



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 103/375
C 07 D 307/16
C 07 D 307/54
A 01 N 37/22



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

639 940

(21) Gesuchsnummer: 12397/78

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 05.12.1978

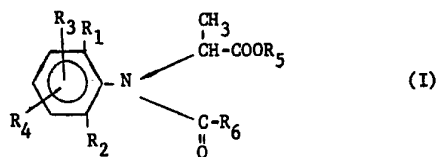
(24) Patent erteilt: 15.12.1983

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1983

(72) Erfinder:
Dr. Adolf Hubele, Magden
Dr. Wolfgang Eckhardt, Lörrach (DE)
Dr. Walter Kunz, Oberwil BL

(54) **Substituierte N-Alkoxycarbonyläthyl-N-Acyl-Aniline, diese enthaltende mikrobizide Mittel und Verfahren zur Herstellung der Verbindungen.**

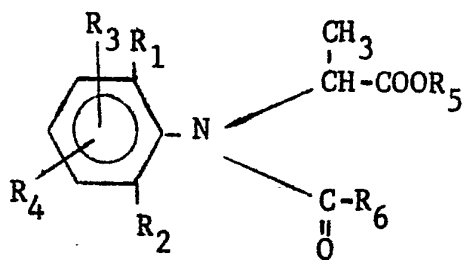
(57) Es werden neue Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I



beschrieben. Diese besitzen wertvolle mikrobizide Eigenschaften. Sie lassen sich allein oder in Form von Schädlingsbekämpfungsmitteln insbesondere zum Schutz von Pflanzen vor Pilz- und Bakterienbefall einsetzen und gemäss Anspruch 4 herstellen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel I



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy oder Halogen,

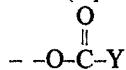
R_3 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen,

R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die Zahl 6 nicht übersteigt.

R_5 für C_1 - C_4 -Alkyl steht, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist

- gegebenenfalls durch C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl
- ein bis fünf Halogenatome
- gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl substituiertes C_6 - C_{10} Aryl;
- gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy
- C_1 - C_3 -Alkoxy-(C_2 - C_4)-alkoxy
- C_1 - C_4 -Alkylthio
- C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl
- C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl
- Di-(C_1 - C_4)-alkylamino oder



wobei Y für Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_2 - C_4 -Alkenyl; C_2 - C_4 -Alkinyl; gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Cyano, Nitro oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl; oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten, gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit bis zu zwei Heteroatomen steht,

R_6 gegebenenfalls durch Halogen substituiertes 2-Furyl oder 2-Tetrahydrofuryl,

- β -(C_1 - C_4)-Alkoxyäthyl oder

- die Gruppe CH_2Z bedeutet, wobei

Z für eine der Gruppen

- a) $-X-R_7$
- b) $-NH-N(R_8)(R_9)$
- c) $-OSO_2R_{10}$
- d) $-OCR_{11}$ steht und



X Sauerstoff oder Schwefel,

R_7 gegebenenfalls durch C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl oder C_3 - C_4 -Alkinyl,

R_8 Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl,

R_9 C_1 - C_3 -Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Methyl substituiertes Phenyl,

R_{10} C_1 - C_4 -Alkyl oder Mono- oder Di-(C_1 - C_3)-Alkylamin und

R_{11} gegebenenfalls durch C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_3 -Alkyl darstellen.

2. Mikrobizides Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls an Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es

2

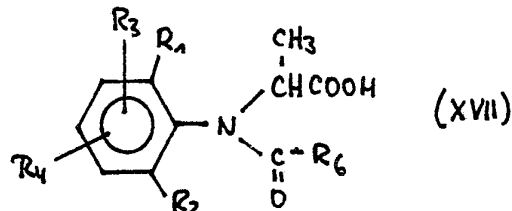
als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 enthält.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von phytopathogenen Mikroorganismen.

4. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Säure der Formel XVII

(I)

10



15

in Gegenwart eines Veresterungskatalysators mit einem Alkohol der Formel XVIII



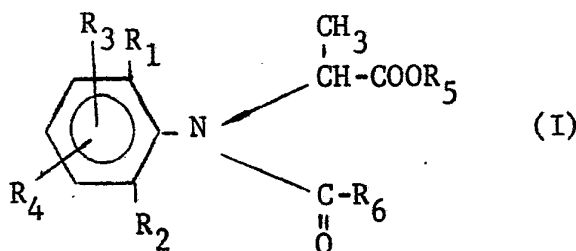
umsetzt, wobei die Substituenten R_1 bis R_6 in den Formeln 25 XVII und XVIII wie unter Formel I definiert sind.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I

35

40



worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy oder Halogen,

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen,

R_4 Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die Zahl 6 nicht übersteigt.

R_5 für C_1 - C_4 -Alkyl steht, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist

- gegebenenfalls durch C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl

- ein bis fünf Halogenatome

- gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkyl substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl;

- gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy

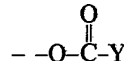
- C_1 - C_3 -Alkoxy-(C_2 - C_4)-alkoxy

- C_1 - C_4 -Alkylthio

- C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl

- C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl

- Di-(C_1 - C_4)-alkylamino oder



wobei Y für Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl; C₂-C₄-Alkynyl; gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Cyano, Nitro oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl; oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten, gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit bis zu zwei Heteroatomen steht,

R₆ gegebenenfalls durch Halogen substituiertes 2-Furyl oder 2-Tetrahydrofuryl,

– β-(C₁-C₄)-Alkoxyäthyl oder

– die Gruppe CH₂Z bedeutet, wobei

Z für eine der Gruppen

a) –X-R₇

b) –NH-N(R₈)(R₉)

c) –OSO₂R₁₀

d) –OCR₁₁ steht und

O

X Sauerstoff oder Schwefel,

R₇ gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkoxy substituiertes

C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl,

R₈ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl,

R₉ C₁-C₃-Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Methyl substituiertes Phenyl,

R₁₀ C₁-C₄-Alkyl oder Mono- oder Di-(C₁-C₃)-Alkylamin und

R₁₁ gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₁-C₃-Alkyl darstellen.

Unter Alkyl oder als Alkylteil eines anderen Substituenten sind je nach Zahl der angegebenen C-Atome folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, sowie ihre Isomeren, wie z. B. iso-Propyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, iso-Pentyl usw.

Alkenyl steht beispielsweise für Allyl, 2-Butenyl usw.

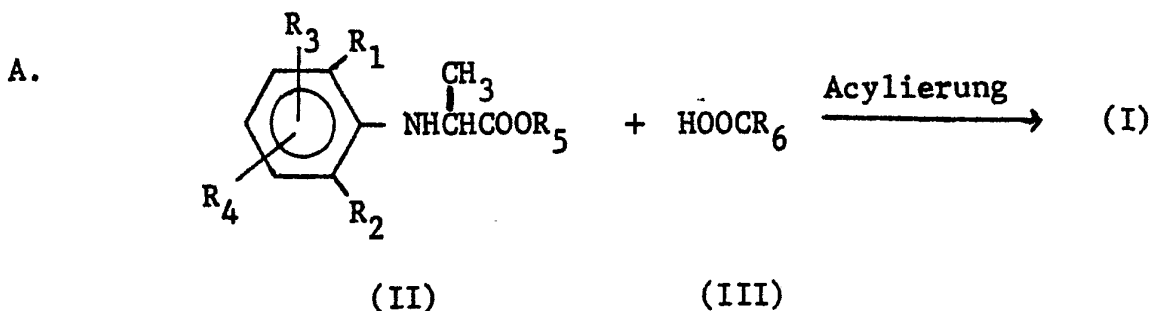
Alkynyl bedeutet vor allem Propargyl.

Als C₃-C₇-Cycloalkyl sind Cyclopropyl, Cyclobutyl,

Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl zu verstehen.

Unter Aryl sind in erster Linie Phenyl und Naphthyl zu verstehen, Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Die Verbindungen der Formel I können nach einer ganzen Reihe von Methoden, wie z. B. nachfolgend aufgeführt, hergestellt werden. In den Formeln II bis XXIII haben R₁ bis R₁₁ und X die unter Formel I angegebenen Bedeutungen, Hal steht für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom und M für Wasserstoff oder ein Metall-, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalikalation.



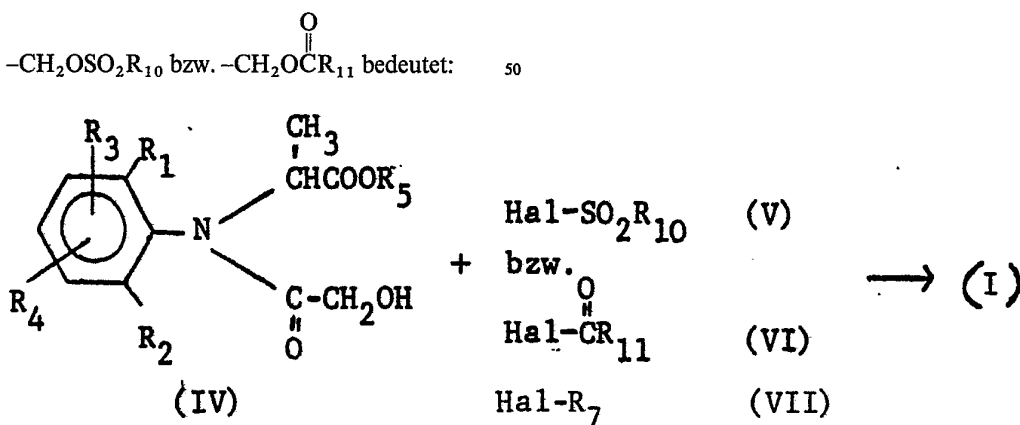
Es kann hierbei vorzugsweise ein reaktionsfähiges Derivat einer Verbindung der Formel III, wie z. B. das Säurehalogenid, Säureanhydrid oder der Ester eingesetzt werden.

In manchen Fällen ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln bzw. Kondensationsmitteln vorteilhaft. Als solche kommen z. B. tertiäre Amine wie Trialkylamine (z. B. Triäthylamin), Pyridin und Pyridinbasen, oder anorganische Basen, wie die Oxide, Hydroxide, Hydrogencarbonate, Carbonate oder Hydride von Alkali- und Erdalkalimetallen so-

wie Natriumacetat in Betracht. Als säurebindendes Mittel kann ausserdem das Ausgangsprodukt II dienen.

Das Herstellungsverfahren A kann auch ohne säurebindende Mittel durchgeführt werden, wobei in einigen Fällen das Durchleiten von Stickstoff zur Vertreibung des gebildeten Halogenwasserstoffs angezeigt ist. In anderen Fällen ist ein Zusatz von Dimethylformamid als Reaktionskatalysator sehr vorteilhaft.

B. Wenn R₆ –CH₂OSO₂R₁₀ bzw. –CH₂OCR₁₁ bedeutet:

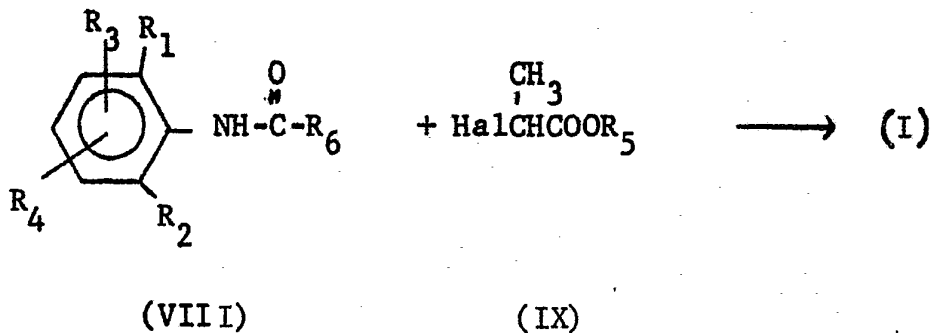


Es wird vorteilhafterweise ein Salz, vor allem ein Alkalisalz der Verbindung der Formel IV, verwendet.

Dieses Verfahren wird, wenn erforderlich, in Gegenwart

eines säurebindenden Mittels, wie unter A beschrieben, durchgeführt.

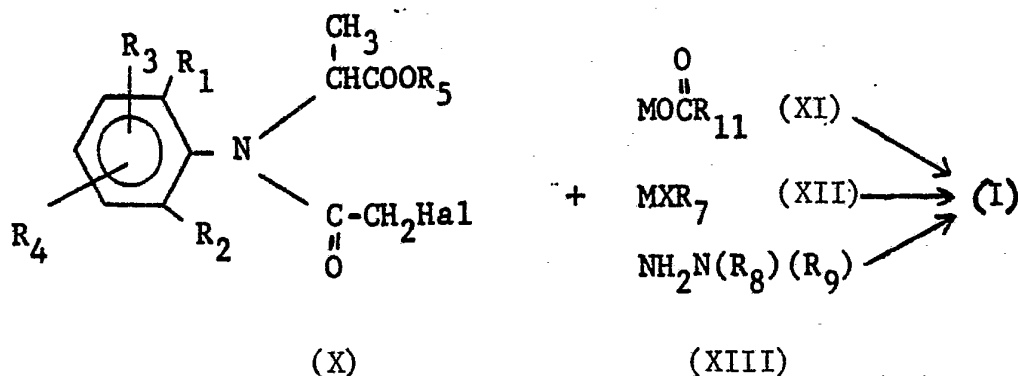
C. Wenn R_6 eine andere Bedeutung als $-\text{CH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ hat:



Hierbei wird die Verbindung der Formel VIII zuerst mit Butyl-Lithium oder Na-Hydrid in das entsprechende Alkalisalz überführt oder aber das Verfahren wird in Gegenwart

eines säurebindenden Mittels analog Verfahren A, vorzugsweise unter Zusatz katalytischer Mengen Alkalijodid, durchgeführt.

D. Wenn R_6 für $-\text{CH}_2\text{XR}_7$, $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OR}_{11}$ oder $-\text{CH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ steht:

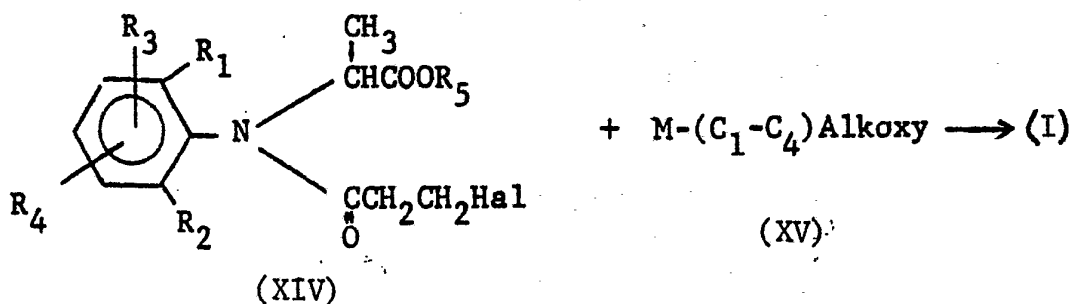


Wenn M = Wasserstoff bedeutet, ist die Verwendung eines salzbildenden Mittels angebracht, wie z. B. eines Oxids, Hydroxids, Hydrids usw. von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Bei Verwendung von Ausgangsstoffen der Formel XIII wird das Endprodukt als Hydrohalogenid erhalten.

Mit milden Basen lässt sich daraus bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur die freie Hydrazinverbindung erhalten. Es eignen sich hierfür z. B. Alkalicarbonate.

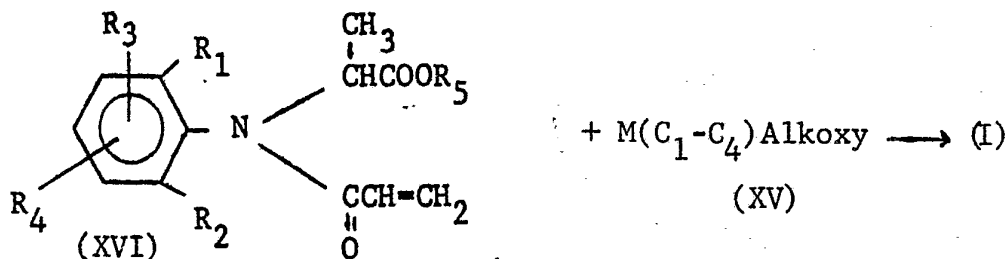
40

E. Wenn R_6 für β -(C_1 - C_4)-Alkoxyäthyl steht:

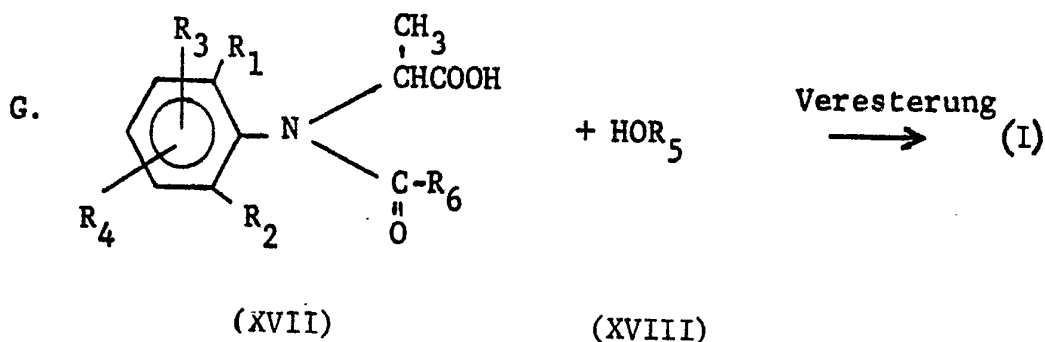


Hierbei wird analog zum Verfahren D gearbeitet.

F. Wenn R_6 für β -(C_1 - C_4)-Alkoxyäthyl steht:

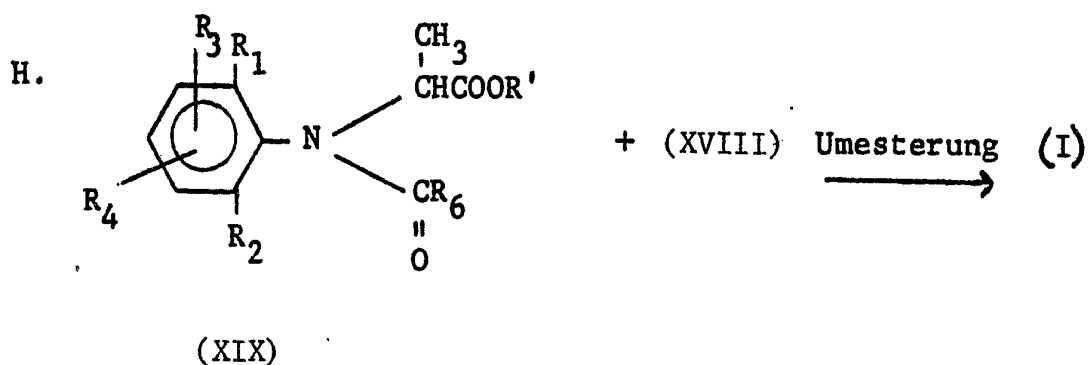


Bei diesem Verfahren wird mit dem Alkohol bzw. mit dem Alkoholat XV (M = Metallatom) eine Michaeladdition durchgeführt.



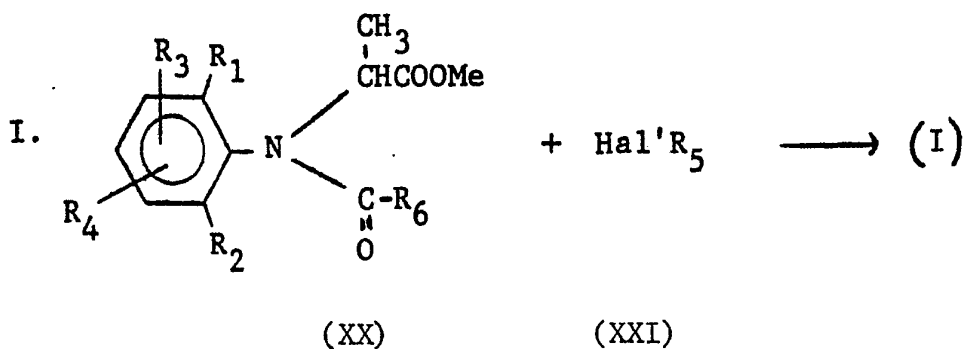
Bei diesem Verfahren wird zweckmässigerweise ein Veresterungskatalysator wie z.B. Mineralsäure, Chlorsulfonsäure, Toluosulfonsäure, Säurechloride wie Thionylchlorid, Acetylchlorid, Phosphoroxychlorid, Oxalylchlorid, 20

Bortrifluoridätherat usw. eingesetzt. Es kann auch mit einem Überschuss an HOR₅ gearbeitet werden. In vielen Fällen ist die azeotrope Veresterungsmethode angebracht.

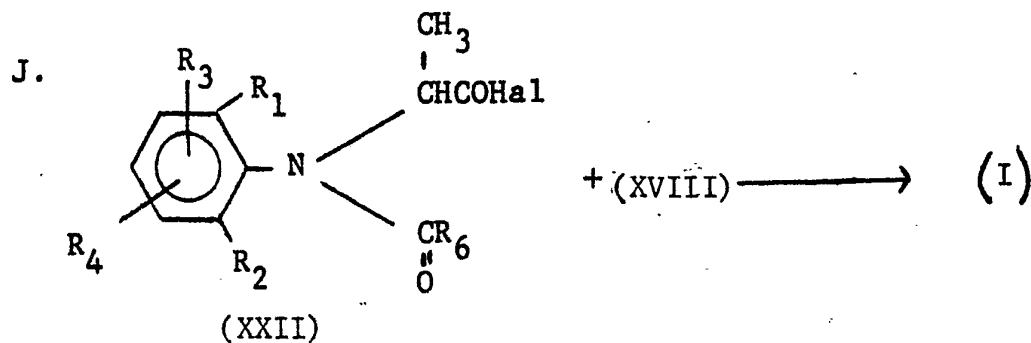


Diese Reaktion wird durch Säuren und Basen katalytisch beeinflusst. Um das Gleichgewicht möglichst nach der gewünschten Richtung zu verschieben, wird mit einem Überschuss an HOR₅ gearbeitet. Die Bedeutungen von R' und R₅ sind verschieden. 40

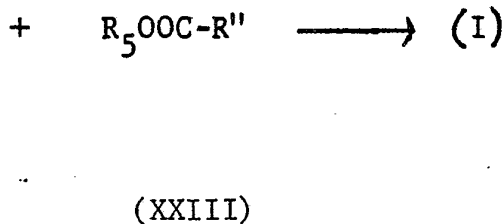
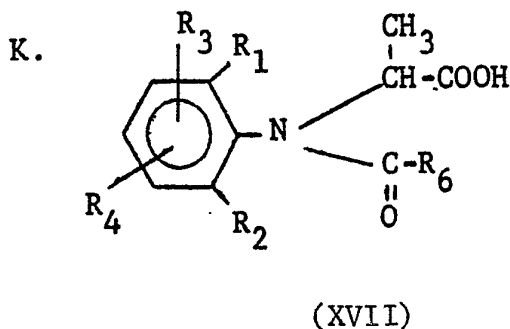
R' steht vorwiegend für niederes Alkyl wie Methyl oder Äthyl.



Hierbei bedeutet Me ein Alkali-, Erdalkali-, Blei- oder Silbermetallatom, Hal' ist Halogen, bevorzugt Chlor, Brom oder Jod.



Hierbei wird auch mit einem säurebindenden Mittel gearbeitet.



R'' bedeutet hierbei niederes Alkyl, bevorzugt Methyl.

Es können bei allen Verfahren grundsätzlich Lösungsmittel verwendet werden, die den Reaktionsteilnehmern gegenüber inert sind.

Beispiele solcher Lösungsmittel sind:

Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petroläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylchlorid, Chloroform; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; N,N-di-alkylierte Amide wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyläthylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Alle Ausgangsstoffe werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt.

Vgl. J. Org. Che. 30, 4101 (1965), Tetrahedron 1967, 487, Tetrahedron 1967, 493, DE-OS 2 417 781, DE-OS 2 311 897, US-PS 3 780 090, US-PS 3 598 859, GB-PS 1 438 311.

Die Herstellungsvariante G ist ebenfalls ein Teil der Erfindung.

Die Ausgangsstoffe sind zum Teil neu und gehören ebenfalls zur Erfindung. Sie zeigen eine bestimmte fungizide Wirkung.

Die Verbindungen der Formel I besitzen nachbarständig zu COOR₅ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Seitenkette und können auf übliche Art in optische Antipoden gespalten werden; so z. B. durch fraktionierte Kristallisation der Salze von II mit einer optisch aktiven Säure und Weiterreaktion der optisch reinen Verbindungen von II zu I oder z. B. durch fraktionierte Kristallisation von XVII mit einer optisch aktiven Base und Weiterreaktion der optisch reinen Verbindungen von XVII zu I. Die Antipoden I besitzen unterschiedliche mikrobizide Wirkungen.

Je nach Substitution können weitere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sein.

Unabhängig von der genannten optischen Isomerie wird in der Regel eine Antropisomerie um die Phenyl — N < Achse in den Fällen beobachtet, wo der Phenylring mindestens in 2,6-Stellung und gleichzeitig unsymmetrisch zu dieser Achse (gegebenenfalls also auch durch die Anwesenheit zusätzlicher Substituenten) substituiert ist.

Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomere durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt der Formel I als Gemisch dieser möglichen Isomeren an.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder anderen Zuschlagstoffen verwendet werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z. B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90%.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichts-Prozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10%) Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate, Pellets (Körner) (1 bis 80%);

Flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser diespergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powders) und Pasten (25 bis 90% in der Handelspackung, 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung); Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50%; 0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung);

b) Lösungen (0,1 bis 20%); Aerosole
Solche Mittel gehören ebenfalls zur Erfindung.

Es wurde überraschend gefunden, dass Verbindungen mit der Struktur der Formel I ein für die praktischen Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum zum Schutze von Kulturpflanzen aufweisen. Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung beispielsweise Getreide, Mais, Reis, Gemüse, Zuckerrüben, Soja, Erdnüsse, Obstbäume, Zierpflanzen, vor allem aber Reben, Hopfen, Gurkengewächse (Gurken, Kürbis, Melonen), Solanaceen wie Kartoffeln, Tabak und Tomaten sowie auch Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) dieser und verwandter Nutzkulturen die auftretenden Pilze eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Pilzen verschont bleiben. Die Wirkstoffe sind gegen die folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (z. B. Erysiphaceae, Sclerotinia, Helminthosporium); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze, Rhizoctonia; Fungi imperfecti (z. B. Moniliales, Piricularia); dann aber besonders gegen die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium oder Plasmopara. Überdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft somit ferner die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen.

Die nachstehenden Substituententypen oder Kombinationen dieser untereinander werden bevorzugt.

- Bei R₁: a) C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy
 b) CH₃, OCH₃
 Bei R₂: a) CH₃, OCH₃, Halogen
 b) CH₃, Chlor
 Bei R₃: a) Wasserstoff, CH₃, Halogen
 b) Wasserstoff
 Bei R₄: Wasserstoff
 Bei R₅: a) C₁-C₄-Alkyl, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist:

- gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl
 - ein bis fünf Halogenatome
 - gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl
 - gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkoxy
 - C₁-C₃-Alkoxy-(C₂-C₄)-alkoxy
 - C₁-C₄-Alkylthio
 - C₁-C₄-Alkylsulfinyl
 - C₁-C₄-Alkylsulfonyl
 - Di-(C₁-C₄)-alkylamino oder -OCY
- b) C₁-C₄-Alkyl, das durch einer der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist:

- C₃-C₇-Cycloalkyl
- ein bis drei Halogenatome
- gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl
- gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkoxy
- C₁-C₃-Alkoxy-(C₂-C₄)-alkoxy
- C₁-C₄-Alkylthio
- C₁-C₄-Alkylsulfinyl
- C₁-C₄-Alkylsulfonyl
- Di-(C₁-C₄)-alkylamino oder -OCY

- Bei R₆: a) -2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl
 -β-(C₁-C₂-Alkoxy)-äthyl
 -CH₂XR₇ (X = Sauerstoff oder Schwefel)
 -CH₂NH-N(R₈)(R₉)
 -CH₂OSO₂R₁₀
 b) -2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl
 -CH₂CH₂OCH₃
 -CH₂OR₇
 -CH₂NH-N(R₈)(R₉)
 -CH₂OSO₂(R₁₀)

- Bei R₇: a) gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl
 b) C₁-C₃-Alkyl

Bei R₈ und

- R₉: a) C₁-C₃-Alkyl
 b) C₁-C₂-Alkyl

Bei R₁₀: C₁-C₂-Alkyl, Methylamin.

Es ergeben sich somit z. B. folgende bevorzugte Gruppen R₁, R₂, R₃, R₄ und R₆ wie unter Formel I definiert

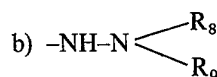
- R₅ = a) C₁-C₄-Alkyl, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist:
- gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl
 - ein bis fünf Halogenatome
 - gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes Phenyl
 - gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkoxy
 - C₁-C₃-Alkoxy-(C₂-C₄)-alkoxy

- C₁-C₄-Alkylthio
- C₁-C₄-Alkylsulfinyl
- C₁-C₄-Alkylsulfonyl
- Di-(C₁-C₄)-alkylamino oder -OCY

oder

- 5 R₁ = C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy
 R₂ = CH₃, -OCH₃, Halogen
 R₃ = Wasserstoff, CH₃, Halogen
 R₄ = Wasserstoff, CH₃
 10 R₅ = b) C₁-C₄-Alkyl, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist:
- C₃-C₇-Cycloalkyl
 - ein bis drei Halogenatome
 - gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl
 - gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkoxy
 - C₁-C₃-Alkoxy-(C₂-C₄)-alkoxy
 - C₁-C₄-Alkylthio
 - C₁-C₄-Alkylsulfinyl
 - C₁-C₄-Alkylsulfonyl
 - Di-(C₁-C₄)-alkylamino oder -OCY
- 20 R₆ = -2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl
 -β-(C₁-C₂-Alkoxy)-äthyl
 -CH₂Z,
 25 mit einer Bedeutung von Z von

- a) -XR₇ (X = Sauerstoff oder Schwefel)



- c) -OSO₂R₁₀, wobei
 gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl

- 30 R₇ = C₁-C₃-Alkyl
 R₈ und R₉ = C₁-C₂-Alkyl oder Monomethylamin bedeuten,
 oder
 35 R₁₀ = CH₃, OCH₃

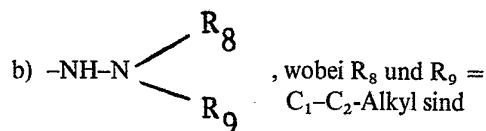
- 40 R₁ = CH₃, OCH₃
 R₂ = CH₃, Chlor
 R₃ = Wasserstoff
 R₄ = Wasserstoff
 R₅ = C₁-C₄-Alkyl, das durch eine der nachfolgend aufgeführten Gruppen substituiert ist:

- C₃-C₇-Cycloalkyl
- ein bis drei Halogenatome
- gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl
- gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkoxy
- CH₃O-C₂-alkoxy
- C₁-C₂-Alkylthio
- C₁-C₂-Alkylsulfinyl
- C₁-C₂-Alkylsulfonyl
- Di-(C₁-C₂-alkylamino) oder

- -OCY, wobei Y für durch Halogen oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₁-C₂-Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl; C₂-C₄-Alkynyl; gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl oder einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten gesättigten oder ungesättigten fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest mit einem Heteroatom steht

$R_6 =$ -2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
 $-\text{CH}_2\text{Z}$

$Z =$ a) OR_7 , wobei $R_7 = \text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$ ist

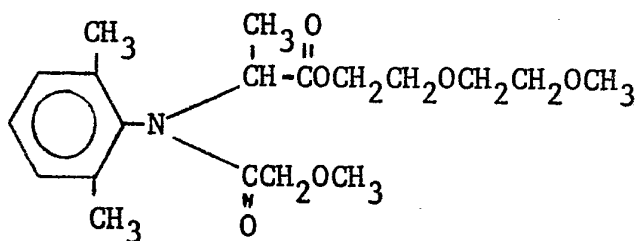


c) $-\text{OSO}_2\text{R}_{10}$ wobei $R_{10} = \text{C}_1\text{-C}_2\text{-Alkyl}$, Monomethylamin.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Prozente und Teile beziehen sich auf Gewicht. Sofern nicht anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirkstoffs der Formel I stets das racemische Gemisch gemeint.

Herstellungsbeispiele Beispiel 1

Herstellung von



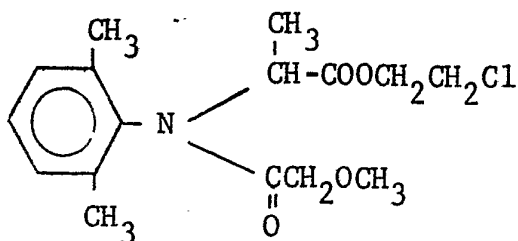
N-(1'-2-[2-Methoxy-äthoxy]äthoxycarbonyl-äthyl)-
N-methoxyacetyl-2,6-dimethylanilin

26,5 g N-(1'-Carboxyäthyl)-N-methoxyacetyl-dimethylanilin, 21 g Diäthylenglykolmonomethyläther, 2 g konz. Schwefelsäure und 150 ml Toluol wurden 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei das entstehende Wasser mit einem Wasserabscheider abgetrennt wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit verdünnter Sodalösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum destilliert;

Sdp. 168–170°/0,05 mbar.

Beispiel 2

Herstellung von



N-(1'-β-Chloräthoxycarbonyl-äthyl)-N-methoxyacetyl-
2,6-dimethylanilin

39,7 g N-(1'-Carboxyäthyl)-N-methoxyacetyl-2,6-dimethylanilin, 40 g 2-Chloräthanol, 1 g p-Toluolsulfonsäure und 400 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei das entstehende Wasser mit einem Wasserabscheider abgetrennt wurde. Das Lösungsmittel und überschüssiges 2-Chloräthanol wurde im Vakuum abge-

dampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit Diäthyläther zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Hexan schmelzen die weissen Kristalle zwischen 86–89°.

5 Auf analoge Weise oder nach einer der hierin beschriebenen Methoden können die nachfolgenden Verbindungen der Formel I hergestellt werden.

Formulierungsbeispiele

Beispiel 3

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
 95 Teile Talkum;
 b) 2 Teile Wirkstoff
 1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
 97 Teile Talkum;

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

Beispiel 4

Granulat: Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
 0,25 Teile Epichlorhydrin,
 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
 3,50 Teile Polyäthylenglykol
 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat wird vorteilhaft zur Bekämpfung von Bodenpilzen verwendet.

Beispiel 5

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 70%igen b) 40%igen c) und d) 25%igen e) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile Wirkstoff
 5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
 10 Teile Kaolin
 12 Teile Champagne-Kreide;
 b) 40 Teile Wirkstoff
 5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
 1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
 54 Teile Kieselsäure;
 c) 25 Teile Wirkstoff
 4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
 19,5 Teile Kieselsäure,
 19,5 Teile Champagne-Kreide,
 28,1 Teile Kaolin;
 d) 25 Teile Wirkstoff
 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,
 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
 16,5 Teile Kieselgur,
 46 Teile Kaolin;

Tabelle I
(R₁ in 2-Stellung)




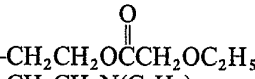

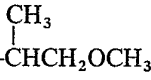


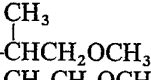
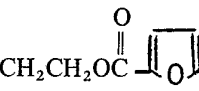

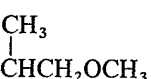
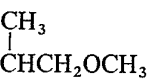


Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Physikalische Konstante
1	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	Sdp. 150–152°C/ 0,2 mbar
2	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	Sdp. 168–170°C/ 0,05 mbar
3	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
4	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	-CH ₂ NHN(CH ₃) ₂	Sdp. 170–175°C/ 0,1 mbar
5	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		
6	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ NHNH- 	
7	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	
8	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ NHN(CH ₃) ₂	
9	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		
10	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	-CH ₂ OCH ₃	
11	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃	
12	CH ₃	CH ₃	H	H		-CH ₂ OC ₂ H ₅	
13	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-CH ₂ OCH ₃	
14	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂		
15	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
16	CH ₃	CH ₃	H	H			
17	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ SCH ₃	Öl
18	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	-CH ₂ OCH ₃	Öl
19	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
20	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		
21	CH ₃	CH ₃	H	H		-CH ₂ OCH ₃	
22	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OSO ₂ C ₂ H ₅	
23	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	Öl
24	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	Öl
25	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
26	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SOC ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	
27	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₂ C≡CH	
28	CH ₃	CH ₃	H	H			
29	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
30	CH ₃	CH ₃	H	H		-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	
31	CH ₃	CH ₃	H	H		-CH ₂ OC ₂ H ₅	
32	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	-CH ₂ OSO ₂ C ₂ H ₅	
33	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ - 	-CH ₂ OCH ₃	
34	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	Smp. 86–89°C
35	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	 Br	

Tabelle I
(Fortsetzung)

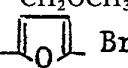
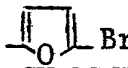







Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Physikalische Konstante
36	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ OCH ₃	
37	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	
38	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
39	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{Cl} \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
40	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	 Br	
41	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
42	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OSO ₂ NHCH ₃	Öl
43	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
44	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{CCl}=\text{CCl}_2 \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
45	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-CH ₂ OC ₃ H _{7-i}	
46	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
47	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	
48	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-CH ₂ OSO ₂ NHCH ₃	
49	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}_4\text{H}_7 \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
50	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
51	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	 Br	
52	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
53	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
54	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{OCCH}_3 \end{array}$	
55	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃		
56	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
57	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₃ H _{7-i}	
58	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
59	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{OCCH}_3 \end{array}$	
60	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
61	CH ₃	Cl	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
62	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
63	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃		
64	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
65	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	-CH ₂ OCH ₃	
66	CH ₃	CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_7 \end{array}$		
67	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Br	-CH ₂ OCH ₃	Smp. 91-93 °C

Tabelle I
(Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Physikalische Konstante
68	CH ₃	Cl	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
69	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		
70	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		
71	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
72	CH ₃	CH ₃	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-CH ₂ OCH ₃	
73	CH ₃	CH ₃	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
74	CH ₃	Cl	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	
75	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
76	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ Cl		
77	CH ₃	OCH ₃	H	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-CH ₂ OCH ₃	
78	CH ₃	Cl	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OC ₂ H ₅	Öl
79	CH ₃	OCH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
80	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂		
81	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
82	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
83	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	-CH ₂ OCH ₃	
84	CH ₃	CH ₃	H	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
85	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
86	CH ₃	OCH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
87	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OCH ₃	
88	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ J	-CH ₂ OCH ₃	
89	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₃ H ₇ i	
90	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	$-\text{CH}_2\text{OCCH}_3$ \parallel O	
91	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH(CH ₂ F) ₂	-CH ₂ OCH ₃	
92	CH ₃	OCH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	
93	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ Cl) ₂	-CH ₂ OCH ₃	Smp. 60,5–62 °C
94	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	
95	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OSO ₂ NH-CH ₃	
96	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ F) ₂	-CH ₂ OCH ₃	
97	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ OC ₃ H ₇ i	
98	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	
99	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	Öl
100	CH ₃	Cl	H	H	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	-CH ₂ OCH ₃	
101	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
102	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
103	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OCH ₃	Öl
104	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
105	CH ₃	Cl	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
106	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ Cl) ₂	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
107	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl		
108	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl		

Tabelle I
(Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Physikalische Konstante
109	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ Cl) ₂	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃	
110	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ SCH ₃	
111	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OSO ₂ CH ₃	
112	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl		
113	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ F) ₂		
114	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ OCH ₃	
115	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	
116	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ NH-N(CH ₃) ₂	Harz
117	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ NH-NH- 	
118	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH(CH ₂ F) ₂	-CH ₂ NHN(CH ₃) ₂	
119	CH ₃	CH ₃	H	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	 Br	

e) 10 Teile Wirkstoff

3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,

5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,

82 Teile Kaolin;

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

Beispiel 6

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

25 Teile Wirkstoff

2,5 Teile epoxidiertes Pflanzenöl,

10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,

5 Teile Dimethylformamid,

57,5 Teile Xylol.

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen der gewünschten Anwendungskonzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Biologische Beispiele

Beispiel 7

Wirkung gegen Phytophthora auf Tomatenpflanzen

a) Residual-protective Wirkung

Tomatenpflanzen wurden nach 3wöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

b) Residual-kurative Wirkung

Tomatenpflanzen wurden nach 3wöchiger Anzucht mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation von 22 Stunden in einer Feuchtkammer bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C wurden die infizierten Pflanzen getrocknet und mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen wieder in die Feuchtkammer gebracht. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte 5 Tage nach der Infektion.

c) Systemische Wirkung

Zu Tomatenpflanzen wurde nach 3wöchiger Anzucht eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006% Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgte nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

50

Beispiel 8

Wirkung gegen Plasmopara viticola auf Reben

Im 4–5-Blattstadium wurden Rebensämlinge mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 6 Tagen bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C wurde der Pilzbefall beurteilt.

60

Beispiel 9

Wirkung gegen Pythium debaryanum auf Rüben

Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wurde auf Karottenschnitzel-Nährlösung kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wurde in Blumentöpfe abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat wurden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige

Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen). Die Töpfe wurden darauf während 2–3 Wochen im Gewächshaus bei etwa 20° aufgestellt. Die Erde wurde dabei durch leichtes Überbrausen stets gleichmässig feucht gehalten.

Bei der Auswertung der Tests wurde der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

Wirkung nach Beizapplikation

Der Pilz wurde auf Karottenschnitzel-Nährlösung kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wurde in Erdschalen abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät, die mit den als Beizpulver formulierten Versuchspräparaten gebeizt worden waren (0,06% Wirkstoff).

Die besäten Töpfe wurden während 2–3 Wochen im Gewächshaus bei etwa 20°C aufgestellt. Die Erde wurde dabei durch leichtes Überbrausen stets gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung wurde der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen bestimmt.

Verbindungen der Formel I zeigten eine gute Wirkung in den obigen Versuchen. So wurde der Krankheitsbefall bei Phytophthora im Vergleich zu Kontrollpflanzen (100% Befall) bei Behandlung mit den Verbindungen Nr. 1, 3, 5, 23, 24, 34, 43, 67, 78, 93, 99, 103 und 116 auf weniger als 10% zurückgedrängt. Bei Plasmopara bewirkten die Verbindungen Nr. 1, 3, 5, 34, 67, 93 und 103 ebenfalls eine Befallsreduktion auf weniger als 10% und nach Behandlung mit einer der Verbindungen Nr. 1, 5, 23, 24, 34, 67 oder 93 gegen Pythium liefen über 80% der Zuckerrübensamen auf. Dabei zeigten die Pflanzen ein gesundes Aussehen.