



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 43/50
A 01 N 43/56
A 01 N 43/64



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

631 602

⑳ Gesuchsnummer: 3886/77

㉗ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 28.03.1977

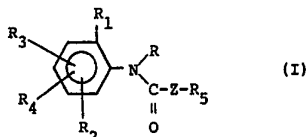
㉔ Patent erteilt: 31.08.1982

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1982

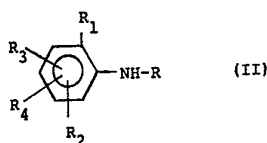
㉔ Erfinder:
Dr. Adolf Hubele, Magden

㉔ Mikrobizide Mittel.

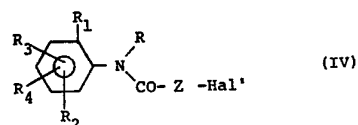
㉔ Es werden mikrobizide Mittel beschrieben, die als Wirkstoff mindestens eine neue Verbindung der Formel I



enthalten, wobei die Substituenten in Formel I die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben. Es wird ferner ein Verfahren zur Herstellung der neuen Wirkstoffe beschrieben, das sich dadurch kennzeichnet, dass nach anfänglicher Monohaloacylierung einer Verbindung der Formel II



das resultierende Zwischenprodukt der Formel IV



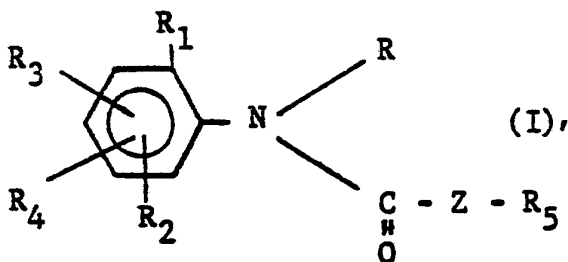
mit einem heterocyclischen Amin der Formel V



umgesetzt wird, wobei die Substituenten R bis R₅ und Z in den Formeln II, IV und V wie in Anspruch 1 definiert sind, Hal' für ein Halogenatom steht und M Wasserstoff oder ein Metallkation bedeutet. Darüberhinaus wird ein Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls durch phytopathogene Pilze offenbart, das sich dadurch kennzeichnet, dass man Pflanzen, Pflanzenteile oder deren Umgebung mit einem der neuen Wirkstoffe behandelt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mikrobizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I enthält,



worin

R 1-Methyl-2-methoxyäthyl oder sek. Butyl,
 R₁ C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy oder Halogen,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
 R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,
 R₄ Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt, und
 Z -CH₂- oder -CH₂-CH₂- ist, während,
 R₅ für 1,2-Pyrazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol oder 1,3-Imidazol steht,
 unter Einschluss der Salze der Verbindungen der Formel I mit anorganischen oder organischen Säuren.

2. Mikrobizides Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R₁ Methyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Äthyl, Chlor oder Brom bedeutet, R₃ Wasserstoff, Halogen, p-C₁-C₄-Alkoxy oder Methyl und R₄ Wasserstoff oder Methyl darstellen.

3. Mikrobizides Mittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R 1-Methyl-2-methoxyäthyl und Z die -CH₂-Gruppierung bedeuten.

4. Mikrobizides Mittel gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R 1-Methyl-2-methoxyäthyl, R₁ Methyl, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe und Methyl oder Chlor, R₃ Wasserstoff, Halogen oder Methyl, R₄ Wasserstoff oder m-Methyl, Z die Gruppierung -CH₂- und R₅ 1,2-Pyrazol oder 1,2,4-Triazol bedeuten.

5. Mikrobizides Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R sek.-Butyl, R₁ Methyl oder Methoxy, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe und Methyl oder Chlor R₃ Wasserstoff, Halogen oder Methyl, R₄ Wasserstoff oder m-Methyl, Z die Gruppierung -CH₂- und R₅ 1,2-Pyrazol oder 1,2,4-Triazol bedeuten.

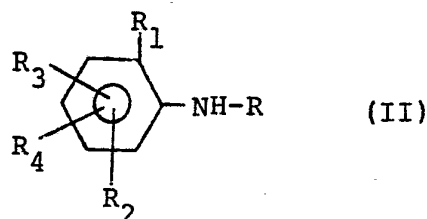
6. Mikrobizides Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe:

N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,3,6-trimethylanilin,
 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-3-chlor-2,6-dimethylanilin,
 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2''-pyrazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,3,6-trimethylanilin,

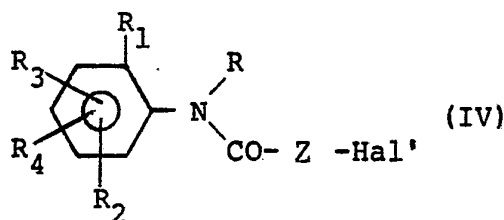
2

N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-3-chlor-2,6-Dimethylanilin,
 N-sek.-Butyl-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin enthält.

7. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass nach anfänglicher Monohaloacylierung einer Verbindung der Formel II



das resultierende Zwischenprodukt der Formel IV



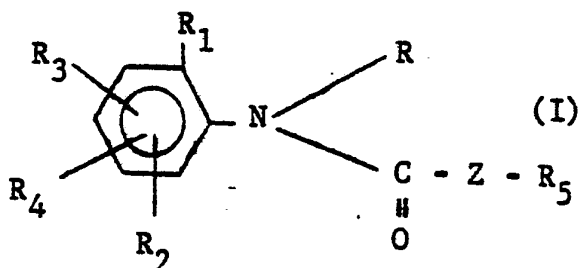
mit einem heterocyclischen Amin der Formel V



umgesetzt wird, wobei die Substituenten R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und Z in den Formeln II, IV und V, die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, Hal' für ein Halogenatom steht und M Wasserstoff oder ein Metallkation bedeutet.

8. Verfahren zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze oder zur Verhütung von Pilzbefall, gekennzeichnet durch Behandlung von Pflanzen, Pflanzenteilen oder deren Umgebung mit einer Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6.

Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, die neben Träger- und/oder oberflächenaktiven Mitteln als Wirkstoff eine neue Verbindung der Formel I enthalten,



worin

R 1-Methyl-2-methoxyäthyl oder sec. Butyl,
 R₁ C₁-C₄ Alkyl, C₁-C₄ Alkoxy oder Halogen,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,

R₃ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen,

R₄ Wasserstoff oder Methyl sind, wobei die Gesamtzahl von C-Atomen der Substituenten R₁, R₂, R₃ und R₄ im Phenylring die Zahl 8 nicht übersteigt, und

Z -CH₂- oder -CH₂-CH₂- ist, während

R₅ für 1,2-Pyrazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol oder 1,3-Imidazol steht

unter Einschluss der Salze der Verbindungen der Formel I mit anorganischen oder organischen Säuren.

Die Erfindung betrifft ausserdem ein Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffe und ihre Verwendung zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen.

Unter Alkyl oder als Alkyl-Teil einer Alkoxy-Gruppe sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek. Butyl, tert. Butyl. Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen. Beispiele anorganischer Säuren sind Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Perchlorsäure, Salpetersäure, Methoxyschwefelsäure und andere.

Beispiele organischer Säuren sind Essigsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Aconitsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Benzolsulfonsäure, Methansulfonsäure.

Mit diesen beispielhaften Aufzählungen ist keine Limitierung verbunden. Die Erfindung betrifft ausserdem mikrobizide Mittel, die eine Verbindung der Formel I als aktive Komponente enthalten. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien, das durch Verwendung von Verbindungen der Formel I gekennzeichnet ist.

ω-Aminoacylaniline mit Halogenatomen, Alkyl- oder Alkoxygruppen in den ortho-Positionen des Phenylrings sind bereits bekannt. Aus der US-PS 2 813 861 ist das als Lokalanästhetikum verwendete Pyrrocain (= 1-Pyrrolidin-aceto-2',6'-dimethylanilid) bekanntgeworden.

Ferner ist Xylocain (= 2-Diäthylaminoaceto-2',6'-dimethylanilid) als Eokalanästhetikum im Handel. [Merck Index, 8. Auflage, Seite 618, (Merck Co. Inc.)]. In der südafrikan. Patentschrift Nr. 74/3766 wird zum gleichen Zweck als verbessertes Präparat das 2-n-Butyl-2-tert.butylaminoaceto-2',6'-dimethylanilid vorgeschlagen.

In der DE-OS 2 400 540 werden Primäramino-acyl-2',6'-di(subst.)anilide als therapeutische Verbindungen mit antiarrhythmischen Eigenschaften vorgeschlagen. Hinweise auf mikrobizide Wirkung gegen phytopathogene Pilze werden nicht gegeben.

Nächstvergleichbare, als bevorzugt gekennzeichnete Substanzen dieser Publikation, wie N-Aminoacetyl-2,6-diäthylanilin, N-Aminoacetyl-2',6'-diäthoxyanilin oder N-Propyl-N-aminoacetyl-2',6'-dimethylanilin sind gegen Erreger von Pflanzenkrankheiten wirkungslos.

Es wurde nun 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 Avocado-, Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse.

Mit Mitteln, die einen der neuen Wirkstoffe der Formel I enthalten, 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

- 5 Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes (besonders Erysiphaceae); Basidiomycetes wie vor allem Rostpilze; Fungi imperfecti (z. B. Moniliales); dann aber besonders gegen die der Klasse der Oomycetes angehörenden Peronosporales wie Phythophthora, 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 Pilz-
- 15 infektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Eine der bevorzugten Untergruppen von Mitteln mit Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen R₁ Methyl bedeutet, R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe steht und Methyl, Äthyl, Chlor oder Brom bedeutet, R₃ Wasserstoff, Halogen, p-C₁-C₄-Alkoxy oder Methyl und R₄ Wasserstoff oder Methyl darstellen, während R, Z und R₅ die angegebene Bedeutung haben. Diese sollen Verbindungsgruppe Ia genannt werden.

25 Unter diesen Mitteln mit Verbindungen der Gruppe Ia sind solche auf Grund ihrer Wirkung hervorzuheben, bei denen R 1-Methyl-2-methoxyäthyl und Z die -CH₂-Gruppierung bedeuten. Diese Untergruppe soll Verbindungsgruppe Ib genannt werden.

30 Unter diesen sind als besonders bevorzugte Untergruppe solche zu nennen, bei denen

R 1-Methyl-2-methoxyäthyl,
R₁ Methyl,
R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe und Methyl oder

35 Chlor,
R₃ Wasserstoff, Halogen oder Methyl,
R₄ Wasserstoff oder m-Methyl,
Z die Gruppierung -CH₂- und
R₅ 1,2-Pyrazol oder 1,2,4-Triazol bedeuten.

40 Diese spezielle Untergruppe soll Verbindungsgruppe Ic genannt werden.

Eine weitere interessante Gruppe von Mitteln mit Verbindungen der Formel I sind solche, worin R sek. Butyl R₁ Methyl oder Methoxy,

45 R₂ in ortho-Position zur Aminogruppe und Methyl oder Chlor,

R₃ Wasserstoff, Halogen oder Methyl,
R₄ Wasserstoff oder m-Methyl,
Z die Gruppierung -CH₂- und

50 R₅ 1,2-Pyrazol oder 1,2,4-Triazol bedeuten.

Die letztgenannte Untergruppe soll Verbindungsgruppe Id genannt werden.

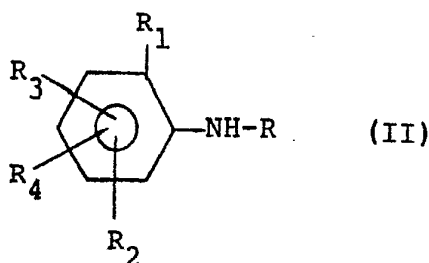
Bevorzugt sind Mittel, die eine Verbindung aus der Reihe:

- 55 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,3,6-trimethylanilin,
N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-3-chlor-2,6-dimethylanilin,
60 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2''-pyrazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin,
N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,3,6-trimethylanilin,
65 N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',3''-triazol-1''-yl)-acetyl-3-chlor-2,6-dimethylanilin,

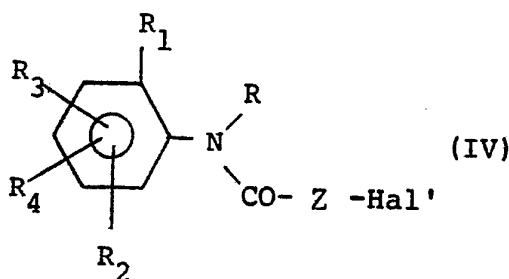
N-sek.-Butyl-N-(1',2',4'-triazol-1'-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin enthalten.

Verbindungen der Formel I besitzen selbst in erhöhten Konzentrationen allgemein eine gute Verträglichkeit auf Kulturpflanzen.

Die Verbindungen der Formel I werden gemäss einem weiteren Gegenstand vorliegender Erfindung durch anfängliche entsprechende Monohaloacylierung einer Verbindung der Formel II



über ein Zwischenprodukt der Formel IV



und Weiterreaktion mit dem heterocyclischen Amin der Formel V

gewonnen.

M-R₅ (V)

In den Formeln II, IV und V haben R, R₁ bis R₅ und Z die für Formel I angegebene Bedeutung, während Hal' ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom darstellt und M Wasserstoff oder ein Metallkation, vorzugsweise ein Alkalimetallkation bedeutet.

Die Umsetzungen können in An- oder Abwesenheit von gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Es kommen beispielsweise folgende in Frage: aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petroläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid, Ketone wie Methyläthylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 0 und 180 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 120 °C. In manchen Fällen ist die Verwendung von säurebindenden Mitteln bzw. Kondensationsmitteln vorteilhaft. Als solche kommen tertiäre Amine wie Trialkylamine (z.B. Triäthylamin), Pyridin und Pyridinbasen, oder anorganische Basen, wie die Oxide und Hydroxide, Hydrogencarbonate und Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Natriumacetat in Betracht. Als säurebindendes Mittel kann ausserdem bei der Monohaloacylierung ein Überschuss des jeweiligen Anilin-

4

derivates der Formel II dienen. Bei der Weiterreaktion einer Verbindung der Formel IV zu I kann als säurebindendes Mittel auch ein Überschuss an einer Verbindung der Formel V verwendet werden.

Einzelheiten zur Herstellung der Ausgangsprodukte der Formeln II kann man den Methoden entnehmen, wie sie allgemein in der DE-OS 2 305 495, der DE-OS 2 328 340 oder der DE-OS 2 405 183 angegeben werden.

Die Verbindungen der Formel I besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Seitenkette R und können auf übliche Art als optische Antipoden erhalten werden. Es können beispielsweise bereits optisch aktive Ausgangsverbindungen der Formeln II oder IV zur Synthese eingesetzt werden. Die Formel I-Antipoden besitzen unterschiedliche mikrobizide Wirkung.

Unabhängig von der genannten optischen Isomerie wird in der Regel eine Atropisomerie 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.

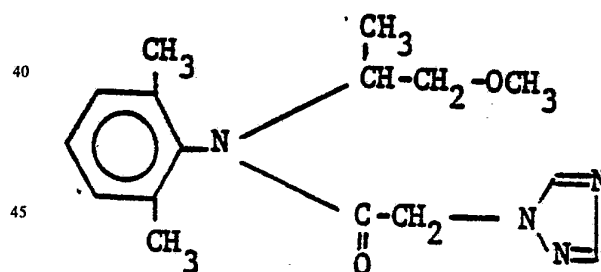
Sofern keine gezielte Synthese zur Isolierung reiner Isomere durchgeführt wird, fällt normalerweise ein Produkt der Formel I als Gemisch dieser möglichen Isomeren an.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Die Temperaturangaben beziehen sich auf Celsiusgrade. Sofern nicht anders vermerkt, ist bei der Nennung eines Wirkstoffs der Formel I stets das racemische Gemisch gemeint.

Beispiel 1

(Verbindung Nr. 1.1)

Herstellung von

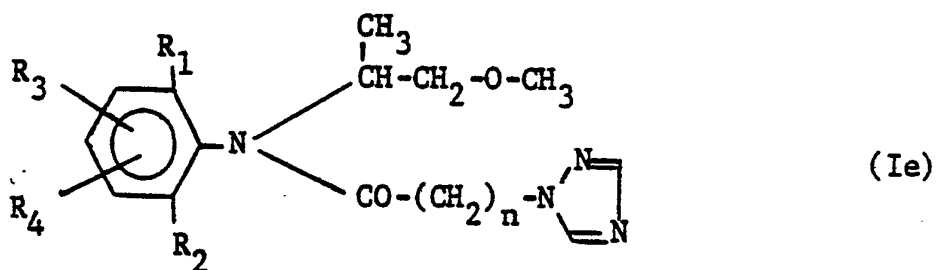


N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-(1'',2'',4''-triazol-1''-yl)-acetyl-2,6-dimethylanilin.

13,8 g 1,2,4-Triazol und 8,7 g 55%iges Natriumhydrid wurden in 300 ml Tetrahydrofuran zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zu dem gebildeten Triazol-Natriumsalz wurden 27 g N-(1'-Methyl-2'-methoxyäthyl)-N-chloracetyl-2,6-dimethylanilin und 0,5 g Natriumjodid zugegeben. Nach zwölfstündigem Kochen wurde gekühlt, das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegeben und dreimal mit je 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden noch einmal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht.

Schmelzpunkt 91–93 °C.

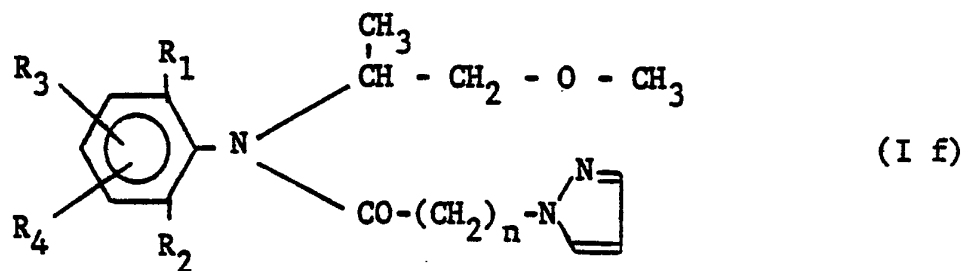
Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel I hergestellt:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	Physikalische Konstante
1.1	CH ₃	CH ₃	H	H	1	Smp. 91–93°C
1.2	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	Sdp. 180–185°C/ 0,04 Torr
1.3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	1	Öl
1.4	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	Öl
1.5	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	1	Öl
1.6	CH ₃	H	5-CH ₃	H	1	viskos
1.7	CH ₃	Cl	H	H	1	Smp. 95–102°C
1.8	CH ₃ O	CH ₃	H	H	1	Öl
1.9	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	Öl
1.10	CH ₃	iso-C ₃ H ₇	H	H	1	Öl
1.11	CH ₃	CH ₃	4-sek-C ₄ H ₉ O	H	1	viskoses Öl
1.12	CH ₃	Cl	4-Br	H	1	Öl
1.13	CH ₃	CH ₃	H	H	2	Öl
1.14	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	2	Öl
1.15	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	H	2	Harz
1.16	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	2	Öl

35

Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden auch folgende Verbindungen der Formel If hergestellt:

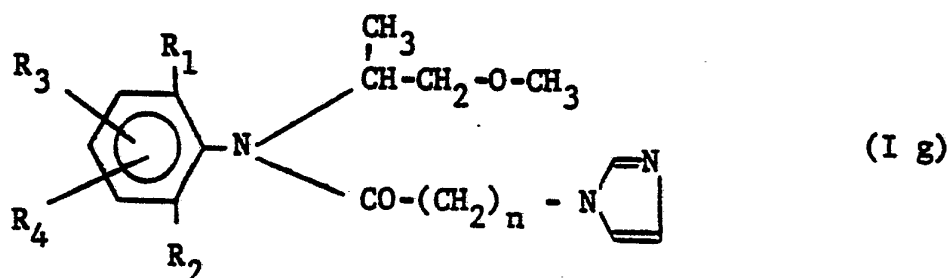


50

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	Physikalische Konstante
2.1	CH ₃	CH ₃	H	H	1	dunkles Öl
2.2	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	Öl
2.3	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	Öl
2.4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	1	
2.5	CH ₃	CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H	1	
2.6	CH ₃	Cl	H	H	1	
2.7	CH ₃	Cl	4-Cl	H	1	
2.8	CH ₃ O	CH ₃	H	H	1	
2.9	CH ₃ O	Cl	H	H	1	
2.10	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	Öl
2.11	CH ₃	CH ₃	H	H	2	Öl
2.12	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	2	Öl

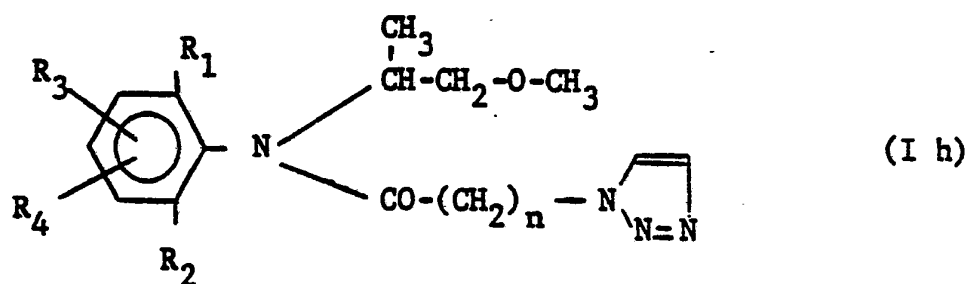
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	
3.1	CH ₃	CH ₃	H	H	1	Öl
3.2	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	
3.3	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	
3.4	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	H	1	
3.5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	
3.6	CH ₃	CH ₃	4-Br	H	1	
3.7	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	H	1	
3.8	CH ₃ O	Cl	4-Cl	H	1	
3.9	C ₂ H ₅	H	4-sek.-C ₄ H ₉ O	H	1	
3.10	CH ₃	CH ₃	H	H	2	
3.11	CH ₃	CH ₃	4-sek.-C ₄ H ₉ O	H	1	
3.12	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	1	
3.13	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	1	
3.14	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	2	

Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden folgende Verbindungen der Formel Ig hergestellt:

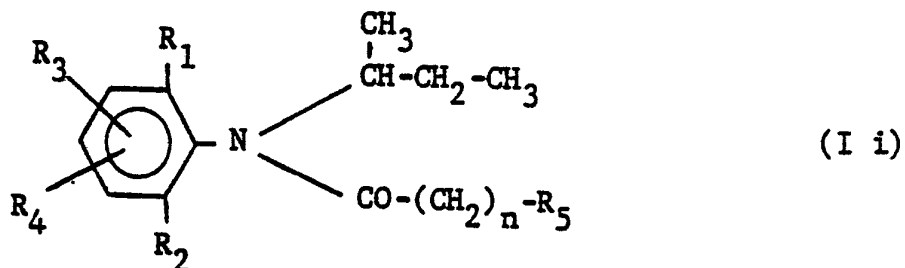


Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	
4.1	CH ₃	CH ₃	H	H	1	Öl
4.2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	1	
4.3	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	Öl
4.4	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	H	1	Öl
4.5	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	Öl
4.6	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Br	H	1	
4.7	CH ₃	CH ₃	H	H	2	
4.8	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	2	
4.9	CH ₃	H	4-sek.-C ₄ H ₉ O	H	2	
4.10	CH ₃ O	Cl	4-CH ₃	H	2	
4.11	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	
4.12	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	2	
4.13	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	1	
4.14	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	1	Öl

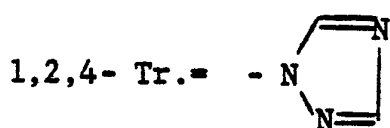
⁵⁵
Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden folgende Verbindungen der Formel Ih hergestellt:



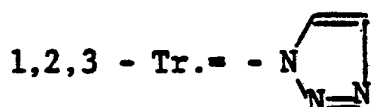
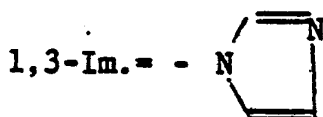
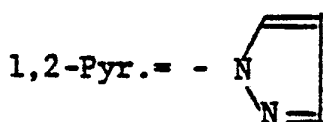
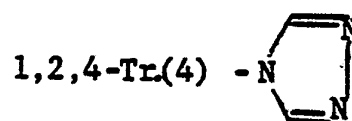
Auf diese Art oder nach einer der oben angegebenen Methoden werden folgende Verbindungen der Formel I hergestellt:



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	n	R ₅
5.1	CH ₃	CH ₃	H	H	1	1,2,4-Tr. Smp. 86-87°C
5.2	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	1,2,4-Tr.
5.3	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	1,2,4-Tr.
5.4	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	1	1,2,4-Tr.
5.5	CH ₃	CH ₃	H	H	1	1,2-Pyr.
5.6	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	1,2-Pyr.
5.7	CH ₃	CH ₃	3-Cl	H	1	1,2-Pyr.
5.8	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	1	1,2-Pyr.
5.9	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl	H	1	1,2-Pyr.
5.10	CH ₃	CH ₃	H	H	2	1,2-Pyr.
5.11	CH ₃	CH ₃	H	H	2	1,2,4-Tr.
5.12	CH ₃	CH ₃	H	H	1	1,3-Im.
5.13	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	1,3-Im.
5.14	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	1,3-Im.
5.15	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	5-CH ₃	1	1,3-Im.
5.16	CH ₃	Cl	H	H	2	1,3-Im.
5.17	CH ₃	CH ₃	H	H	2	1,3-Im.
5.18	CH ₃	CH ₃	H	H	1	1,2,3-Tr.
5.19	CH ₃	CH ₃	H	H	2	1,2,3-Tr.
5.20	CH ₃	CH ₃	3-Br	H	1	1,2,3-Tr.
5.21	CH ₃	Cl	4-Cl	H	1	1,2,3-Tr.
5.22	CH ₃ O	CH ₃	H	H	1	1,2,3-Tr.
5.23	CH ₃	CH ₃	H	H	1	1,2,4-Tr. (4)
5.24	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	1	1,2,4-Tr. (4)
5.25	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	1	1,2,4-Tr.



45



Die Verbindungen der Formel I werden 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 vorzugsweise 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 dispergierbare Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powders) und Pasten (25–90% 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

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

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.

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

5 Teile Wirkstoff,

0,25 Teile epoxidiertes Pflanzenöl,

0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,

3,50 Teile Polyäthylenglykol,

91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit epoxidiertem Pflanzenöl 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.

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/Hydroxy-äthylcellulose-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-polyoxyäthyl-äthanol,

1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxy-äthylcellulose-Gemisch (1 : 1),

8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,

16,5 Teile Kieselgur,

46 Teile Kaolin;

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 Suspension der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation verwenden lassen.

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 jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden, die besonders zur Blattapplikation geeignet sind.

Beispiel 2:

Wirkung gegen *Phytophthora infestans* auf Tomaten.

Ia) Residual-präventive Wirkung

Tomaten-Pflanzen der Sorte «Roter Gnom» werden nach 3wöchiger Anzucht nach dem Besprühen mit einer 0,06% Aktivsubstanz enthaltenden Brühe (hergestellt aus der zu einem Spritzpulver aufgearbeiteten Wirksubstanz) und deren Antrocknen mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* infiziert. Sie bleiben dann während 6 Tagen in einer Klimakammer bei 18 bis 20 °C und hoher Luftfeuchtigkeit, die mittels eines künstlichen Sprühnebels erzeugt wird. Nach dieser Zeit zeigen sich typische Blatflecken. Ihre Anzahl und Grösse sind der Bewertungsmaassstab für die geprüfte Substanz.

Ib) Kurative Wirkung

Tomatenpflanzen der Sorte «Roter Gnom» werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer Zoosporensuspension des Pilzes besprüht und in einer Kabine bei 18 bis 20 °C und gesättigter Luftfeuchtigkeit inkubiert. Unterbruch der Befeuchtung nach 24 Stunden. Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden diese mit einer Brühe besprüht, die die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz in einer Konzentration von 0,06% enthält. Nach dem Antrocknen des Spritzbeleges werden die Pflanzen wieder in der Feuchtkabine während 4 Tagen aufgestellt. Anzahl und Grösse der nach dieser Zeit auftretenden typischen Blatflecken sind der Bewertungsmaassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

II) Präventiv-Systemische Wirkung

Die als Spritzpulver formulierte Wirksubstanz wird in einer Konzentration von 0,006% (bezogen auf das Bodenvolumen) auf die Bodenoberfläche von drei Wochen alten eingetopften Tomatenpflanzen der Sorte «Roter Gnom» gegeben. Nach dreitägiger Wartezeit wird die Blattunterseite der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension von *Phytophthora infestans* besprüht. Sie werden dann 5 Tage in einer Sprühkabine bei 18 bis 20 °C und gesättigter Luftfeuchtigkeit gehalten. Nach dieser Zeit bilden sich typische Blatflecken, deren Anzahl und Grösse zur Bewertung der Wirksamkeit der geprüften Substanzen dienen.

In diesen drei Versuchen zeigten die Verbindungen der Formel I gute blattfungizide Wirkung.

Mit den Verbindungen wurde der Pilzbefall durchschnittlich auf weniger als 20% reduziert. Mit den Verbindungen der Unter-Formel Ic wurde der Pilzbefall, vor allem auch in der systemischen Prüfung vollständig oder fast vollständig gehemmt (0–10%). Insbesondere verhinderten die Verbindungen 1.1, 1.2, 1.5, 2.1, 4.1, 4.4, 4.14 und 5.1 den Pilzbefall vollständig. Dabei dienten infizierte, aber unbehandelte Tomatenpflanzen als Kontrolle (= 100% Befall).

Beispiel 3:

Wirkung gegen *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et De Toni) auf Reben

a) Residual-präventive Wirkung

Im Gewächshaus wurden Rebenstecklinge der Sorte «Chasselas» herangezogen. Im 10-Blatt-Stadium wurden 3 Pflanzen mit einer aus der als Spritzpulver formulierten Wirksubstanz hergestellten Brühe (0,06% Wirkstoff) besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen auf der Blattunterseite mit der Sporensuspension des Pilzes gleichmässig infiziert. Die Pflanzen wurden anschliessend während 8 Tagen in einer Feuchtkammer gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich deutliche Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

b) Kurative Wirkung

Rebenstecklinge der Sorte «Chasselas» wurden im Gewächshaus herangezogen und im 10-Blatt-Stadium mit einer Sporensuspension von *Plasmopara viticola* an der Blattunterseite infiziert. Nach 24 Stunden Aufenthalt in der Feuchtkabine wurden die Pflanzen mit einer 0,06%igen Wirkstoffbrühe besprüht, die aus einem Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellt worden war. Anschliessend wurden die Pflanzen 7 Tage weiterhin in der Feuchtkabine gehalten. Nach dieser Zeit zeigten sich die Krankheitssymptome an den Kontrollpflanzen. Anzahl und Grösse der Infektionsstellen an den behandelten Pflanzen dienten als Bewertungsmassstab für die Wirksamkeit der geprüften Substanzen.

Die Verbindungen der Formel I zeigten gute blattfungizide Wirkungen in diesen beiden Versuchen, wobei der Pilzbefall der Reben im Durchschnitt auf weniger als 20% im Vergleich mit Kontrollpflanzen gesenkt wurde. Besonders gute Wirkung zeigten Verbindungen der Untergruppen Ic und Id.

Beispiel 4:

Wirkung gegen *Pythium debaryanum* an Zuckerrüben (*Beta vulgaris*)

a) Wirkung nach Bodenapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt und mit Zuckerrübensamen besät. Gleich nach der Aussaat werden die als Spritzpulver formulierten Versuchspräparate als wässrige Suspensionen über die Erde gegossen (20 ppm Wirkstoff bezogen auf das Erdvolumen).

Die Töpfe werden darauf während 2–3 Wochen im Gewächshaus bei 20–24 °C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten. Bei der Auswertung der Tests wird der Auflauf der Zuckerrübenpflanzen sowie der Anteil gesunder und kranker Pflanzen bestimmt.

b) Wirkung nach Beizapplikation

Der Pilz wird auf sterilen Haferkörnern kultiviert und einer Erde-Sand-Mischung beigegeben. Die so infizierte Erde wird in Blumentöpfe abgefüllt, und mit Zuckerrübensamen

besät, die mit den als Beizpulver formulierten Versuchspräparaten gebeizt worden sind (1000 ppm Wirkstoff bezogen auf das Samengewicht). Die besäten Töpfe werden während 2–3 Wochen im Gewächshaus bei 20–24 °C aufgestellt. Die Erde wird dabei durch leichtes Besprühen mit Wasser gleichmässig feucht gehalten.

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

10 Nach der Behandlung mit den Wirkstoffen der Formel I liefen, sowohl unter den Testbedingungen a) wie b) mehr als 80% der Zuckerrübenpflanzen auf und hatten ein gesundes Aussehen.

Hervorzuheben ist z. B. die starke Wirkung der Verbindungen Nr. 1.1, 1.7 und 5.1.

Beispiel 5

Wirkung gegen *Cercospora arachidicola* auf Erdnuss (*Arachis hypogaea*)

20 Residual-protektive Wirkung

10–15 cm hohe Erdnusspflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht und 48 Std. später mit einer Konidien-Suspension des Pilzes infiziert. Die infizierten 25 Pflanzen wurden während 24 Std. bei ca. 21 °C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgte 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse 30 der auftretenden Flecken.

Im Vergleich mit infizierten, aber unbehandelten Kontrollpflanzen war der Pilzbefall bei Behandlung mit Wirkstoffen der Formel I stark gehemmt, insbesondere bei Einsatz der Verbindung Nr. 5.1 (Befall 0–5%).

Beispiel 6

Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf *Hordeum vulgare* (Gerste)

40 Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22 °C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Ta- 45 gen beurteilt.

Ein grosser Teil der Verbindungen der Formel I bewirkte in diesem Test eine Reduktion des Pilzbefalls auf deutlich <20%. Die mit Verbindung 1.2 behandelten Pflanzen waren 50 völlig frei von jedem Befall.

Beispiel 7

Wirkung gegen *Puccinia triticina* auf Weizen

a) Residual-protektive Wirkung

55 Weizenpflanzen wurden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20 °C 60 wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22 °C aufgestellt.

Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wurde 5 Tage nach der Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe ge-

gossen (0,01% Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20 °C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22 °C aufgestellt. Die Be-

urteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

In diesen beiden Versuchen zeigten Verbindungen der Formel I eine starke Wirkung. Verbindung Nr. 1.2 verhin-
5 derte im systemischen Versuch den Rostbefall fast vollständig (0–5% Befall).