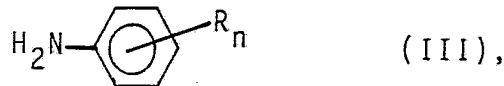
R gleiche oder verschiedene Substituenten in beliebiger Stellung am Benzolring bedeuten, nämlich Halogenatome, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen, Trifluormethylgruppen oder Cyanogruppen und

n eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3 ist.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel



umsetzt, wobei in den obigen Formeln (II) und (III) Y ein Chlor- oder Bromatom bedeutet und X, R und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als fungizide Werkstoffe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 87/00564

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>8</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup> C 07 C 103/375; A 01 N 37/42		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>4</sup>	C 07 C 103/00; A 01 N 37/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, A, 0088259 (CONSORTIUM FÜR ELECTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 14 September 1983, see pages 15,16; example; claims --	1-3
Y	Journal of the Chemical Society (C), 1970, W.T. Brady et al., "The reaction of dimethylketen with some acid halides", pages 2522-2523, see page 2523 --	1,2
Y	EP, A, 0007089 (CONSORTIUM FÜR ELECTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 23 January 1980, see claims (cited in the application) -----	1,3
<p><sup>9</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
14 January 1988 (14.01.88)	25 February 1988 (25.02.88)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8700564

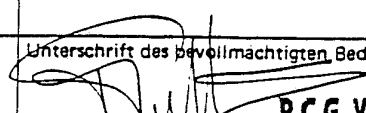
SA 19097

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 08/02/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0088259	14-09-83	JP-A- 58148878	05-09-83
		DE-A- 3205682	01-09-83
EP-A- 0007089	23-01-80	DE-A- 2830351	24-01-80
		AU-A- 4881579	17-01-80
		AT-T- 220	15-10-81

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 87/00564

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int Cl <sup>4</sup> C 07 C 103/375; A 01 N 37/42		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int Cl <sup>4</sup>	C 07 C 103/00; A 01 N 37/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP, A, 0088259 (CONSORTIUM FÜR ELECTRO CHEMISCHE INDUSTRIE) 14. September 1983, siehe Seiten 15,16; Beispiele; Patentansprüche --	1-3
Y	Journal of the Chemical Society (C), 1970, W.T. Brady et al., "The reaction of dimethylketen with some acid halides", Seiten 2522-2523, siehe Seite 2523 --	1,2
Y	EP, A, 0007089 (CONSORTIUM FÜR ELECTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 23. Januar 1980, siehe Patentansprüche in der Anmeldung erwähnt -----	1,3
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
14. Januar 1988	25 FEB 1988	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 <b>P.C.G. VAN DER PUTTEN</b>	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8700564  
 SA 19097

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/02/88  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0088259	14-09-83	JP-A- 58148878	05-09-83
		DE-A- 3205682	01-09-83
EP-A- 0007089	23-01-80	DE-A- 2830351	24-01-80
		AU-A- 4881579	17-01-80
		AT-T- 220	15-10-81

EPO FORM 10873

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82