



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 370 A5

4(51) A 01 N 37/46
 A 01 N 37/42
 A 01 N 37/18
 A 01 N 37/34
 A 01 N 35/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 291 209 6
 (31) P3521131.8
 P3602243.8

(22) 11.06.86
 (32) 13.06.85
 25.01.86

(44) 08.07.87
 (33) DE

(71) siehe (73)

(72) Lunkenheimer, Winfried, Dr.; Scheinpflug, Hans, Dr.; Brandes, Wilhelm, Dr., DE

(73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue E-Isomere von N^α-(2-Cyan-2-alkoximino-acetyl)-aminosäurederivaten und -peptiden der allgemeinen Formel (I),



in welcher R, R¹, R², R³ und X die in der Beschreibung gegebenen Bedeutungen haben, als Wirkstoffe enthalten. Die neuen E-Isomeren von N^α-(2-Cyan-2-alkoximinoacetyl)-aminosäurederivaten und -peptiden weisen insbesondere fungizide Wirkungen auf.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Verbindungen wie beispielsweise N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, Zink-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat und N-Ethylaminocarbonyl-2-cyano-2-methoximino-acetamid gute fungizide Wirksamkeit besitzen (vgl. z.B. US-PS 2553770, US-PS 2457674 und DE-OS 2312956). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer voll befriedigend.

Ziel der Erfindung

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine höhere Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen, wie das N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, das Zink-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat und das N-Ethylaminocarbonyl-2-cyano-2-methoximinoacetamid, welche konstitutionell beziehungsweise wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind. Die erfindungsgemäßen Stoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurden neue E-Isomere von N^α-(2-Cyan-2-alkoximino-acetyl)-aminosäurederivaten und -peptiden der allgemeinen Formel (I)



in welcher

- R für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cyanalkyl, Azoalkylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl sowie für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht;
- R¹ für Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl sowie für Alkoxycarbonylamino steht;
- R² für Wasserstoff oder Alkyl steht;
- R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Hydroxycarbonylalkyl, Aminocarbonylalkyl, Azolylalkyl, Cyanalkyl, Hydroxyalkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Phenylalkyl sowie für die Gruppierung



steht, wobei

- R⁴ für Wasserstoff, Alkyl sowie gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht;
- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht und
- Z für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette steht;
- R¹ und R³ gemeinsam mit dem Stickstoff-Atom und dem Kohlenstoffatom, an die sie gebunden sind, für einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus stehen;
- R² und R³ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für Cycloalkyliden stehen und
- X für die Gruppierung -OR^I oder NR^{II}R^{III} steht, wobei
 - R^I für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder für Alkynyl steht;
 - R^{II} für Wasserstoff oder Alkyl steht;
 - R^{III} für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Hydroxycarbonylalkyl, Aminocarbonylalkyl, Alkylaminocarbonylalkyl, Dialkylaminocarbonylalkyl, Cyanoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für einen Acylamino-Rest oder für die Gruppierung



- R^{IV} für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder
- R^{II} und R^{III} gemeinsam mit dem Stickstoff-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, der weitere Heteroatome enthalten kann,

sowie deren physiologisch verträglichen gegebenenfalls substituierten Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Salze sowie Metallsalz-Komplexe.

Die Verbindungen der Formel (I) besitzen für den Fall, daß R² und R³ unterschiedliche Bedeutung haben, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; sie können somit auch als optische Isomere (D- und L-Konfiguration) vorliegen, die in unterschiedlichen Mengenverhältnissen anfallen können. Vorwiegend fallen sie als Racemate an.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die E-Isomeren von N^α-(2-Cyan-2-alkoximinoacetyl)-aminosäurederivaten und -peptiden der Formel (I)



in welcher

- R für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cyanalkyl, Azolylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl sowie für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht;
 R¹ für Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl sowie für Alkoxy-carbonylamino steht;
 R² für Wasserstoff oder Alkyl steht;
 R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Hydroxy-carbonylalkyl, Aminocar-bonylalkyl, Azolylalkyl, Cyanalkyl, Hydroxyalkyl, Alkenyl, Alkynyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Phenylalkyl sowie für die Gruppierung

R⁴-SO_n-Z- steht, wobei

- R⁴ für Wasserstoff, Alkyl sowie gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl steht;
 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht und
 Z für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette steht;
 R¹ und R³ gemeinsam mit dem Stickstoff-Atom und dem Kohlenstoffatom, an die sie gebunden sind, für einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus stehen;
 R² und R³ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für Cycloalky-liden stehen und
 X für die Gruppierung -OR^I oder NR^{II}R^{III} steht, wobei
 R^I für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder für Alkynyl steht;
 R^{II} für Wasserstoff oder Alkyl steht;
 R^{III} für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Hydroxy-carbonylalkyl, Aminocar-bonylalkyl, Alkylaminocar-bonylalkyl, Dialkylaminocar-bonylalkyl, Cyanoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für einen Acylamino-Rest oder für die Gruppierung

-N=CH-R^{IV} steht, wobei

- R^{IV} für Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
 oder
 R^{II} und R^{III} gemeinsam mit dem Stickstoff-Atom, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, der weitere Heteroatome enthalten kann,
 sowie deren physiologisch verträglichen gegebenenfalls substituierten Ammonium-, Alkali- oder Erdalkali-Salze sowie Metallsalz-Komplexe erhält, wenn man
 (a) Aminosäure-Derivate der Formel (II)

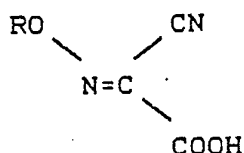


in welcher R¹, R², R³ und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit den carboxy-aktivierten Derivaten der E-Isomeren der Carbonsäuren der Formel (III)



in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,
 oder

(b) carboxy-aktivierte Derivate der E-Isomeren von Carbonsäuren der Formel (III)



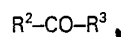
(III)

in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat, zunächst mit Aminen der Formel (IV)



(IV)

in welcher R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, anschließend mit Carbonyl-Derivaten der Formel (V)



(V)

in welcher R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und schließlich mit Isonitrilen der Formel (VI)



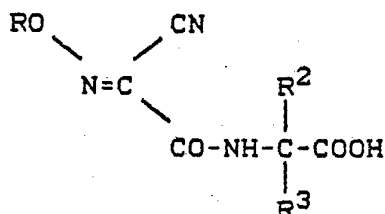
(VI)

in welcher

R^5 für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cyanoalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Phenylalkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

(c) carboxy-aktivierte Derivate der E-Isomeren von Aminosäuren der Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

R, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminen der Formel (VII)



(VII)

in welcher

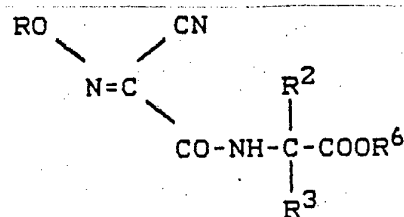
R^{II} und R^{III} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

(d) E-Isomere von Aminosäurederivaten der Formel (Ib)



(Ib)

in welcher

R, R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

R^6 für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, mit Aminen der Formel (VII)



(VII)

in welcher

R^{II} und R^{III} die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I), in denen X für eine Hydroxy-Gruppe steht, können mit Aminen und Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden, -carbonaten oder -hydrogencarbonaten sowie Ammoniumhydroxid Salze bilden —, außerdem können sie mit Schwermetallsalzen Metall-Komplexe bilden.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen E-Isomeren von N^α-(2-Cyan-2-alkoximinoacetyl)-aminosäure-derivaten und -peptiden der Formel (I) sowie deren gegebenenfalls substituierten Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Salze sowie Metallsalz-Komplexe insbesondere starke fungizide Eigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäßen E-Isomeren von N^α-(2-Cyan-2-alkoximinoacetyl)-aminosäurederivaten und -peptiden sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen

- R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cyanalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für 1,2,4-Triazol-1-ylalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt seien: Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl, Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Phenyl; oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen genannt seien;
- R¹ für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder für Alkoxy-carbonylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht;
- R² für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- R³ für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy-carbonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und im Alkylteil, für Hydroxycarbonylalkyl und Aminocarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für 1,2,4-Triazol-1-ylalkyl, 1,2,4-Triazol-4-ylalkyl, Imidazol-4-ylalkyl und Pyrazol-1-ylalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cyanalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen genannt seien, ferner für gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten jeweils vorzugsweise die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder für die Gruppierung

R⁴-SO_n-Z- steht, wobei

- R⁴ für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen,
- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht und
- Z für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- R¹ und R³ gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom, an die sie gebunden sind, für einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus stehen;
- R² und R³ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für Cycloalkyliden mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
- X für die Gruppierungen -OR^I oder -NR^{II}R^{III} steht, wobei
- R^I für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- R^{II} für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;
- R^{III} für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und im Alkylteil, für Dialkylaminoalkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Alkoxy-carbonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und im Alkylteil, Hydroxycarbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Aminocarbonylalkyl, Alkylaminocarbonylalkyl oder Dialkylaminocarbonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, für Cyanalkyl mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen im Alkylteil, gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten jeweils die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, für gegebenenfalls gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage kommen, für Alkyl-carbonylamino oder Alkoxy-carbonylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil beziehungsweise im Alkoxyteil, außerdem für Aminocarbonylamino, Alkylaminocarbonylamino und Dialkylaminocarbonylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie für Formylamino oder für die Gruppierung

-N=CH-R^{IV} steht, wobei

- R^{IV} für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen,

oder

R^{II} und R^{III} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls Sauerstoff oder Stickstoff als weitere Heteroatome enthalten kann und gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxycarbonyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Aminocarbonyl sowie Alkylaminocarbonyl und Dialkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen substituiert sein kann.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyl, Propargyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, für 1,2,4-Triazol-1-ylalkyl und Pyrazol-1-ylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten insbesondere genannt seien: Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl und gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl; ferner für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht;

R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei als Substituenten insbesondere die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen; ferner für Methoxycarbonylamino oder Ethoxycarbonylamino steht;

R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht;

R^3 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, für Methoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, Hydroxycarbonylmethyl, Hydroxycarbonylethyl, Aminocarbonylmethyl, Aminocarbonylethyl, für 1,2,4-Triazol-1-ylalkyl, 1,2,4-Triazol-4-ylalkyl, Imidazol-4-ylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cyanmethyl, Cyanethyl, für Allyl, für Propargyl, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht; ferner für gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen, ferner für die Gruppierung

R^4-SO_n-Z- steht, wobei

R^4 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder für gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten insbesondere die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen,

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht und

Z für eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht;

R^1 und R^3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom, an die sie gebunden sind, für einen 5- bis 6gliedrigen Heterocyclus stehen;

R^2 und R^3 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für Cyclopropylen stehen, und

X für die Gruppierungen $-OR^I$ oder $-NR^{II}R^{III}$ steht, wobei

R^I für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Allyl sowie Propargyl steht;

R^{II} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht;

R^{III} für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Allyl, Propargyl, für Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor- und Chloratomen, für Alkoxyalkyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und im Alkylteil, für Dialkylaminoalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für Alkoxy-carbonylalkyl, Hydroxycarbonylalkyl, Aminocarbonylalkyl, Alkylaminocarbonylalkyl oder Dialkylaminocarbonylalkyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, Cyanoalkyl; ferner für gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten jeweils die bei R bereits genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen; für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, für Alkylcarbonylamino oder Alkoxy-carbonylamino mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil beziehungsweise im Alkoxyteil, für Aminocarbonylamino, Methylaminocarbonylamino, Ethylaminocarbonylamino, Dimethylaminocarbonylamino, Diethylaminocarbonylamino, Methyl-ethylaminocarbonylamino sowie für Formylamino oder für die Gruppierung

$-N=CH-R^{IV}$ steht, wobei

R^{IV} für Methyl, Ethyl, für gegebenenfalls ein- oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten die bei R bereits vorzugsweise genannten Phenylsubstituenten in Frage kommen; oder

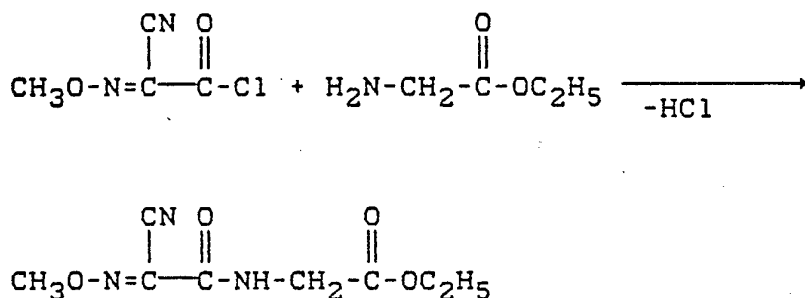
R^{II} und R^{III} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls Sauerstoff oder Stickstoff als weitere Heteroatome enthalten kann und gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Hydroxycarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl sowie Methyl-ethylaminocarbonyl substituiert sein kann.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch die Alkali-, Erdalkali- und gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze der E-Isomeren derjenigen N^{α} -(2-Cyan-2-alkoximinoacetyl)-amino-säure- und -peptid-Derivate der Formel (I), in denen X für eine Hydroxygruppe steht und R, R^1 , R^2 und R^3 die Bedeutungen haben, die bereits für diese Substituenten genannt wurden.

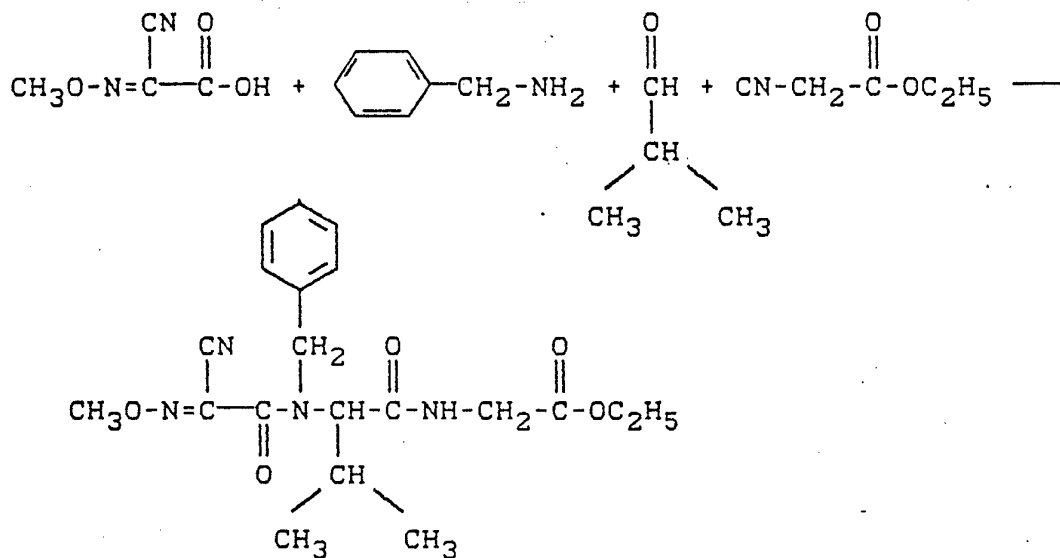
Für diese Salzbildung können Alkali- und Erdalkalihydroxide, -carbonate oder -hydrogencarbonate oder Amine und Ammoniumhydroxid eingesetzt werden. Hierzu gehören vorzugsweise Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid; Ammoniak; primäre Amine, wie Methylamin und Isopropylamin; sekundäre Amine, wie Dimethylamin und Dicyclohexylamin; tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin und N,N-Dimethylbenzylamin sowie Ammoniumhydroxide, wie Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxid. Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte, aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe und denjenigen substituierten N^α-(2-Cyan-alkoxaminoacetyl)-aminosäure- und -peptid-Derivaten der Formel (I), in denen die Substituenten R, R¹, R², R³ und X die Bedeutungen haben, die bereits für diese Substituenten genannt wurden.

Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen. Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

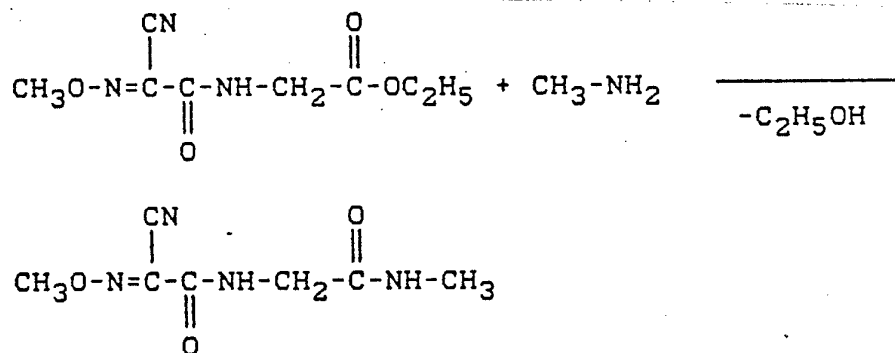
Verwendet man beispielsweise Glycinethylester und 2-Cyan-2-methoximino-acetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise 2-Cyan-2-methoximinoessigsäure, Benzylamin, Isobutyraldehyd und Isocyanessigsäureethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise N-(2-Cyan-2-methoximinoacetyl)-glycinethylester und Methylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminosäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und X die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden. Die Aminosäure-Derivate der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XV, Teil 1 und 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974; bzw. R. C. Sheppard, A Specialist Periodical Report, Amino-acids, Peptides and Proteins, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London 1978, bzw. I. P. Greenstein and M. Winitz, Chemistry of Amino Acids, I. Wiley sons Inc., New York, London 1961; bzw. E. Schröder and K. Lübke, The Peptides Vol. I, Academic Press, New York, London 1965) oder können nach den dort angegebenen Verfahren erhalten werden. Die außerdem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) und ebenfalls des Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden carboxy-aktivierten Derivate der E-Isomeren der Carbonsäuren sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R die oben genannte Bedeutung.

Die carboxy-aktivierten Derivate der E-Isomeren der Carbonsäuren der Formel (III) sind, ausgenommen das E-Isomere der 2-Cyan-2-methoximino-essigsäure (vgl. I. J. Belasco und F. J. Baude, Pestic. Sci., 12, 27, 1981) nicht bekannt. Man erhält die carboxy-aktivierten Derivate der Carbonsäuren der Formel (III), wenn man nach allgemein bekannten Verfahren die Carbonsäureester der Formel (VIII)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

R^7 für Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, steht,

zunächst mit einem Alkalihydroxid, wie beispielsweise Natriumhydroxid, und anschließend mit einer Säure, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, oder mit einem sauren Ionenaustauscher in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, Ether oder Gemische von Alkoholen oder Ethern mit Wasser, bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 20 und 40°C, umsetzt.

Vorzugsweise erfolgt die Verseifung mit Kaliumhydroxid in Gegenwart eines Wasser/Ethanol-Gemisches, wobei das Reaktionsgemisch bei 20°C im Vakuum eingedampft wird und das entstehende Kaliumsalz mit z. B. Oxalylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt wird (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Carbonsäureester der Formel (VIII) sind teilweise bekannt (vgl. I. J. Belasco und F. J. Baude, Pestic. Sci., 12, 27, 1981) oder können nach dem dort beschriebenen Verfahren erhalten werden, in dem man die E-Isomeren der Carbonsäureester der Formel (IX)



in welcher

R^7 die oben genannte Bedeutung hat und

M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium, vorzugsweise für Natrium steht, mit einer Verbindung der Formel (X)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat und

W für Halogen, einen Sulfonyldioxy- oder Sulfonyloxy-Rest, wie vorzugsweise Chlor, Brom, Jod, $-\text{OSO}_2\text{OCH}_3$, $-\text{OSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ oder



stent,

gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie beispielsweise Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Diazabicycloundecan (DBU), und in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie beispielsweise Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril, bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C umsetzt.

Die E-Isomeren der Carbonsäureester der Formel (IX) sind bekannt (vgl. z. B. G. Kinast, Liebigs Ann. Chem., 1981, 1561; M. Conrad und A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges., 42, 735, 1909) und können nach den dort beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel (X) sind allgemein bekannte Alkylierungsmittel.

Als carboxy-aktivierte Derivate der Carbonsäure der Formel (III) kommen alle Carboxy-aktivierten Derivate infrage, wie Säurehalogenide, wie z. B. Säurechloride, Säureazide, ferner symmetrische und gemischte Anhydride, wie beispielsweise die gemischten O-Alkylkohlenstoffanhydride, weiterhin aktivierte Ester, wie z. B. p-Nitrophenylester oder N-Hydroxysuccinimidester sowie mit Kondensationsmitteln, wie z. B. Dicyclohexylcarbodiimid oder Carbonyldiimidazol, in situ erzeugte aktivierte Formen der Carbonsäuren.

Vorzugsweise werden die den Carbonsäuren der Formel (III) entsprechenden Säurechloride eingesetzt. Sie können hergestellt werden, indem man die Carbonsäuren der Formel (III) oder deren Salze mit einem Halogenierungsmittel, wie beispielsweise Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Oxalylchlorid, in allgemein bekannter Art und Weise umsetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Oxalylchlorid zusammen mit dem Natrium- oder Kaliumsalz der Carbonsäure der Formel (III), da unter diesen Bedingungen die Isomerisierung minimal ist.

Die Acylierung mit den carboxy-aktivierten Derivaten kann in wäßrigem oder nichtwäßrigem Medium durchgeführt werden; geeignete Medien sind dabei Ketone, wie z. B. Aceton; Ester, wie z. B. Ethylacetat; Amine, wie z. B. Dimethylformamid; Nitrile, wie z. B. Acetonitril; Chlorkohlenwasserstoffe, wie z. B. Methylenchlorid, Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol; oder Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran bzw. deren Mischungen.

Die Acylierung mit einem Säurehalogenid kann in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie vorzugsweise eines tertiärenamins, wie z. B. Triethylamin, Pyridin, oder einer anorganischen Base, wie z. B. Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat, durchgeführt werden.

Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Isonitrile sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^5 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Cyanoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, im Alkylteil, für Alkoxy-carbonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und im Alkylteil, ferner für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen genannt seien, oder für gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten jeweils vorzugsweise die bei R bereits vorzugsweise genannten Phenylalkylsubstituenten in Frage kommen.

Die Isonitrile der Formel (VI) sind teilweise bekannt (vgl. z. B. I. Ugi, Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York, 1971) bzw. können sie in analoger Weise nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die entsprechenden formylierten primären Amine beispielsweise mit Phosgen oder Phosphoroxichlorid in Gegenwart eines tertiärenamins, wie z. B. Pyridin oder Triethylamin, unter Wasserabspaltung umsetzt.

Die außerdem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine und Carbonyl-Derivate sind durch die Formel (IV) beziehungsweise (V) allgemein definiert. In diesen Formeln haben R^1 bzw. R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen.

Die Amine der Formel (IV) und die Carbonyl-Derivate der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminosäure-Derivate, die Teil der Erfindung sind, sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, R^2 und R^3 vorzugsweise die Bedeutung, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden.

Als Acylierungsmittel entsprechend den Aminosäure-Derivaten der Formel (Ia) kommen alle carboxy-aktivierten Derivate in Frage, die im Zusammenhang mit den Acylierungsmitteln entsprechend den Carbonsäuren-Derivaten der Formel (III) bereits genannt wurden, vorzugsweise Azide, O-Alkylkohlen-säureanhydride sowie mit Dicyclohexylcarbodiimid in-situ erzeugte aktivierte Derivate.

Die Aminosäure-Derivate der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die außerdem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel haben R^{II} und R^{III} die obengenannten Bedeutungen.

Die Amine der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminosäurederivate sind durch die Formel (Ib) allgemein definiert. In dieser Formel haben R, R^2 und R^3 vorzugsweise die Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden. R^6 steht vorzugsweise für Methyl oder Ethyl.

Die Aminosäurederivate der Formel (Ib) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

Als Verdünnungsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (a) Wasser und inerte, organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören Ketone, wie Aceton oder Ethylmethylether; Ester wie Ethyl- oder Methylacetat; Amide wie Dimethylformamid; Nitrile wie Acetonitril; Chlorkohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff; Kohlenwasserstoffe, wie Toluol; oder Ether, wie Tetrahydrofuran; bzw. deren Mischungen.

Als Säurebindemittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (a) übliche anorganische und organische Säurebinder in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin oder N-Methylmorpholin; sowie anorganische Basen, wie Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -60 bis $+120^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei -20 bis $+40^\circ\text{C}$.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) arbeitet man vorzugsweise in äquimolaren Mengen.

Dabei werden die Aminosäurederivate der Formel (II) als reine optische Isomere (D bzw. L-Form) oder als Racemate eingesetzt.

Als Verdünnungsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (b) alle üblichen inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol oder Ethanol; Ether, wie Diethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; sowie Ketone, wie Aceton.

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

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) arbeitet man vorzugsweise in äquimolaren Mengen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (c) in Frage kommenden Verdünnungsmittel, Katalysatoren und Säurebindemittel entsprechen denen des Verfahrens (a).

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) arbeitet man vorzugsweise in äquimolaren Mengen. Als Verdünnungsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (d) vorzugsweise Alkohole in Frage, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 und $+60^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei 0 bis 20°C .

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol der Verbindungen der Formel (Ib) 1 bis 10 Mol Amin der Formel (VII) ein.

Die Metallsalz-Komplexe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z. B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z. B. Ethanol und Hinzufügen zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation reinigen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Schädlingsbekämpfungsmittel geeignet.

Zum Beispiel werden fungizide Mittel im Pflanzenschutz eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt.

Pythium-Arten, die beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubense*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

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*;

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*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Als Schädlingsbekämpfungsmittel können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von *Plasmopara*-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*, an Reben und *Phytophthora*-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*, an Tomaten eingesetzt werden. Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung entfalten, sondern teilweise auch kurativ wirksam sind, also bei Anwendung nach der Kontamination mit den Sporen des Pilzes. Weiterhin ist auf die teilweise systemische Wirkung der Stoffe hinzuweisen. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanzen zuführt.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt; z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromate oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit 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 synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

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, Ferrocyancyanblau 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 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Bakteriziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Tauchen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln, Verdampfen, Injizieren, Verschlammern, Verstreichen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbeizen oder Inkrustieren.

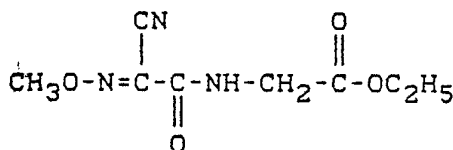
Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 %.

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

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

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

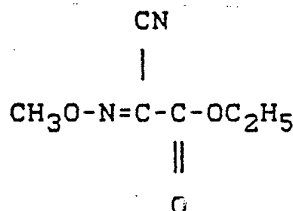


(Verfahren a)

Es werden 60,5 g (0,427 Mol) Glycinethylester-hydrochlorid in 450 ml Dichlormethan suspendiert, 86,2 g (0,853 Mol) Triethylamin und 5,2 g (0,043 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden dazugegeben, das Reaktionsgemisch wird 15 Minuten bei 20°C gerührt und eine Lösung von 62,5 g (0,427 Mol) 2-Cyan-2-methoximino-acetylchlorid (E-Isomeres) wird bei 0°C in einer Stunde zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang bei 0°C und dann 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Waschen mit 1 M Salzsäure (2mal je 300 ml), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2mal je 200 ml) und Wasser (2mal je 300 ml) wird die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft.

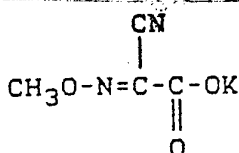
Man erhält 81,0 g (89% der Theorie) N²-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycinethylester (E-Isomeres) als braunes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{25} = 1,4699$.

Herstellung des Ausgangsproduktes

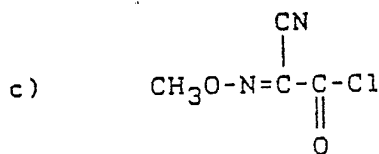


In eine Suspension von 164 g (1 Mol) 2-Cyan-2-hydroximinoessigsäureethylester, Natriumchlorid (G. Kinast, Liebig's Ann. Chem., 1981, 1561) und 138 g pulverisiertem Kaliumcarbonat in 1,5 l Aceton werden 161 g (1,25 Mol) Dimethylsulfat (98%ig) in 30 Minuten getropft und das Reaktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird über Kieselgur filtriert und eingedampft.

Man erhält 124,8 g 2-Cyan-2-methoximino-essigsäure-ethylester (E-Isomeres) als rotbraunes Öl von 85% Reinheit (GC). Die Ausbeute beträgt demnach 68% der Theorie. Nach Chromatographie an der fünffachen Menge Kieselgel 60 mit Chloroform erhält man ein 93%iges hellgelbes Öl.

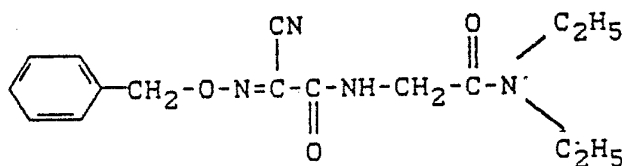


In eine Lösung von 124,8 g (0,672 Mol) 84%igem 2-Cyan-2-methoximino-essigsäureethylesters (E-Isomeres) in 500 ml Ethanol wird bei 20°C eine Lösung von 45,1 g (0,806 Mol) Kaliumhydroxid in 500 ml Wasser getropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 40°C gerührt. Die Lösung wird im Vakuum bei 40°C eingedampft, der Rückstand mit Methanol 30 Minuten verrührt, abgesaugt, mit Ethanol, Acetonitril und Dichlormethan gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 58,6 g (53% der Theorie) des Kaliumsalzes von 2-Cyan-2-methoximino-acetat (E-Isomeres).



20 g (0,12 Mol) des Kaliumsalzes von 2-Cyan-2-methoximinoacetat (E-Isomeres) werden in 250 ml trockenem Ether suspendiert und nach Zugabe von einigen Tropfen Dimethylformamid bei 0°C tropfenweise mit 76,2 g (0,6 Mol) Oxalylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 0°C gerührt, filtriert und das Filtrat im Vakuum bei Raumtemperatur eingedampft. Man erhält 13,5 g (77% der Theorie) 2-Cyan-2-methoximinoacetylchlorid (E-Isomeres) als gelbes Öl, das sofort weiter umgesetzt wird.

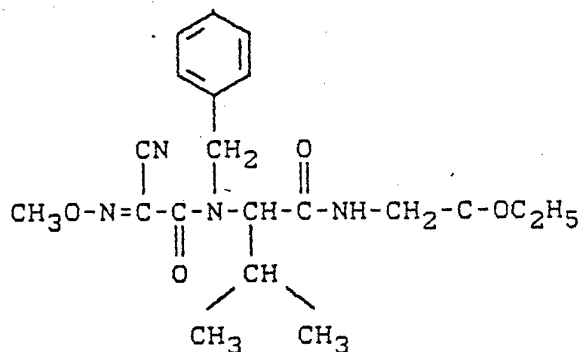
Beispiel 2



(Verfahren a)

In eine Lösung von 5,87 g (0,02 Mol) Glycindiethylamid, 5,05 g (0,05 Mol) Triethylamin und 0,61 g (0,005 Mol) 4-Dimethylaminopyridin in 75 ml Dichlormethan wird bei 0°C eine Lösung von 11,1 g (0,05 Mol) 2-Benzoyloximino-2-cyanacetylchlorid (E-Isomeres) in 50 ml Dichlormethan getropft und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 0°C und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Dichlormethan verdünnt, mit 1 M Salzsäure, 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird aus Ligroin/Essigester umkristallisiert. Man erhält 4,0 g (25% der Theorie) N^α-(2-Benzoyloximino-2-cyan-acetyl)-glycindiethylamid (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 76–81°C.

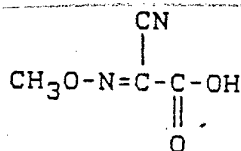
Beispiel 3



(Verfahren b)

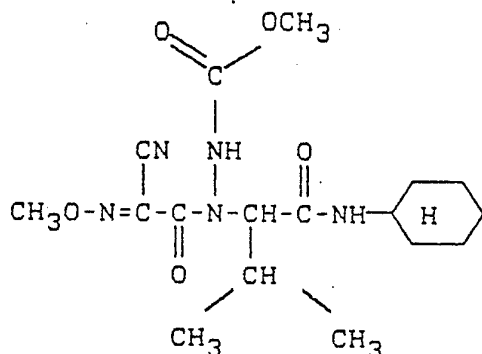
In eine Lösung von 15,3 g (0,12 Mol) 2-Cyan-2-methoximinoessigsäure (E-Isomeres), 8,65 g (0,12 Mol) Isobutyldehyd und 12,85 g (0,12 Mol) Benzylamin in 150 ml Methanol werden bei 0°C eine Lösung von 13,6 g (0,12 Mol) Isocyanessigsäureethylester (D. Hoppe und U. Schollkopf, Liebigs Ann. Chem., **763**, 1, 1972) in 100 ml Methanol getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt 13 Stunden bei 20°C. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand zwischen je 300 ml Wasser und Essigester verteilt, die organische Phase mit je 200 ml 1 M Salzsäure, 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 14,4 g (30% der Theorie) N-[N^α-Benzyl-N^α-(2-cyan-2-methoximino-acetyl)-DL-valyl]-glycinethylester (E-Isomeres) als braunes Öl.

Herstellung des Ausgangsproduktes



In eine Mischung aus 83 g (0,5 Mol) 2-Cyan-2-methoximinoessigsäureethylester (E-Isomeres) und 250 ml Wasser wird bei 20–30°C 550 ml (0,55 Mol) 1 M Natronlauge getropft und das Reaktionsgemisch 3 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit Ether gewaschen und auf eine Säule von 1 l Lewatit S 100 (H⁺-Form, zuvor mit Aceton gewaschen) aufgetragen. Mit je 1 l Aceton und Acetonitril wird eluiert und das Eluat bei 30–40°C im Vakuum eingedampft. Man erhält 63,2 g (99% der Theorie) 2-Cyan-2-methoximino-essigsäure (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 48–49°C.

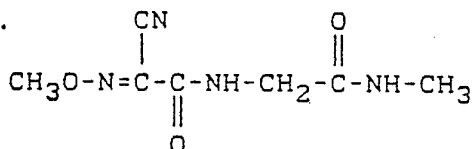
Beispiel 4



(Verfahren b)

In eine Lösung von 6,4 g (0,05 Mol) 2-Cyan-2-methoximinoessigsäure (E-Isomeres), 4,5 g (0,05 Mol) Carbazinsäuremethylester und 3,6 g (0,05 Mol) Isobutyraldehyd in 75 ml Methanol wird bei 0°C eine Lösung von 5,5 g (0,05 Mol) Cyclohexylisocyanid getropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand zwischen je 200 ml Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase mit je 150 ml 1 M Salzsäure, 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhält 9,0 g (47% der Theorie) N^α-(2-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-N^α-methoxycarbonylamino-DL-valine)cyclohexylamid (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 132–134°C.

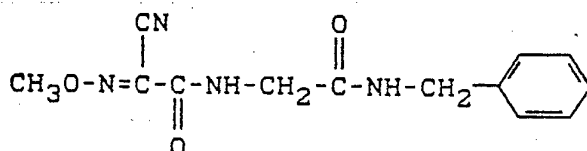
Beispiel 5



(Verfahren c)

Zu einer Lösung von 11,8 g (0,0553 Mol) n-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycinethylester (E-Isomeres) in 50 ml Methanol werden bei 0°C 24,5 ml (0,166 Mol) einer 6,8 M Lösung von Methylamin in Methanol getropft. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt noch eine Stunde bei 20°C. Nach Kühlung auf 10°C wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und bei 40°C getrocknet. Man erhält 7,0 g (64% der Theorie) N^α-(2-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycine)methylamid (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 140–141°C.

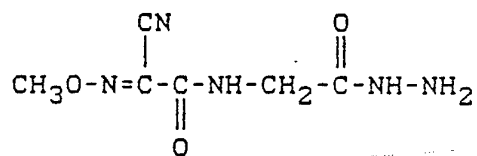
Beispiel 6



(Verfahren c)

Zu einer Lösung von 7,1 g (0,0356 Mol) N^α-(2-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycine)hydrazid (E-Isomeres) in 70 ml Dimethylformamid wird eine Lösung von 7,0 g (0,0712 Mol) konzentrierter Salzsäure in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben und bei –20°C 5,15 g (0,042 Mol) Isoamylnitrol (97%ig) zugegetropft. Nach 15 Minuten Rühren bei –20°C wird eine Lösung von 10,8 g (0,107 Mol) Triethylamin in 15 ml Dimethylformamid bei –20°C zugegetropft und anschließend eine Lösung von 4,2 g (0,0392 Mol) Benzylamin in 3,5 ml Dimethylformamid hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 65 Stunden bei 0°C aufbewahrt, 24 Stunden bei 20°C gerührt und dann in 150 ml Wasser gegossen. Man extrahiert mit Essigester (2mal je 150 ml), wäscht den Extrakt mit je 100 ml 1 M Citronensäure, 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Man erhält 6,2 g (64% der Theorie) N^α-(2-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycine)benzylamid (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 101–102°C.

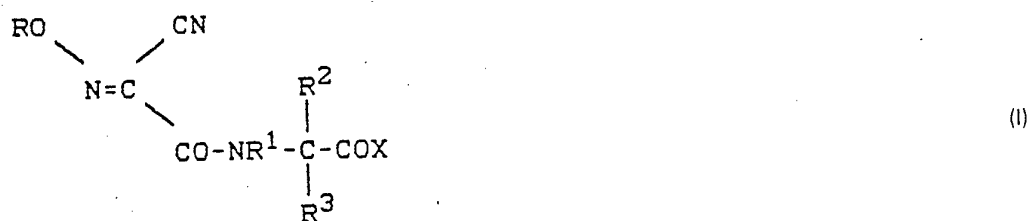
Herstellung des Ausgangsproduktes



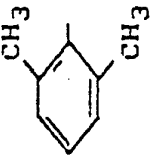
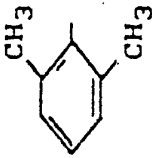
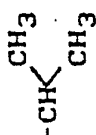
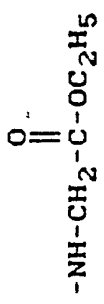
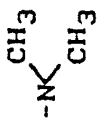
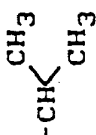
In eine Lösung von 30 g (0,155 Mol) N-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycinethylester (E-Isomeres) in 150 ml Ethanol wird bei 24–30°C 15,5 g (0,31 Mol) Hydrazinhydrat getropft und das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 10°C wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit 200 ml Ether gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

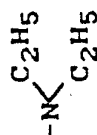
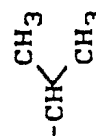
Man erhält 28,1 g (91 % der Theorie) N^a-(2-Cyan-2-methoximino-acetyl)-glycinhydrazid (E-Isomeres) mit dem Schmelzpunkt 167–168°C.

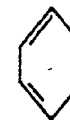
In analoger Weise und entsprechend den erfindungsgemäßen Verfahren werden die nachfolgenden E-Isomeren der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

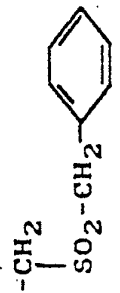


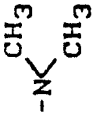
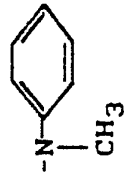
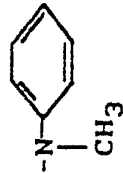
erhalten:

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
7	-CH ₃		H	-CH ₃	-OCH ₃	Fp: 85-87 °C
8	-CH ₃		H	-C ₂ H ₅	-OCH ₃	Öl
9	-CH ₃	H	H			Fp: 144-146 °C
10	-CH ₃		H	H		n _D ²⁰ : 1,5122
11	-CH ₃	H	H	H		Fp: 102-104 °C
12		H	H		-OCH ₃	Fp: 46-52 °C

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
13	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₂ - 	-OCH ₃	Fp: 67-71 °C
14	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₂ OH	-OCH ₃	Fp: 73-74 °C (L-Form)
15	 -CH ₂ -	-CH ₃	H	H		n _D ²⁰ : 1,5190
16	 -CH ₂ -	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NH ₂	Fp: 70-74 °C
17	 -CH-	H	H	H	-OC ₂ H ₅	Fp: 74-76 °C
18	 -CH ₂ -	H	H	H	-OC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5175
19	 -CH ₂ -	H	H		-OCH ₃	Fp: 67-71 °C

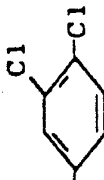
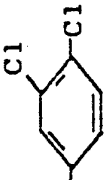
Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstanten
20	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₂ - 	-NH-CH ₃	d _l (L-Form)
21	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₂ OH	-OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5223
22	 -CH ₂ -	H	H	-CH< CH ₃ C ₂ H ₅	-OCH ₃	Fp: 71-74 °C
23	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₃	-OCH ₃	Fp: 60-62 °C
24	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₃	-OCH ₃	Fp: 59-62 °C (L-Form)
25	 -CH ₂ -	H	H	-CH< CH ₃ CH ₃	-NH-CH ₃	d _l
26	 -CH ₂ -	H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 122-125 °C

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
27		H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 102-104°C
28		H	H	H	-OC ₂ H ₅	Fp: 47-50 °C
29		H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 135-140°C
30		H	H	-CH ₃	-NH-CH ₃	Fp: 177-181°C
31		H	H	H		Fp: 119-120°C
32		H	H		-OC ₂ H ₅	Fp: 105-107°C (L-Form)

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
33	-CH ₂ - 	H	H	H		Fp: 132-138 °C
34	-CH ₂ - 	H	H	H		Fp: 85-89 °C
35	-CH ₂ - 	H	H	H		Fp: 127-128 °C
36	-CH ₂ - 	H	H	H		Fp: 97-101 °C
37	-CH ₃	H	H	H		Fp: 154-155 °C
38	-CH ₃	H	H	H		Fp: 172-173 °C

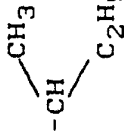
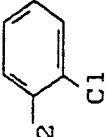
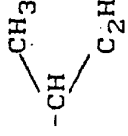
Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
39	-CH ₃	H	H	H		Fp: 101-105°C
40	-CH ₃	H	H	H		Fp: 137-139°C
41	-CH ₃	H	H	H	-OH	Fp: 95-100°C
42	-CH ₃	H	H	H	-NH-C ₂ H ₅	Fp: 108-110°C
43	-CH ₃	H	H	-CH ₃	-NH ₂	Fp: 129-130°C (L-Form)
44	-CH ₃	H	H		-OCH ₃	Fp: 98-99 °C (D-Form)
45	-CH ₃	H	H	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	Fp: 93-94 °C
46	-CH ₃	H	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-NH ₂	Ø1 (L-Form)

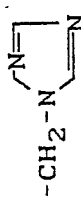
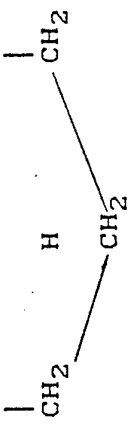
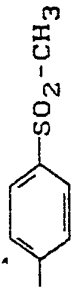
Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
47	-CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,4683
48	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-NH ₂	Fp: 218-220°C
49	-CH ₃	H	H	H	-NH ₂	Fp: 136-138°C
50	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-OCH ₃	n _D ²³ : 1,4720
51	-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	-OCH ₃	n _D ²² : 1,4705
52	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	n _D ²³ : 1,4857
53	-CH ₃		H	H	-OCH ₃	n _D ²³ : 1,5268
54	-CH ₂ - 	-CH ₃	H	H	-OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5202

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
55	 -CH ₂ -	H	-CH ₃	-CH ₃	-OCH ₃	Fp: 40-45 °C
56	-CH ₃	H	H	H	-NH-N=CH- 	Fp: 204-206 °C
57	 -CH ₂ -	H	H	H	-OC ₂ H ₅	n _D ²³ : 1,5346
58	 -CH ₂ -	H	H	H	-NHCH ₃	Fp: 165-168 °C
59	 -CH ₂ -	H	H	-CH(CH ₃) ₂	-NHCH ₃	d ₁
60	 -CH ₂ -	H	H	-CH ₃	-NHCH ₃	d ₁

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
61	-CH ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2 \\ \\ \text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-} \end{array}$ 	-OC ₂ H ₅	Fp: 74-76° C
62	-CH ₃	H	H	H	-OC ₂ H ₅	Fp: 69-71° C
63	-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₃	-OH	Öl
64	 -CH ₂ -	 	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \end{array}$	-OCH ₃	n _D ²⁰ : 1,5305
65	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	Fp: 85-88° C
66	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	-OC ₂ H ₅	Öl
67	-CH ₂ -C≡CH	H	H	H	-OC ₂ H ₅	Öl
68	-CH ₃	H	-CH ₃	H	-NH-CH ₃	Fp: 118° C

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
69	-C ₂ H ₅	H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 144° C
70	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 133° C
71	-CH ₂ -C≡CH	H	H	H	-NH-CH ₃	Fp: 148-150° C
72	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅	Fp: 123-125° C
73	-CH ₃	H	H	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	Fp: 130° C
74	-CH ₃	H	H	-CH ₂ - 	-NH-CH ₃	Fp: 50° C
75	-CH ₃	H	H	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	Fp: 130° C
76	-CH ₂ - 	H	H	-CH ₃	-NH-NH-CO-NH-CH ₃	Fp: 178° C (L-Form)
77	-CH ₂ - 	H	H	-CH ₃	-NH-NH-CO-NH-CH ₃	Fp: 135° C (DL-Form)
78	-CH ₂ - 	H	H	-CH ₂ -OH	-NH-NH-CO-NH-CH ₃	Fp: 219° C

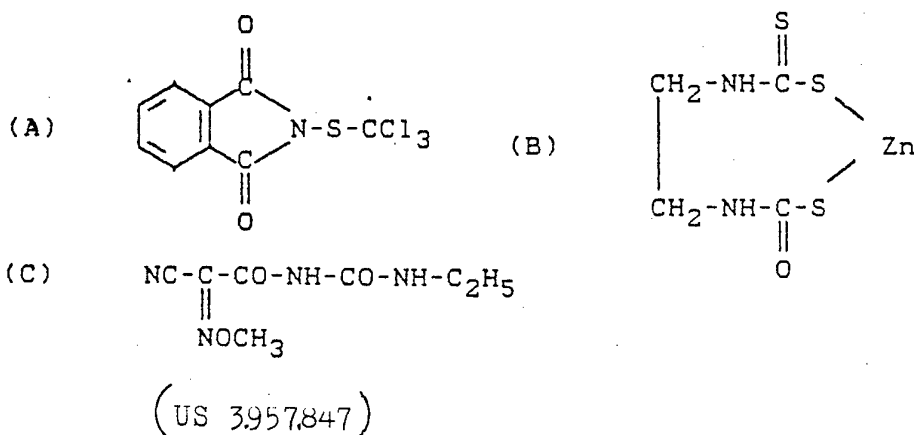
Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
79	-CH ₃	H	H	-C(CH ₃) ₃	-NH ₂	Fp: 219-223° C
80	-CH ₃	H	H	-CH ₂ - 	-NH-CH ₃	Fp: 198-200° C
81	-CH ₃	H	H	-CH- 	-NH-CH ₃	Fp: 118-120° C
82	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CO-NH-CH ₃	Fp: 212-214° C
83	-CH ₂ - 	-CH ₃	H	H	-OCH ₃	Öl
84	-CH ₃	H	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₃	Öl
85	-CH ₃	H	H	-CH- 	-NH-CH ₃	Fp: 125-126° C

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
86	-CH ₃	H		-NH-CH ₃	Fp: 98-100° C	
87	-CH ₃	H		-NH-CH ₃	Fp: 151-152° C	
88	-CH ₃	H		-NH-CH ₃	Fp: 157-158° C	
89	-CH ₃		-NH-CH ₃	Fp: 148-149° C		
90	-CH ₃	H		-NH-CH ₃	Öl	
91	-CH ₃	H		-NH-CH ₃	Fp: 211-212° C	
92	-CH ₃	H	H	-NH-C(CH ₃) ₃	Fp: 152-153° C	
93	-CH ₃	H	H	-NH-CH ₂ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	Öl	
94	-CH ₃	H	H	-NH-CH(CH ₃) ₂	Fp: 132-133° C	

Beisp.- Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	X	Physikalische Konstante
95	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CH ₂ - 	Fp: 92-95° C
96	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH()-CH ₃	Fp: 96-98° C
97	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Fp: 91-94° C
98	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH(CH ₃) ₂	Fp: 86-88° C
99	-CH ₃	H	H	H	-NH-C(CH ₃) ₃	Fp: 80-81° C
100	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Fp: 100-102° C
101	-CH ₃	H	H	H	 -CH-CH ₂ -CH ₃	Fp: 111-112° C
102	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	Fp: 102-105° C
103	-CH ₃	H	H	H	-NH-CH ₃ x 1/2 CuCl ₂	Fp: 160-165° C

Verwendungsbeispiele

In den nachfolgenden Verwendungsbeispielen werden die nachfolgend angegebenen Substanzen als Vergleichsverbindungen eingesetzt:



Beispiel A

Plasmopara-Test (Reben)/protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

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

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Plasmopara viticola* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Feuchtkammer bei 20 bis 22°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei 22°C und ca. 80% Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Feuchtkammer gestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z. B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 5.

Beispiel B

Phytophthora-Test (Tomate)/kurativ

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

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

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

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

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z. B. die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen: 1 und 5.

Beispiel C

Phytophthora-Test (Tomate)/systemisch

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykolether

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

Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften wird die Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der sich junge versuchsbereite Pflanzen befinden. 3 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert.

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

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z. B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 5.