

(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 605 A5

4(51) A 01 N 37/22
 A 01 N 37/34
 A 01 N 35/10
 A 01 N 31/04
 A 01 N 43/56
 A 01 N 43/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) APA 01 N / 310 254 6
 (31) P3642450.1

(22) 10. 12. 87
 (32) 12. 12. 86

(44) 08. 02. 89
 (33) DE

(71) siehe (73)

(72) Gayer, Herbert, Dr., AT, Jelich, Klaus, Dr., DE, Krämer, Wolfgang, DE; Brandes, Wilhelm, Dr. Dipl.-Landw., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

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

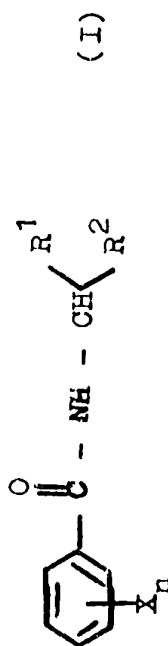
(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(55) Schädlingsbekämpfungsmittel, Benzamide, substituiert, Wirkstoff, Fungizid, gute Kulturpflanzenverträglichkeit

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue substituierte Benzamide als Wirkstoff enthalten. Mit der Erfindung werden Schädlingsbekämpfungsmittel zur Verfügung gestellt, die bei vergleichbar guter oder besserer fungizider Wirkung eine erheblich verbesserte Kulturpflanzenverträglichkeit aufweisen. Aufgabe der Erfindung ist es Schädlingsbekämpfungsmittel mit den oben genannten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden Schädlingsbekämpfungsmittel bereitgestellt, die neue substituierte Benzamide der Formel (I), in welcher die Substituenten, die in der Beschreibung

angegebene Bedeutung aufweisen, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten. Formel (I)



Berlin, den 19.10.1987
69 439/12

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue substituierte Benzamide enthalten und mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte substituierte Amide, wie beispielsweise das 2-(4-Chlorbenzamido)-2-ethoxy-acetonitril, fungizide und herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z. B. EP 59 536).

Die fungizide Wirksamkeit der vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend. Hinzu kommt, daß die herbizide Wirkungskomponente der vorbekannten Verbindungen oft nicht genügend selektiv ist und es zu unerwünschten Schäden an den behandelten Kulturpflanzen kommt.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung werden Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue substituierte Benzamide enthalten, zur Verfügung gestellt. Sie besitzen bei vergleichbarer guter oder besserer fungizider Wirkung eine erheblich verbesserte Kulturpflanzenverträglichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Schädlingsbekämpfungsmittel aufzufinden, die eine verbesserte Pflanzenverträglichkeit aufweisen.

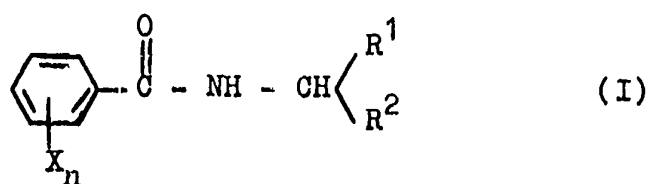
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß neue

264 605

-1a-

substituierte Benzamide der allgemeinen Formel (I),

-2-



in welcher

R^1 für Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder für einen Heterocyclylrest steht,

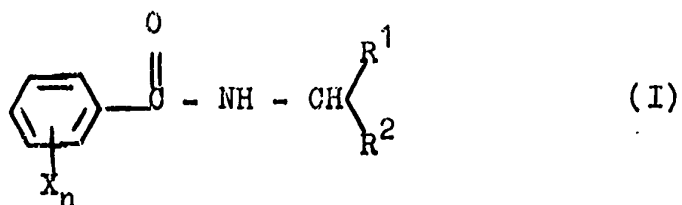
R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen Thiocarbamoylrest steht,

X für einen Alkanoyl- oder für einen Alkoximino-alkylrest steht und

n für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht,

gefunden wurden,

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Benzamide der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R^1 für Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder für einen Heterocyclylrest steht,

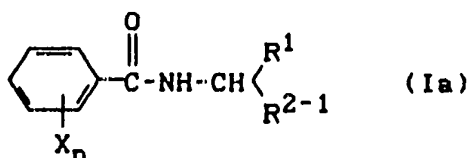
5 R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen
Thiocarbamoylrest steht,

X für einen Alkanoyl- oder für einen Alkoximino-
alkylrest steht und

10 n für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht,

nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren
erhält:

15 (a) Man erhält substituierte Benzamide der Formel (Ia),



20

in welcher

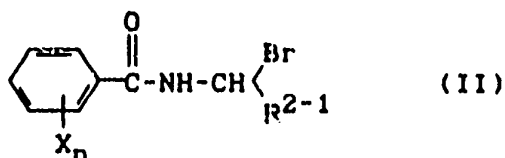
R^1 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

25

R^{2-1} für Cyano oder für einen Carbamoylrest steht,

wenn man bromsubstituierte Benzamide der Formel
(II),

30



35

in welcher

5

R^{2-1} , X und n die oben angegebene Bedeutung
haben,

mit Alkoholen oder Heterocyclen der Formel (III)

10



in welcher

15

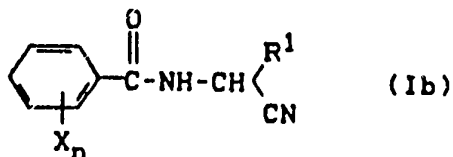
R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemit-
tels umgesetzt;

20

(b) man erhält substituierte Benzamide der Formel (Ib)

25



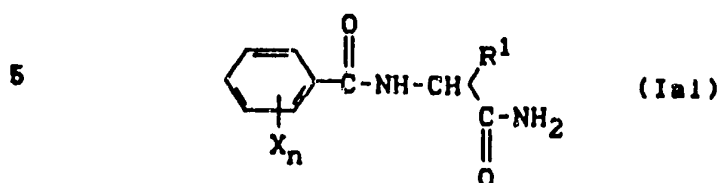
in welcher

30

R^1 , X und n die oben angegebene Bedeutung
haben,

alternativ auch, wenn man die nach Verfahren (a)
erhältlichen substituierten Benzamide der Formel
(Ia1)

35



in welcher

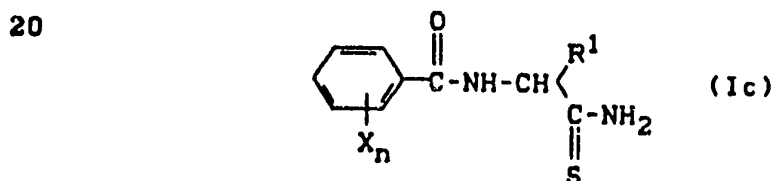
10

R^1 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
mit einem wasserabspaltenden Reagenz dehydratisiert;

15

(c) man erhält substituierte Benzamide der Formel (Ic)



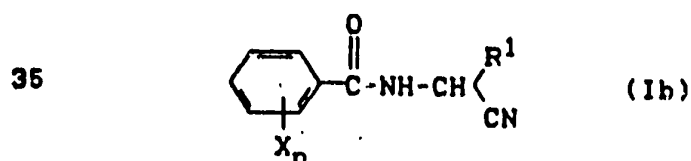
25

in welcher

R^1 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

30

wenn man die nach Verfahren (a), (b), (d) oder (e)
erhältlichen substituierten Benzamide der Formel
(Ib)



in welcher

5

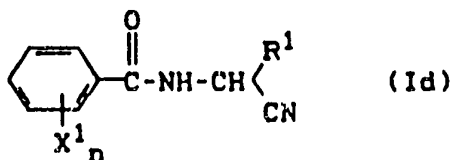
R^1 , X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

10

mit Schwefelwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt;

(d) man erhält substituierte Benzamide der Formel (Id)

15



in welcher

20

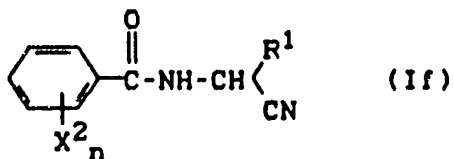
R^1 und n die oben angegebene Bedeutung haben und

X^1 für einen Alkoximinoalkylrest steht,

25

alternativ auch, wenn man die nach Verfahren (a), (b) oder (c) erhältlichen substituierten Benzamide der Formel (If)

30



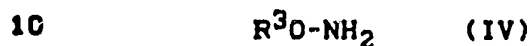
in welcher

35

R^1 und n die oben angegebene Bedeutung haben und

X^2 für einen Alkanoylrest steht,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel (IV)



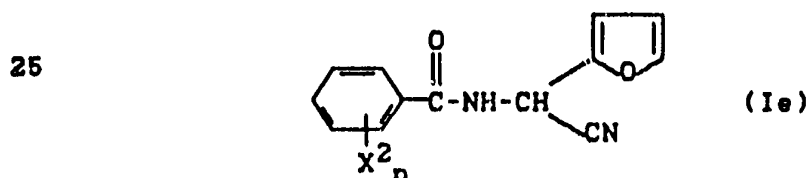
in welcher

R^3 für Alkyl steht,

oder mit deren Säureadditionssalzen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemit-
tels umgesetzt;

(e) man erhält substituierte Benzamide der Formel (Ie)

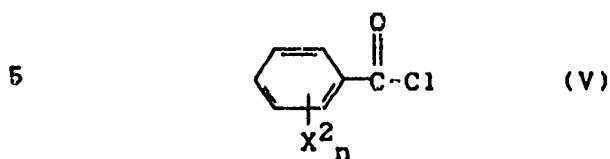


in welcher

X^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

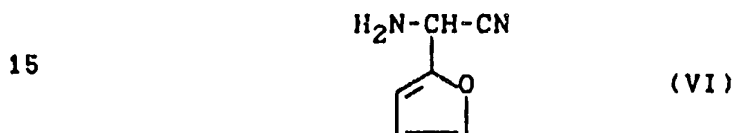
alternativ auch, wenn man substituierte Benzoyl-
chloride der Formel (V),

35



in welcher

10 X^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Furanylaminoacetonitril der Formel (VI)



20 oder dessen Säureadditionssalzen gegebenenfalls in
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenen-
falls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten
Benzamide der allgemeinen Formel (I) eine Wirkung gegen
25 Schädlinge besitzen.

Überraschenderweise zeigen die neuen substituierten
Benzamide der allgemeinen Formel (I) bei vergleichbar
guter oder besserer fungizider Wirkung eine erheblich
30 verbesserte Kulturpflanzenverträglichkeit als die aus
dem Stand der Technik bekannten substituierten Amide,
wie beispielsweise das 2-(4-Chlorbenzamido)-2-ethoxy-
acetonitril, welches chemisch und wirkungsmäßig nahe-
liegende Verbindungen sind.

35

Die erfindungsgemäßen substituierten Benzamide sind
5 durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind
Verbindungen der Formel (I), bei welchen

10 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis
8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils
3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für einen 5- oder
6-gliedrigen Heterocyclylrest mit 1 bis 4 Hetero-
atomen, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/
oder Schwefel steht,

15 R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen
Thiocarbamoylrest steht,

20 X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkanoyl-
rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen
geradkettigen oder verzweigten Alkoximinoalkylrest
mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den ein-
zelnen Alkylteilen steht und

25 n für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),
bei welchen

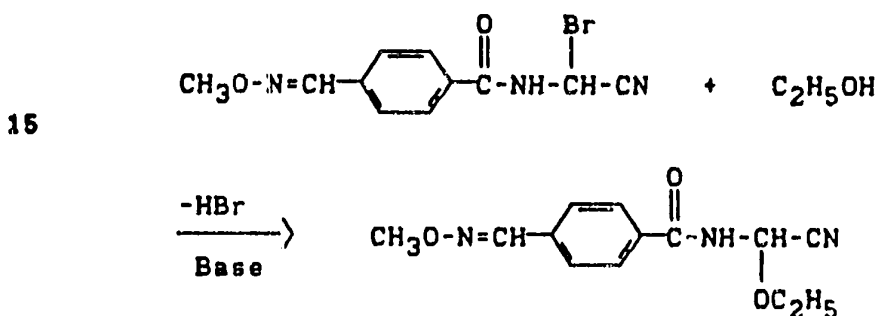
30 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis
6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils

35

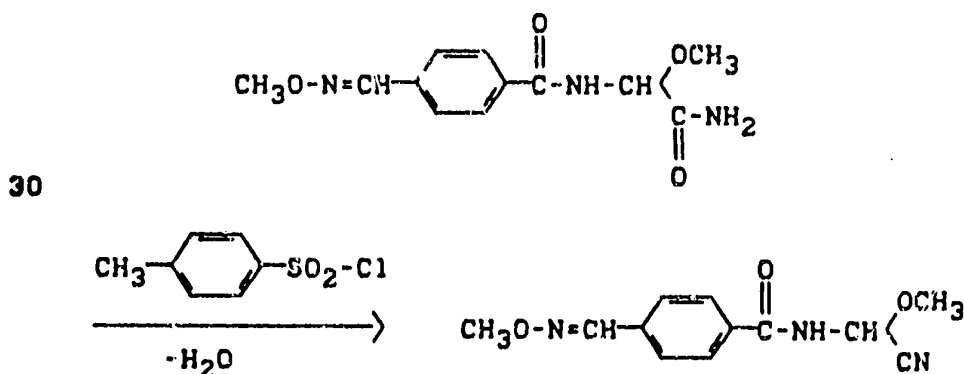
- 5 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen 1-Pyrazol-
yl-, 1-Imidazolyl-, 1-(1,2,4-Triazolyl)-, 1-Tet-
razolyl- oder 2-Furylrest steht,
- 10 R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen
Thiocarbamoylrest steht,
- 15 X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkanoyl-
rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen
geradkettigen oder verzweigten Alkoximinoalkylrest
mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den ein-
zelnen Alkylteilen steht und
- 20 n für eine Zahl 1 oder 2 steht.
- (Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel
(I), bei welchen
- 25 R^1 für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s-
oder t-Butoxy, für Allyloxy, n- oder i-Butenyloxy,
Propargyloxy, n- oder i-Butinyloxy, für einen 2-
Furylrest oder für einen 1-Pyrazolylrest steht,
- 30 R^2 für Cyano steht,
- X für Formyl, Acetyl oder Methoximinomethyl steht
und
- 35 n für 1 steht.

Im einzelnen sei auf die als Herstellungbeispiele ge-
 nannten Verbindungen verwiesen.

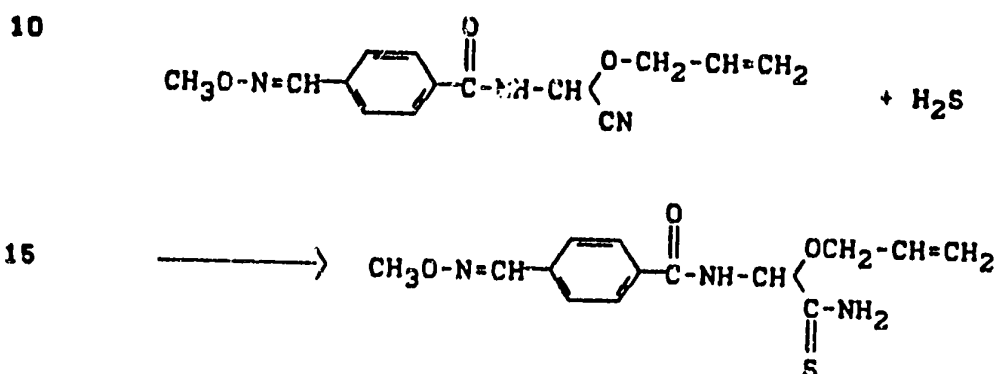
Verwendet man beispielsweise N-(Brom-cyano-methyl)-4-
 methoximinomethyl-benzamid und Ethanol als Ausgangs-
 stoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungs-
 gemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema
 darstellen:



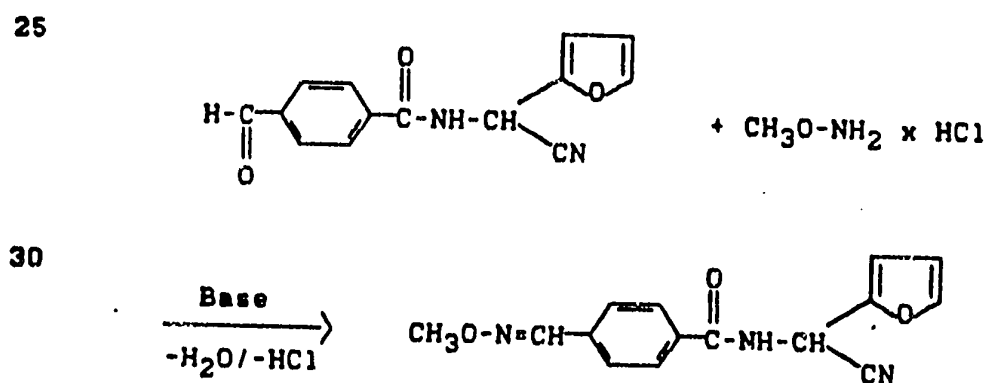
Verwendet man beispielsweise 2-(4-Methoximinomethyl-
 benzamido)-2-methoxy-acetamid als Ausgangsverbindung und
 p-Toluolsulfonylchlorid als Dehydratisierungsmittel, so
 läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Ver-
 fahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise N-(Allyloxy-cyano-methyl)-
 4-methoximinomethyl-benzamid als Ausgangsverbindung und
 Schwefelwasserstoff als Reagenz, so läßt sich der Reak-
 tionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch
 das folgende Formelschema darstellen:

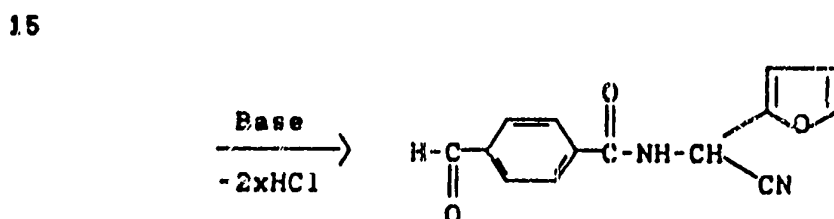
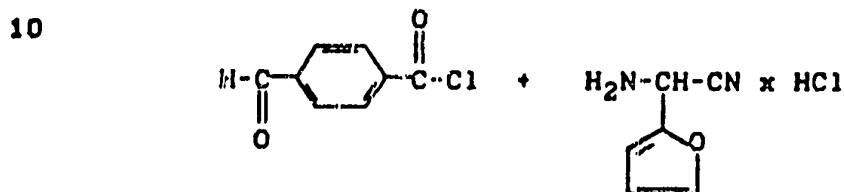


Verwendet man beispielsweise 4-Formyl-N-(cyano-2-furyl)-
 20 methyl)-benzamid und O-Methylhydroxylamin Hydrochlorid
 als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des
 erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende
 Formelschema darstellen:



35

Verwendet man beispielsweise 4-Formylbenzoylchlorid und
 5 2-Amino-2-furyl-acetonitril Hydrochlorid als Ausgangs-
 stoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfin-
 dungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formel-
 schema darstellen:



20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
 (m) als Ausgangsstoffe benötigten bromsubstituierten
 Benzamide sind durch die Formel (II) allgemein defi-
 niert. In dieser Formel (II) stehen X und n vorzugsweise
 25 für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusam-
 menhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stof-
 fe der Formel (I) für diesen Substituenten bzw. Index
 genannt wurden.

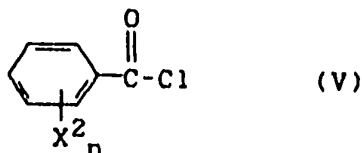
30 R^{2-1} steht vorzugsweise für Cyano oder für einen
 Carbamoylrest.

Die bromsubstituierten Benzamide der Formel (II) sind
 noch nicht bekannt.

35

Le A 24 933 - Ausland

Man erhält sie, wenn man substituierte Benzoylchlorid-
 5 Verbindungen der Formel (V),



10

in welcher

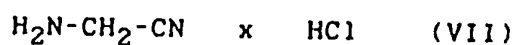
X^2 für einen Alkanoylrest steht und

15

n die oben angegebene Bedeutung hat,

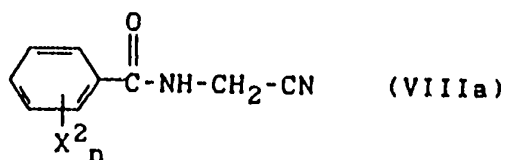
zunächst in einer 1. Stufe mit α -Aminoacetonitril Hydro-
 chlorid der Formel (VII)

20



gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie
 beispielsweise Dimethylformamid, und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Säurebindemittels, wie beispielsweise
 25 Triethylamin, bei Temperaturen zwischen $-20^\circ C$ und $+50^\circ C$
 umgesetzt und die so erhältlichen Benzoylaminoacetonitrile
 der Formel (VIIIa),

30



in welcher

35

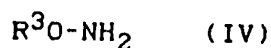
X^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

5

- a) entweder direkt mit elementarem Brom, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran oder Essigsäure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt oder
- b) die Verbindungen der Formel (VIIIa) mit O-Alkylhydroxylaminen der Formel (IV),

10

15



in welcher

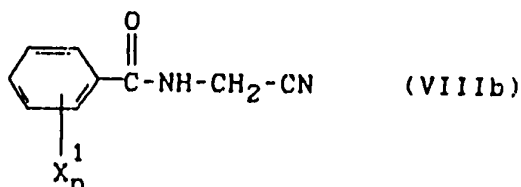
20

R^3 für Alkyl steht,

oder mit deren Säureadditionssalzen in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Dimethylformamid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurehindemittels, wie beispielsweise Triethylamin, bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und die so erhältlichen Benzoylaminoacetonitrile der Formel (VIIIb),

25

30



35

- in welcher
- 5 X^1 für einen Alkoximinoalkylrest steht und
- n die oben angegebene Bedeutung hat,
- 10 in einer weiteren Reaktionsstufe mit elementarem Brom, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran oder Essigsäure und gegebenenfalls in Gegenwart eines
- 15 Katalysators wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und $+50^{\circ}\text{C}$ umgesetzt.
- Die substituierten Benzoylchlorid-Verbindungen der Formel (V) sind bekannt (vgl. z.B. Chem. Ber. 71, 335 - 341 [1938]; Bull. Soc. Chem. Fr. 1970, 4452 - 4459; DE-OS
- 20 29 13 770; EP 153 826) oder lassen sich in Analogie zu bekannten Verfahren auf einfache Art und Weise erhalten.
- Das α -Aminoacetonitril Hydrochlorid der Formel (VII) und
- 25 die Hydroxylamin-Derivate der Formel (IV) bzw. deren Säureadditionssalze sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.
- Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
- 30 (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole oder Heterocyclen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht R^1 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel
- 35 (1) für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Alkohole oder Heterocyclen der Formel (III) sind
5 allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(b) als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Benz-
amide sind durch die Formel (Ia1) allgemein definiert.
10 In dieser Formel (Ia1) stehen R^1 , X und n vorzugsweise
für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusam-
menhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen
Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten und
Indices genannt wurden.

15 Die substituierten Benzamide der Formel (Ia1) sind
erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe
des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(c) als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Benz-
amide sind durch die Formel (Ib) allgemein definiert.
In dieser Formel (Ib) stehen R^1 , X und n vorzugsweise
für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusam-
25 menhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoff-
fe der Formel (I) für diese Substituenten und Indices
genannt wurden.

Die substituierten Benzamide der Formel (Ib) sind er-
30 findungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der
erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (d) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(d) als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Benz-
35 amide sind durch die Formel (If) allgemein definiert.

Le A 24 933 - Ausland

- 5 In dieser Formel (If) stehen R^1 und n vorzugsweise für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten bzw. Indices genannt wurden.
- 10 X^2 steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkanoyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für geradkettiges oder verzweigtes Alkanoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Formyl oder Acetyl.
- 15 Die substituierten Benzamide der Formel (If) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) oder (c).
- 20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxylamin-Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht R^3 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl.
- 25 Als Säureadditionssalze kommen insbesondere Hydrohalogenide wie z.B. Hydrochloride oder Hydrobromide infrage.
- 30 Die Hydroxylamin-Derivate der Formel (IV) und deren Säureadditionssalze sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.
- 35 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten substituierten

5 Benzoylchloride sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen X^2 und n vorzugsweise für diejenigen Reste und Indices, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe und Vorprodukte der Formel (If) für diese Substituenten bzw. Indices genannt wurden.

10

Die substituierten Benzoylchloride der Formel (V) sind bekannt (vgl. Literaturangaben auf S. 16).

15 Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) weiterhin als Ausgangsstoff benötigte Furanylaminoacetonitril ist durch die Formel (VI) definiert.

Das Furanylaminoacetonitril ist bekannt (vgl. BE 833 233 vom 09.03.1976 oder Can. PA.10 63 102 vom 25.09.1979).

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage.

25 Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylen-
30 glykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone, wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,

35

Le A 24 933-Ausland

5 N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

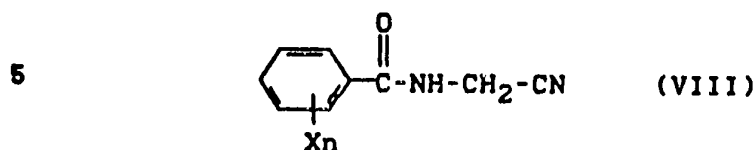
10 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt. Hierzu gehören vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -50°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol an bromsubstituiertem Benzamid der Formel (II) im allgemeinen 1.0 bis 3.0 Mol, insbesondere 1.0 bis 1.2 Mol an Alkohol oder Heterocyclus der Formel (III) und 1.0 bis 3.0 Mol, insbesondere 1.0 bis 2.0 Mol
25 an Säurebindemittel ein.

30 In einer bevorzugten Durchführungsform stellt man die als Ausgangsstoffe verwendeten bromsubstituierten Benzamide der Formel (II) in einer vorgelagerten Reaktion direkt im Reaktionsgefäß her, indem man die entsprechenden Cyanmethyllamide der Formel (VIII),

35



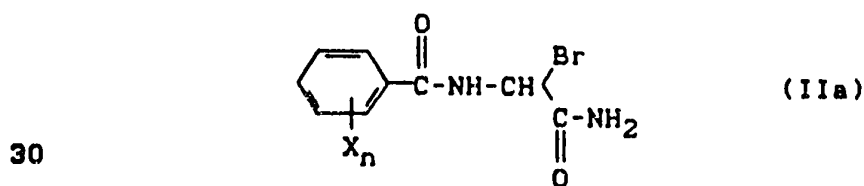
in welcher

10 X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem geeigneten Bromierungsmittel, wie beispielsweise
mit elementarem Brom, in einem geeigneten Verdünnungsmittel,
wie beispielsweise Essigsäure oder Essigester, und gegeben-
15 nenfalls Gegenwart eines geeigneten sauren Katalysators,
wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure, bei Temperaturen
zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$ bromiert und direkt anschließend
im 'Eintopfverfahren' gemäß dem erfindungsgemäßen Verfah-
ren (a) weiter umgesetzt.

20

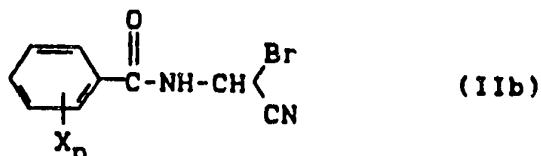
Je nach Wahl des Verdünnungsmittels und in Abhängigkeit
von der Säurekonzentration erhält man bei dieser vorge-
lagerten Bromierungsreaktion entweder eine gleichzeitige
Hydratisierung der Nitrilgruppe zu den entsprechenden Ami-
25 den der Formel (IIa),



in welcher

35 X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

5 oder Amide der Formel (IIb),



10

in welcher

X und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 bei denen die Nitrilgruppe als solche erhalten bleibt
(vergl. EP 59 536, EP 135 304 sowie die Herstellungsbeispiele).

20 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) sowie die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt danach in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. EP 59 536).

25 Als Dehydratisierungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle üblichen wasserabspaltenden Mittel infrage. Mit besonderem Vorteil verwendet man Säurechloride oder Säureanhydride, wie beispielsweise Trifluoracetanhydrid, p-Toluolsulfonylchlorid, Trichloracetylchlorid, Methansulfonylchlorid, Titan-tetrachlorid oder Phosphoroxychlorid.

30

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage.

35

Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Pyridin, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril oder Amide, wie Dimethylformamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt. Als solche eignen sich insbesondere tertiäre Amine, wie N-Methylmorpholin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+80^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und $+40^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol substituiertem Benzamid der Formel (Ia1) im allgemeinen 1.0 bis 5.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 3.0 Mol an Dehydratisierungsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. EP 59 536).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemä-

5 Ben Verfahrens (c) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere die bei Verfahren (a) genannten organischen Lösungsmittel. Mit besonderem Vorteil verwendet man Toluol oder Pyridin als Verdünnungsmittel.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt. Als solche eignen sich insbesondere die bei Verfahren (a) aufgezählten tertiären Amine. Mit besonderem Vorzug verwendet man Triethylamin.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei 20 Temperaturen zwischen -20°C und $+30^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und $+20^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol substituiertem Benzamid der Formel (Ib) 25 im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, insbesondere 1,0 bis 2,0 Mol an basischen Katalysator ein und leitet gasförmigen Schwefelwasserstoff durch die Reaktionslösung. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ic) erfolgt durch Abfiltrieren von ausgefallenem 30 festem Produkt oder durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung durch Eindampfen (vgl. auch EP 59 536).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen vorzugsweise polare organische 35

Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser infrage.
5 Insbesondere verwendet man dipolare, aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril oder Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, gegebenenfalls auch in
10 Mischung mit mit Wasser mischbaren Ethern, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol, sowie deren Gemische mit Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird gegebenenfalls
15 in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise
20 Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder -acetate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen(DBN) oder Diazabicycloundecen(DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren
30 Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 100°C , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C .

35

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol an substituiertem Benzamid der Formel (If) im allgemeinen 1,0 bis 1,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,3 Mol an Hydroxylamin-Derivat der Formel (IV) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel ein. In einer bevorzugten
10 Ausführungsform stellt man die als Ausgangsstoffe erforderlichen substituierten Benzamide der Formel (If) direkt im Reaktionsgefäß in einer vorgelagerten Reaktion gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (e) her und setzt sie direkt aus der Reaktionsmischung heraus ohne Isolierung mit dem Hydroxylamin-Derivat der Formel (IV) weiter
15 um. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Id) erfolgt in Analogie zu allgemein üblichen Verfahren (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage.

25 Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethyl-
30 ether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformami-

35

lid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretri-
amid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide,
wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (e) wird gegebenenfalls
in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchge-
führt.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder orga-
nischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise
Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kalium-
hydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat,
Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie ter-
tiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin,
Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan
(DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicyclounde-
cen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren
Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise
bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C .

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e)
setzt man pro Mol an substituiertem Benzoylchlorid der
Formel (V) im allgemeinen 1,0 bis 1,5 Mol vorzugsweise
äquimolare Mengen an Furanylaminoacetonitril und gege-
benenfalls 1,0 bis 2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die

35

5 Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der
Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt in Analogie
zu allgemein bekannten Verfahren.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine Wirkung
gegen Schädlinge auf und können zur Bekämpfung von
unerwünschten Schadorganismen praktisch eingesetzt
werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch, z.B. als
Pflanzenschutzmittel z.B. als Fungizide geeignet.

15 Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur
Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytri-
diomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes,
Deuteromycetes.

20 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger
von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufge-
zählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infe-*
25 *stans*;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperono-*
spora humuli oder *Pseudoperonospora cubensis*;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder
30 *P. brassicae*;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuligi-*
nea;

35

- 5 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leuco-
 tricha;
 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres
 oder P. graminea
 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 10 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
 (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
 Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
 15 Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder
 Ustilago avenae;
 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;
 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
 Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
 20 Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;
 Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
 Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria no-
 dorum;
 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;
 25 Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;
 Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercos-
 porella herpotrichoides.
- 30 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den
 zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Kon-
 zentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen
 Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

35

5 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit
 besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Pflanzenkrank-
 heiten im Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen den
 Erreger der Tomatenbraunfäule (*Phytophthora infestans*)
 einsetzen. Besonders hervorzuheben ist, daß die
10 erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur protektiv wirksam
 sind, sondern darüberhinaus auch kurative Eigenschaften
 besitzen.

15 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen
 physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übli-
 che Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emul-
 sionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate,
 Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische
 Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in
20 Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit
 Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä.,
 sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
 stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
 mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck ste-
 henden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen,
 gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven
 Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermit-
 teln und/oder schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der
30 Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch
 organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwen-
 det werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesent-
 lichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Al-

35

kylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte ali-
5 phatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlor-
ethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwas-
serstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdöl-
fraktionen, Alkanole, wie Butanol oder Glycol sowie de-
ren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylke-
10 ton, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark pola-
re Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulf-
oxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streck-
mitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten ge-
meint, welche bei normaler Temperatur und unter Normal-
15 druck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halo-
genkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff
und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Fra-
ge: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Toner-
den, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit
20 oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie
hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate;
als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage:
z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine
wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie
25 synthetische Granulate aus anorganischen und organi-
schen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material
wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabaksten-
gel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kom-
men in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulga-
30 toren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethy-
len-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether,
Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Ei-
weißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage:
z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

35

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Ver-

35

5 streuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

10

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

15

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

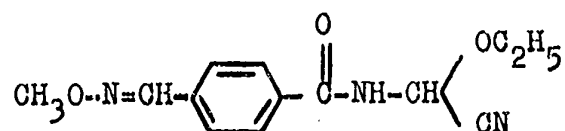
20

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 % am Wirkungsort erforderlich.

25

30

35

AusführungsbeispieleHerstellungsbeispiele

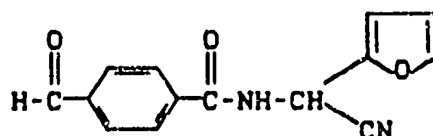
(Verfahren a)

Zu 10 g (0,046 Mol) 2-(4-Methoximinomethylbenzoyl)-amino-acetonitril in 140 ml Essigsäureethylester und 140 ml Tetrahydrofuran gibt man 7,35 g (0,046 Mol) Brom sowie einige Tropfen einer 33-prozentigen Bromwasserstofflösung in Eisessig und wärmt vorsichtig an. Bei ca. 30 °C setzt die Bromierungsreaktion ein. Nach beendeter Reaktion kühlt man auf -40 °C ab und gibt eine Mischung aus 9 g (0,195 Mol) Ethanol, 9,3 g (0,092 Mol) Triethylamin und 9 g Essigsäureethylester zu, erwärmt auf 0 °C, filtriert ausgefallenen Triethylaminhydrobromid ab und engt im Vakuum ein. Das Produkt kristallisiert aus Cyclohexan.

Man erhält 9,1 g (76 % der Theorie) an 2-Ethoxy-2-[(4-methoximinomethylbenzoyl)-amino-acetonitril vom Schmelzpunkt 143 °C - 145 °C.

Beispiel 2:

5



10

(Verfahren e)

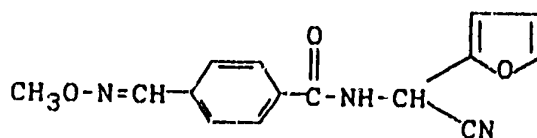
Zu 4,75 g (0,03 Mol) 2-Amino-2-furyl-acetonitril
15 Hydrochlorid (vgl. BE 833 233) in 40 ml Dimethylformamid
gibt man unter Eiskühlung zunächst 8,4 ml (0,06 Mol)
Triethylamin und danach tropfenweise eine Lösung von
5,05 g (0,03 Mol) 4-Formylbenzoylchlorid in 15 ml
Tetrahydrofuran. Nach beendeter Zugabe rührt man 16
20 Stunden bei Raumtemperatur, gießt dann die Reaktions-
mischung in Eiswasser und extrahiert mit Essigsäure-
ethylester. Die vereinigten organischen Phasen werden
mit gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen, über
Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das
25 zurückbleibende Öl wird chromatographisch gereinigt
(Kieselgel/ Dichlormethan).
Man erhält 3,4 g (45 % der Theorie) an 2-[(4-Formyl-
benzoyl)-amino]-2-furylacetonitril als Öl.

30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /Tetramethylsilan): $\delta = 6,35$ (d) ppm.

35

Beispiel 3:

5



10

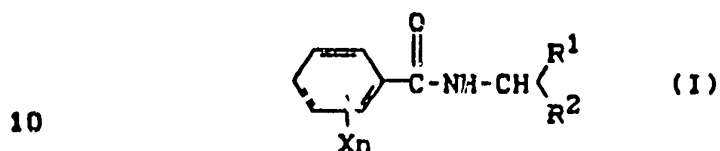
(Verfahren d/Verfahren e "Eintopfreaktion")

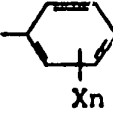
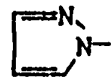
Zu 4,7 g (0,0297 Mol) 2-Amino-2-furyl-acetonitril
 Hydrochlorid in 50 ml Dimethylformamid gibt man unter
 15 Eiskühlung zunächst 6,0 g (0,0593 Mol) Triethylamin und
 anschließend tropfenweise eine Lösung von 5,0 g
 (0,0297 Mol) 4-Formylbenzoylchlorid in 15 ml Tetrahydro-
 furan. Nach beendeter Zugabe rührt man 15 Minuten bei
 Raumtemperatur und gibt dann nacheinander 2,5 g
 20 (0,0299 Mol) O-Methylhydroxylamin und 3,0 g (0,0297 Mol)
 Triethylamin zu und rührt weitere 16 Stunden bei Raum-
 temperatur. Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktions-
 mischung in Wasser und extrahiert mehrfach mit Essigsäu-
 reethylester. Die vereinigten organischen Phasen werden
 25 mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und
 im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird
 aus Toluol umkristallisiert.

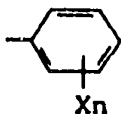
Man erhält 4,19 g (49 % der Theorie) an 2-Furyl-2-[(4-
 30 methoximinomethylbenzoyl)-amino]-acetonitril vom
 Schmelzpunkt 143°C.

35

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden substituierten Benzamide der allgemeinen Formel (I):



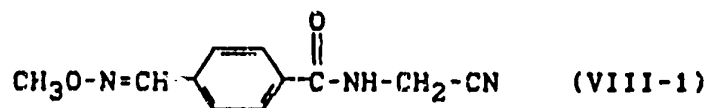
15	Bsp. Nr.	R ¹	R ²		Schmelzpunkt / [°C]
	4	CH ₃ O	CN		117-120
20	5	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -O-	CN		115-117
	6	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -O-	CN		104-105
25	7	CH ₂ =CH-CH ₂ -O-	CN		111-114
	8	HC≡C-CH ₂ -O-	CN		101-104
30	9		CN		165-167
35	10	HC≡C-(CH ₂) ₂ -O-	CN		102-105

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²		Schmelz- punkt / [°C]
	11	CH ₃ -C≡C-CH ₂ -O-	CN		76-80
10	12	CH ₂ =CH-CH-O- CH ₃	CN		83-86
15	13	HC≡C-CH-O- CH ₃	CN		
	14	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -O-	CN		96-97
20	15	HC≡C-CH ₂ -O-	CN		54-56
25	16	H ₂ C=CH-CH ₂ -O-	CN		78-79
30	17		CN		121-123

35

Herstellung der Ausgangsverbindungen

5



10

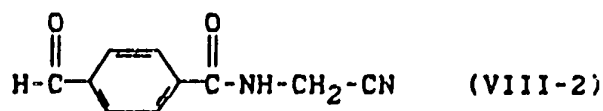
Zu 5,6 g (0,06 Mol) 2-Aminoacetonitril Hydrochlorid in 50 ml Dimethylformamid gibt man bei 0°C 12,2 g (0,12 Mol) Triethylamin und danach bei 25°C tropfenweise unter Rühren 10,1 g (0,06 Mol) 4-Formylbenzoylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran. Nach beendeter Zugabe rührt man 15 Minuten bei Raumtemperatur und setzt dann zunächst eine Lösung von 5 g (0,06 Mol) O-Methylhydroxylamin Hydrochlorid in 30 ml Dimethylformamid und danach 6,1 g (0,06 Mol) Triethylamin zu. Darauf rührt man weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur, gießt dann das Reaktionsgemisch in 800 ml Eiswasser, filtriert das Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

15

20

25

Man erhält 11,5 g (88,2 % der Theorie) an 2-(4-Methoxyiminobenzoyl)-amino-acetonitril vom Schmelzpunkt 191° - 193°C.



30

Zu 5,6 g (0,06 Mol) 2-Aminoacetonitril Hydrochlorid in 50 ml Dimethylformamid gibt man bei 0°C zunächst 12,2 g (0,12 Mol) Triethylamin und danach tropfenweise unter

35

5 Rühren eine Lösung von 10,1 g (0,06 Mol) 4-Formyl-
benzoylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran, so daß die In-
nentemperatur 10°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zu-
gabe rührt man weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur,
gießt den Ansatz in 400 ml Eiswasser filtriert und
10 trocknet das so erhältliche Produkt. Extraktion des Fil-
trates mit 5 mal 100 ml Essigsäureethylester, Waschen
der vereinigten organischen Phasen, Trocknen über
Natriumsulfat und Einengen im Vakuum liefert eine
weitere Fraktion. Insgesamt erhält man 8,9 g (79 % der
15 Theorie) an 2-(4-Formylbenzoyl)-amino-acetonitril vom
Schmelzpunkt 122°-125°C.

20

25

30

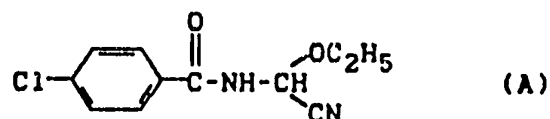
35

Anwendungsbeispiele

5

In dem folgenden Anwendungsbeispiel wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:

10



15

2-(4-Chlorbenzoylamino)-2-ethoxy-acetonitril
(bekannt aus EP 59 536).

20

25

30

35

Beispiel A

5

Phytophthora-Test (Tomate)/kurativ

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylaryl-Polyglykol-
10 ether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebe-
nen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das
15 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflan-
zen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora
infestans inokuliert. Die Pflanzen verbleiben 7 Stunden
20 bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer
Inkubationskabine. Nach einer kurzen Abtrocknungszeit
werden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung tropf-
naß gespritzt.

25 Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100%
relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

30 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegen-
über dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B.
die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen:
1, 4, 5, 7.

35

Beispiel B

5

Pflanzenverträglichkeitstest

Testpflanze: Tomate

Versuchsdauer: 6 Tage

10 Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykol-
ether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebe-
nen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das
Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Mit dieser Wirkstoffzubereitung bespritzt man junge
Pflanzen bis zur Tropfnässe und stellt sie in einem Ge-
wächshaus bei ca. 20°C auf.

25 Die Pflanzen werden auf Schäden wie Wuchsbeeinträchti-
gungen, Verfärbungen und Nekrosen ausgewertet. Angegeben
wird der Schädigungsgrad der Pflanzen in %. Dabei
bedeutet:

0 %: keine Schäden

100 %: Pflanze vollkommen geschädigt.

30

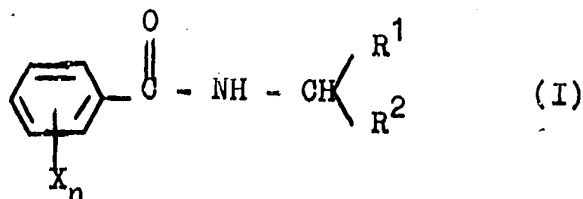
Eine deutliche Überlegenheit in der Pflanzenverträglichkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt bei diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungs-
beispiel: 7

35

Le A 24 933 - Ausland

Patentansprüche

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Wirkstoffe neue substituierte Benzamide der Formel (I),



in welcher

R^1 für Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder für einen Heterocyclylrest steht,

R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen Thiocarbamoylrest steht,

X für einen Alkanoyl- oder für einen Alkoximino-alkylrest steht und

n für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Formel (I)

R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclylrest mit 1 bis 4 Heteroatomen steht,

R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen Thiocarbamoylrest steht,

X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkanoylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen geradkettigen oder verzweigten Alkoximinoalkylrest mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht und

n für eine Zahl 1, 2 oder 3 steht.

3. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Formel (I)

R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen 1-Pyrazolyl-, 1-Imidazolyl-, 1-(1,2,4-Triazolyl)-, 1-Tetrazolyl- oder 2-Furylrest steht,

R^2 für Cyano, für einen Carbamoyl- oder für einen Thiocarbamoylrest steht,

X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkanoylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen geradkettigen oder verzweigten Alkoximinoalkylrest mit jeweils 1 bis 4 Kohlen-

-46-

stoffatomen in den einzelnen Alkylteilen steht und

n für eine Zahl 1 oder 2 steht.

4. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Formel (I)

R^1 für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, für Allyloxy, n- oder i-Butenyloxy, Propargyloxy, n- oder i-Butinyloxy, für einen 2-Furylrest oder für einen 1-Pyrazolylrest steht,

R^2 für Cyano steht,

X für Formyl, Acetyl oder Methoximinomethyl steht und

n für 1 steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 5 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
7. Verwendung von Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß man sie zur Bekämpfung von Schädlingen einsetzt.