



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 750 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 237/52 C 07 D 205/08
C 07 C 255/44 A 01 N 37/22
C 07 C 327/42 A 01 N 43/44
C 07 C 327/42

DEUTSCHES PATENTAMT

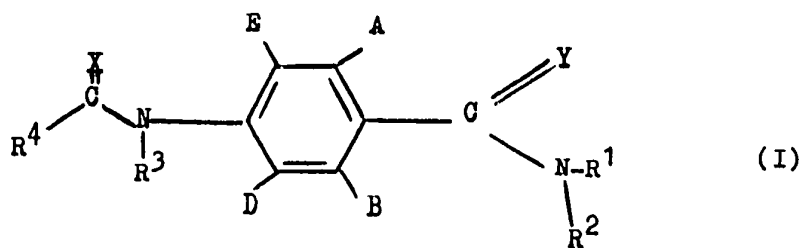
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

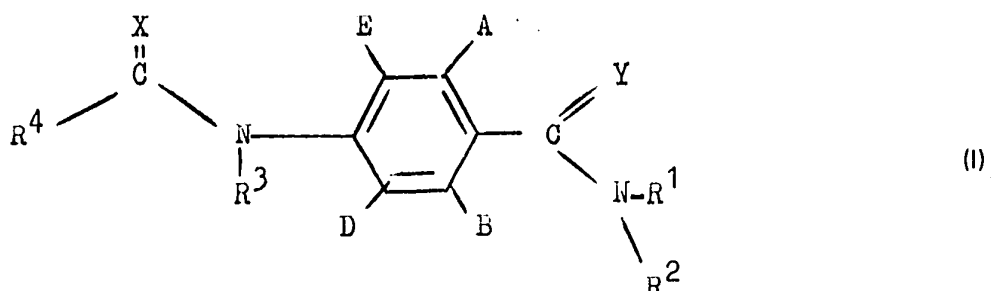
(21)	DD C 07 C / 337 481 6	(22)	01.02.90	(44)	11.07.91
(31)	8902323.8	(32)	02.02.89	(33)	GB
	8923366.2		17.10.89		

(71) siehe (73)
(72) Crowley, Patrick J., Dr.; Spence, Rosamund A.; Glen, Alasdair T., Dr., GB
(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, London SW1P 3JF, GB

(54) Verfahren zur Herstellung von Acylaminobenzamiden mit fungizider Wirkung

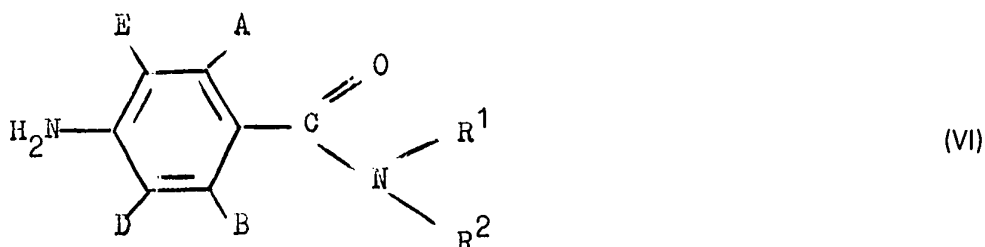
(55) neue Acylaminobenzamide; starke fungizide Wirkung;
Behandlung; Bekämpfung Pilzinfektionen bei Pflanzen
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Acylaminobenzamiden mit fungizider Wirkung,
Mischungen, die diese Verbindungen enthalten und
Verfahren zum Bekämpfen von Pilzinfektionen bei Pflanzen.
Erfindungsgemäß werden fungizid wirksame Verbindungen
der Formel (I) hergestellt. In der Formel haben A, B, C, D, E,
X, Y, R¹, R², R³, R⁴ die in der Beschreibung und in den
Ansprüchen angegebene Bedeutung. Formel (I)



Patentansprüche:**1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (II)**

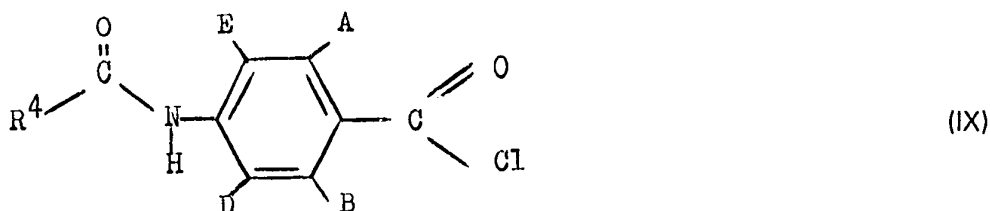
dadurch gekennzeichnet, daß A und B unabhängig voneinander H, Fluor, Chlor, Brom C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Halogen(C₁₋₄)-alkyl bedeuten, vorausgesetzt, daß nicht beide H sind; D und E unabhängig voneinander H oder Fluor sind; R¹ H, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy ist; R² C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder wahlfrei substituiertes Phenyl ist oder R¹ und R² sind mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, unter Bildung eines Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder Azetidinrings vereinigen, der wahlfrei durch C₁₋₄-Alkyl substituiert ist; R³ H ist; R⁴ Trichlormethyl, C₂₋₈-Alkyl (wahlfrei substituiert durch Halogen, C₁₋₈-Alkoxy oder R'S(O)_n, wobei R' C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₄-Alkenyl oder C₂₋₄-Alkynyl und n 0, 1 oder 2 bedeuten), Cyclopropyl (wahlfrei substituiert durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl), C₂₋₈-Alkenyl, C₂₋₈-Alkynyl, C₂₋₈-Alkoxy, Mono- oder Di(C₁₋₄-alkylamino oder die Gruppe R''ON = C(CN) ist, in der R'' C₁₋₄-Alkyl bedeutet, oder R³ und R⁴ sich mit der C(O)N-Gruppe, an die sie gebunden sind, unter Bildung eines Azetidin-2-inrings vereinigen, der wahlfrei durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl substituiert ist; X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- a) wenn X und Y beide Sauerstoff sind und R³ H ist
I) eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



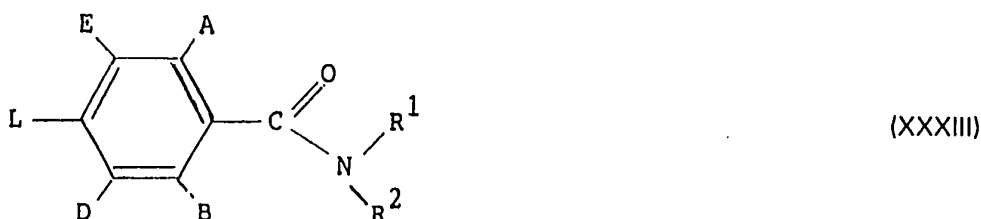
mit einem Säurechlorid R⁴COCl in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umgesetzt wird;

- II) eine Verbindung der allgemeinen Formel (IX)

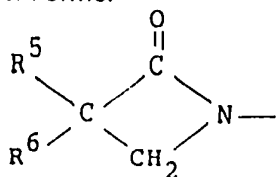


mit einem Amin R¹R²NH in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base oder eines R¹R²NH-Überschusses umgesetzt wird; oder

- III) eine Verbindung der allgemeinen Formel (XXXIII)

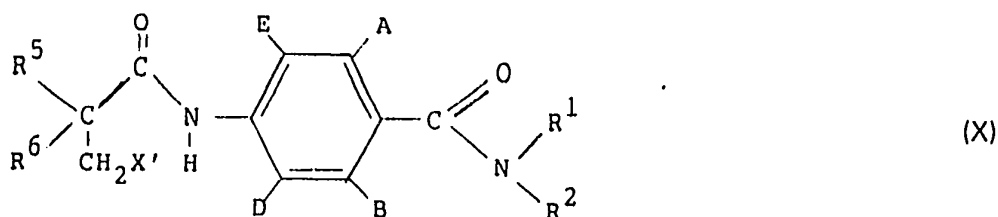


- mit einer Verbindung der allgemeinen Formel $R^4\text{-CO-NH}_2$ und einer Base umgesetzt wird;
 b) wenn X und Y beide Sauerstoff sind und R^3 und R^4 gemeinsam mit der C(O)N-Gruppe einen Ring der Formel

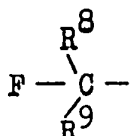


bilden

- i) eine Verbindung der allgemeinen Formel (X)

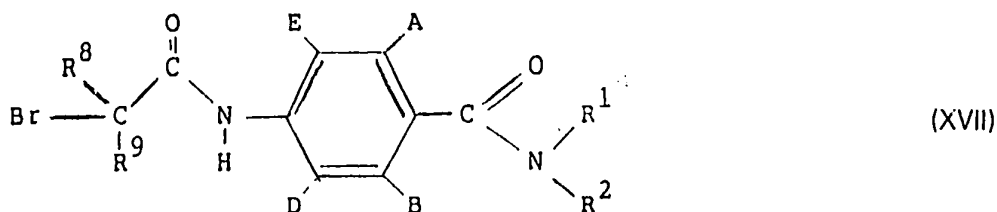


- mit einer Base in einem aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser bestehenden Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasenübergangskatalysators behandelt wird;
 c) wenn X und Y beide Sauerstoff sind, R^3 H ist und R^4 die Gruppe

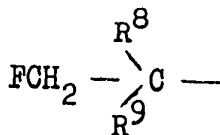


ist

- i) eine Verbindung der allgemeinen Formel (XVII)

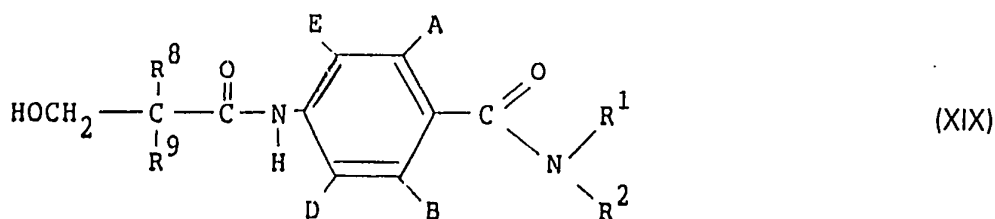


- mit einem Fluorid-Übertragungsreagens in einem geeigneten Lösungsmittel behandelt wird;
 d) wenn X und Y beide Sauerstoff sind, R^3 H ist und R^4 die Gruppe

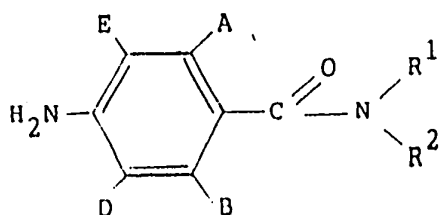


ist

- i) eine Verbindung der allgemeinen Formel (XIX)

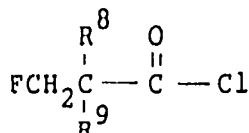


- mit einem Fluorierungsmittel in einem geeigneten Lösungsmittel behandelt wird; oder
 ii) eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI)



(VI)

mit einem Säurechlorid der allgemeinen Formel (XXXV)

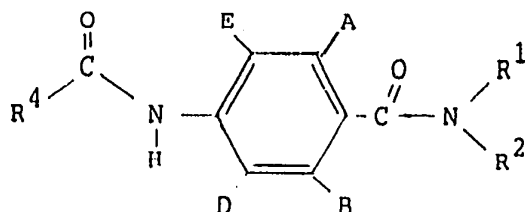


(XXXV)

in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umgesetzt wird,

e) wenn X Sauerstoff oder Schwefel ist, Y Schwefel und R³ H ist

l) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)

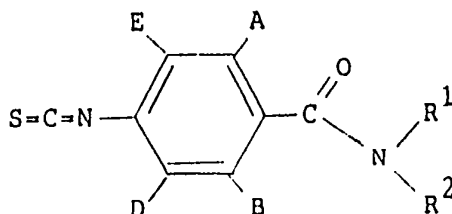


(II)

mit einem Schwefel-Übertragungsreagens in einem geeigneten Lösungsmittel behandelt wird, so daß entweder eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der X Sauerstoff, Y Schwefel und R³ Wasserstoff ist, oder ein Gemisch einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der X Sauerstoff, Y Schwefel und R³ Wasserstoff ist, und einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) entsteht, in der X und Y beide Schwefel sind und R³ Wasserstoff ist;

f) wenn X Schwefel, Y Sauerstoff und R³ H ist

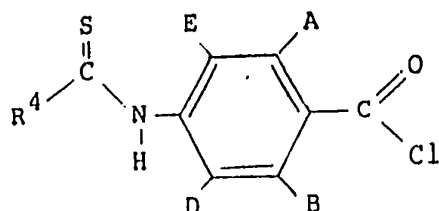
l) ein Isothiocyanat der allgemeinen Formel (XXIII)



(XXIII)

mit einem Organometallreagens R⁴Li oder R⁴MgHal in einem geeigneten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen -78°C und +25°C umgesetzt wird; oder

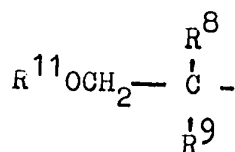
ll) ein Säurechlorid (XXVI)



(XXVI)

mit einem Amin R¹R²NH in Gegenwart einer Base umgesetzt wird; oder

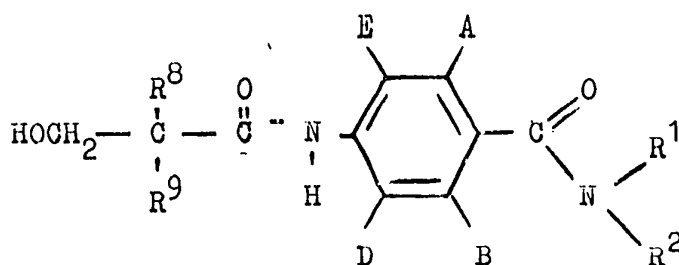
g) wenn X und Y beide Sauerstoff sind, R³ H ist und R⁴ die Gruppe



ist

l) eine Verbindung der allgemeinen Formel (XIX)

(XIX)



mit einem Halogenid R''-Hal in Gegenwart einer Base in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt wird; A, B, D, E, R¹ R² und R⁴ haben (wenn nichts anderes angegeben ist) die in Anspruch 1 angeführten Bedeutungen, R⁵ und R⁶ sind H, C₁₋₄-Alkyl oder Halogen, R⁸ und R⁹ sind H, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Halogenalkyl, R¹¹ ist C₁₋₄-Alkyl, X' ist Chlor, Brom oder Iod, Hal ist Halogen und L ist eine Abgangsgruppe.

2. Fungizide Mischung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß Anspruch 1 und einen fungizid zulässigen Trägerstoff oder ein zulässiges Streckmittel für diese enthält.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung gemäß Anspruch 1 oder ein Mischung gemäß Anspruch 2 in bezug auf Pflanzen, auf die Samen der Pflanzen oder auf den Standort der Pflanzen oder Samen appliziert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen fungizid wirksame Acylaminobenzamiden, diese Verbindungen enthaltende fungizid wirksame Mischungen und Verfahren zu ihrer Verwendung zur Bekämpfung von Pilzen, insbesondere von Pilzinfektionen bei Pflanzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt ist die GB-Anmeldung Nr. 42454/77, für die US-PS Nr. 4282218 beispielsweise die Priorität beansprucht, sowie EP-A-0127990. Erstgenannte beschreibt Acylanilide mit antiandrogenen Eigenschaften, letztgenannte Anilinderivate mit fungiziden Eigenschaften.

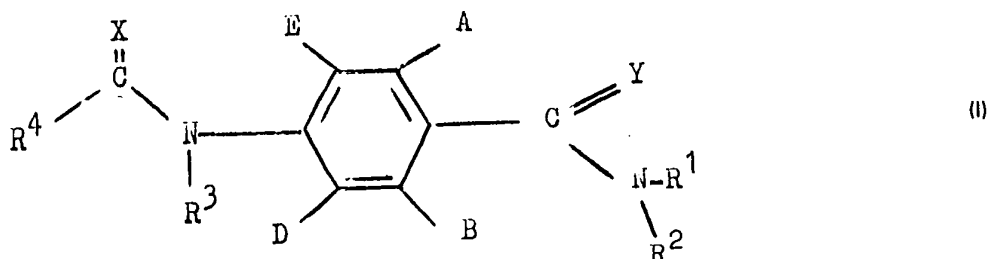
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit breitem fungiziden Wirkungsspektrum für die Bekämpfung und Behandlung von Pilzinfektionen bei Pflanzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden, die als Wirkstoff in fungiziden Mischungen geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel (I)



hergestellt in der A und B unabhängig voneinander H, Fluor, Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Halogen(C₁₋₄)-alkyl bedeuten, vorausgesetzt, daß nicht beide H sind; D und E sind unabhängig voneinander H oder Fluor; R¹ ist H, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy; R² ist C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder wahlfrei substituiertes Phenyl, oder R¹ und R² sind mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, unter Bildung eines Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder Azetidinrings, der wahlfrei durch C₁₋₄-Alkyl substituiert ist; R³ H ist; R⁴ ist Trichlormethyl, C₂₋₈-Alkyl (wahlfrei substituiert durch Halogen, C₁₋₈-Alkoxy oder R'S(O)_n, wobei R' C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₄-Alkenyl oder C₂₋₄-Alkynyl und n 0, 1 oder 2 bedeuten), Cyclopropyl (wahlfrei substituiert durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl), C₂₋₈-Alkenyl, C₂₋₈-Alkynyl, C₂₋₈-Alkoxy, Mono- oder Di(C₁₋₄-alkylamino oder die Gruppe R''ON = C(CN) in der R'' C₁₋₄-Alkyl bedeutet, oder R³ und R⁴ sich mit der C(O)N-Gruppe, an die sie gebunden sind, unter Bildung eines Azetidin-2-on-rings,

der wahlfrei durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl substituiert ist; X und Y sind unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel. Die Alkylgruppen und der Alkylteil der anderen alkylhaltigen Gruppen können in Form unverzweigter oder verzweigter Ketten vorliegen. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl (n-Propyl und Isopropyl), Butyl (n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl), 1,1-Dimethylpropyl und 1,1-Dimethylbutyl. Alkenyl- und Alkynylgruppen können ebenfalls als unverzweigte oder verzweigte Ketten vorliegen. Beispiele sind 1,1-Dimethylbut-3-enyl und 1,1-Dimethylprop-2-ynyl. Halogen kann Fluor, Chlor und Brom sein.

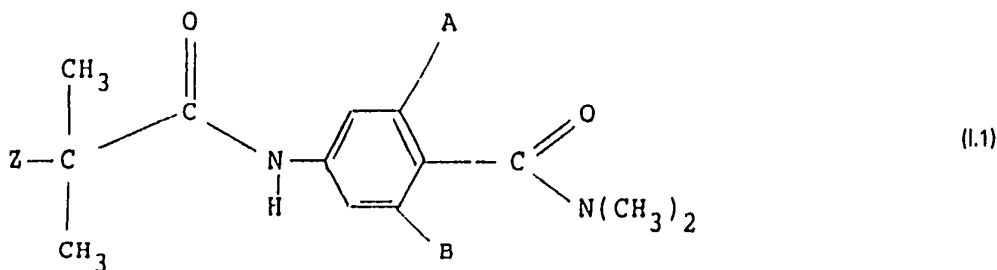
Zu den wahlfreien Phenylsubstituenten gehören Halogen, C₁₋₄-Alkyl (z. B. Methyl), C₁₋₄-Alkoxy (z. B. Methoxy), C₁₋₄-Alkylthio (z. B. Methylthio), Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro, Cyan, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, Amino und Mono- und Di-(C₁₋₄)alkylamino.

Unter einem Aspekt macht die Erfindung eine Verbindung der Formel (I) verfügbar, in der A und B unabhängig voneinander H, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten, vorausgesetzt, daß nicht beide H sind; D und E sind beide H; R¹ ist Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl; R² ist C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy oder Phenyl oder R¹ und R² vereinigen sich mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, unter Bildung eines Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder Azetidinrings; R³ ist Wasserstoff; R⁴ ist C₃₋₆-Alkyl (wahlfrei durch Halogen, Methoxy, Methylthio oder Methylsulfonyl substituiert), Cyclopropyl (wahlfrei durch Methyl substituiert), C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl, C₁₋₄-Alkoxy oder die Gruppe CH₃ON=C(CN); X und Y sind beide Sauerstoff.

Unter einem Aspekt macht die Erfindung eine Verbindung der Formel (I) verfügbar, in der A Chlor bedeutet; sowohl B als auch D und E sind H; R¹ ist Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; R² ist Methyl, Ethyl oder Phenyl, oder R¹ und R² vereinigen sich mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, unter Bildung eines Morpholin- oder Piperidinrings; R³ ist Wasserstoff; R⁴ ist C₃₋₆-Alkyl (z. B. Isopropyl oder tert.-Butyl) oder Cyclopropyl; X und Y sind beide Sauerstoff.

Unter einem weiteren Aspekt macht die Erfindung eine Verbindung der Formel (I) verfügbar, in der A Chlor bedeutet; sowohl B als auch D und E sind H; R¹ und R² sind unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl (zweckmäßig aber beide Methyl oder beide Ethyl), oder sie vereinigen sich mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, unter Bildung eines Morpholin- oder Piperidinrings; R³ ist Wasserstoff; R⁴ ist Isopropyl, tert.-Butyl oder Cyclopropyl; X und Y sind beide Sauerstoff.

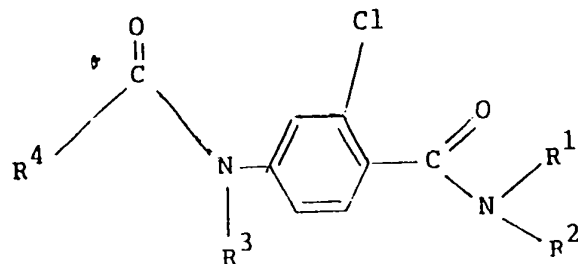
Unter noch einem anderen Aspekt macht die Erfindung eine Verbindung der Formel (I.1)

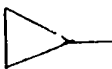


verfügbar, in der A und B unabhängig voneinander Chlor, Brom oder Methyl bedeuten oder B H ist; Z ist Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl oder Methoxy. Von diesen Verbindungen sind jene besonders zu erwähnen, in denen B H ist, sowie jene, in denen A und B beide Chlor oder beide Methyl sind. Verbindungen von besonderem Interesse sind solche, in denen A Chlor ist, oder A und B beide Chlor sind und Z Methyl ist.

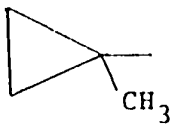
Die Erfindung wird durch die in den nachstehenden Tabellen 1, 2 und 3 aufgeführten Verbindungen veranschaulicht.

Tabelle 1

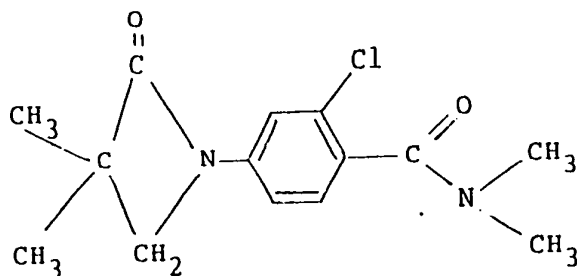


Verbindung Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. mpt (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	154-157
3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H	(CH ₃) ₂ CH	180-182
4	-(CH ₂) ₅ -		H	(CH ₃) ₂ CH	182-184
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	202-203
6	CH ₃	CH ₃	H		179-180
7	C ₂ H ₅	H	H	(CH ₃) ₂ CH	189-190
8	H	C ₆ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	223-224

Fortsetzung
TABLE I (Contd.)

Verbindung Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. mpt (°C)
9	CH ₃	CH ₃	H	Cl ₃ C	185-186
10	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	179-181
11*	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		122-123
12	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃)CH	158-161
13	CH ₃	CH ₃	H		155-156
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	155-156
15	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	125-126
16	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	181,1-182

*Compound No 11 has the formula: Verbindung 11 hat die Formel:

Fortsetzung
TABLE I (Contd.)

Verbindung Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. mpt (°C)
17	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	168-169
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120-121,5
19	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ CH(CH ₃) ₂ C	180-181
20	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CO	206-207
21	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	141-143
22	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ S(CH ₃) ₂ C	133,5-135
23	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SO ₂ (CH ₃) ₂ C	169-170
24	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ N	125-126
25	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ CCN	194-195,5
26	CH ₃	CH ₃	H	HC≡C(CH ₃) ₂ C	179-181
27	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br) ₂ C	192,5-193,3
28	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂ (Br)(CH ₃)C	190
29	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	151-153
30	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	161-163
31	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₃ C	139-141
32		-(CH ₂) ₄ -	H	(CH ₃) ₃ C	173-174
33		-(CH ₂) ₅ -	H	(CH ₃) ₃ C	185-187
34	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	175-176
35	CH ₃	CH ₃ O	H	(CH ₃) ₃ C	oil
36	CH ₃	CH ₃	H	(Cl) ₂ (CH ₃)C	154,5-156,5
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ ON=C CN	128-129
38	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	125-128
39	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	137-139
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂ (CH ₃) ₂ C	101-103
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ SCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
42	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	152-154
43	CH ₃	CH ₃	H	F ₂ CH(CH ₃) ₂ C	
44	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CH(CH ₃) ₂ C	

Fortsetzung
TABLE I (Contd.)

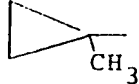
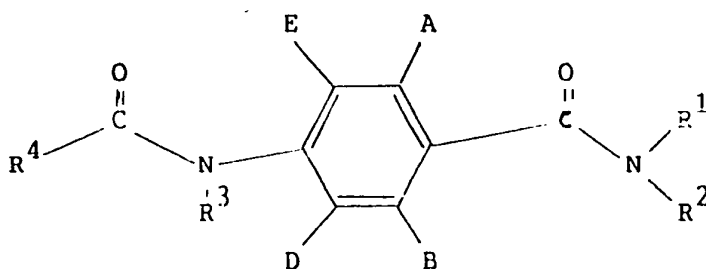
Verbindung Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp. mpt (°C)
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	108-111
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	133-135
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	oil
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	136-138
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H		
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	130-132
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ N	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ CO	
57	CH ₃	(CH ₃) ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	
58	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	Br(CH ₃) ₂ C	
59	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	F(CH ₃) ₂ C	
60	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	
61	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	
62	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	(CH ₃) ₂ CH	
63	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H		
64	CH ₃	(CH ₃) ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	111-113
66	CH ₃	CH ₃	H	HC≡CCH ₂ (CH ₃) ₂ C	154-155
67	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH=CHCH ₂ (CH ₃) ₂ C	120 (dec.) (Zers.)
68	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	95-96

TABLE 2

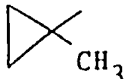


Verbindung Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Fp. mpt (°C)
1	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃ O	H	H	H	143-144
2	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	163-185
3	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	219-222
4	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	H	H	H	125-130
5	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	187-188
6	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	F	F	187-189
7	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CF ₃	H	H	H	198.7-199.6
8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	110-113
9	CH ₃	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	F	H	H	H	Gum Harz oder Schmiere

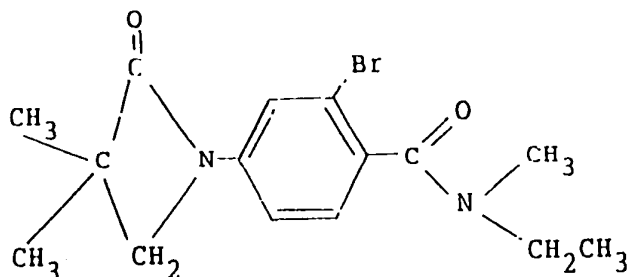
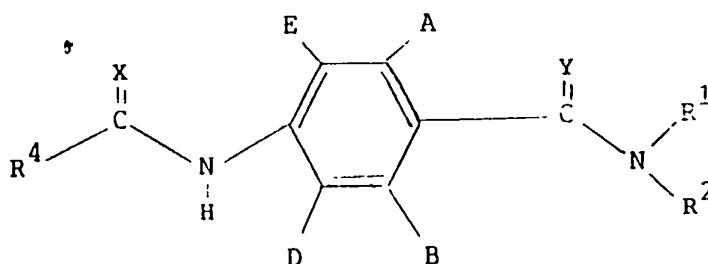
Fortsetzung
 TABLE II (Contd.)

Verbindung Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Fp. mpt (°C)
10	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	H	H	
11	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	H	H	
12	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	F	H	H	
13	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	F	H	H	
14	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	Cl	H	H	
15	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	F	H	H	
16	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Br	H	H	
17	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	F	H	
18	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	F	
19	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	F	H	
20	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₃ C	CF ₃	F	H	H	
21	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
22	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
23	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
24	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
25	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
26	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
27	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	188-189
28	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	184.5-187
29	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	160-163
30	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	158-160
31	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	159-161
32	CH ₃	CH ₃	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	186-188
33	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
34	CH ₃	CH ₃	H	Cl(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
35	CH ₃	CH ₃	H	Br(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
36	CH ₃	CH ₃	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
37	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
38	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
39	CH ₃	CH ₃	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
40	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
41	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
42	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
43	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Cl	Cl	H	H	149-150
44	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Cl	Cl	H	H	139-142
45	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	
46	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	148-150
47	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	F	F	H	H	
48	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	H	H	
49	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	97-100
50	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
51	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
52	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	F	F	H	H	
53	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	Br	H	H	H	
54	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	H	H	H	
55	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	(CH ₃) ₂ CH	F	F	H	H	
56	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
57	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	144-147
58	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	Br	H	H	H	
59	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	

Fortsetzung
TABLE II (Contd.)

Verbindung Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	D	E	Fp. mpt (°C)
60	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	
61	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	FCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Cl	Cl	H	H	
62	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	F(CH ₃) ₂ C	CH ₃	H	H	H	
63	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Br(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	108-110
64	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	Cl(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	119-121
65	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	ClCH ₂ (CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	154-155
66	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	133-134
67	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃ O(CH ₃) ₂ C	Br	H	H	H	Gum Harz oder Schmiere 185-188
68	CH ₃	CH ₃			Br	H	H	H	
69*	CH ₃	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -		Br	H	H	H	Gum Harz oder Schmiere

* Compound No 69 has the formula:
Verbindung 69 hat die Formel

Tabelle 3
TABLE III

Verbindung Compound	R ¹	R ²	R ⁴	A	B	D	E	X	Y	Fp. mp (°C)
1	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	O	S	164-167
2	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	O	120 (dac.) (Zers.)
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	Cl	H	H	H	S	S	154-156

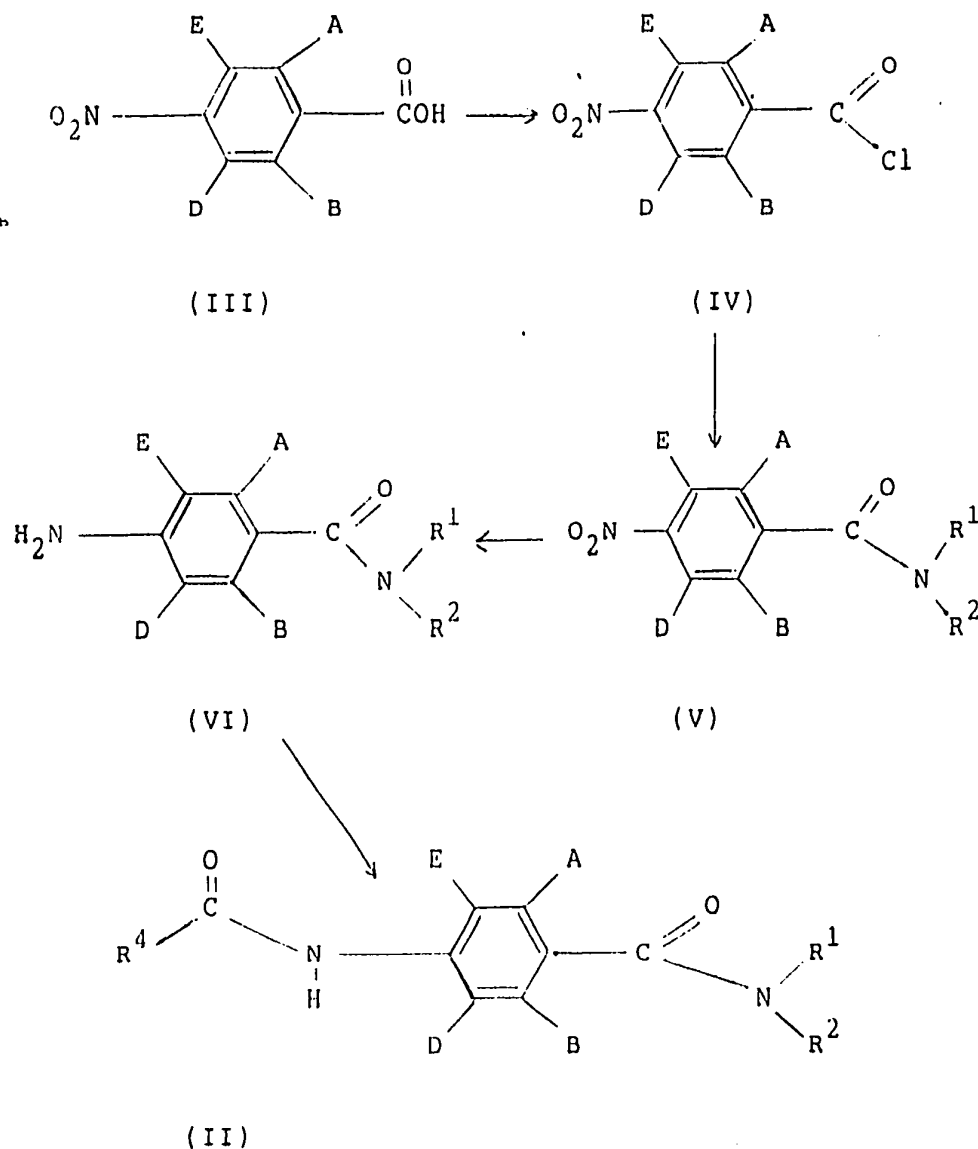
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise nach den in den Schemata 1 bis 11 veranschaulichten Methoden hergestellt werden. In diesen Schemata haben R¹, R², R⁴, A, B, D und E durchweg die vorstehend charakterisierten Bedeutungen.

In Schema 1 können Verbindungen der Formel (II) durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (VI) mit einem Säurechlorid R⁴COCl in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Methylenechlorid oder Toluol in Gegenwart einer Base wie eines tertiären Amins (beispielsweise Triethylamin) oder eines Alkalicarbonats oder -hydroxids (beispielsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid) dargestellt werden.

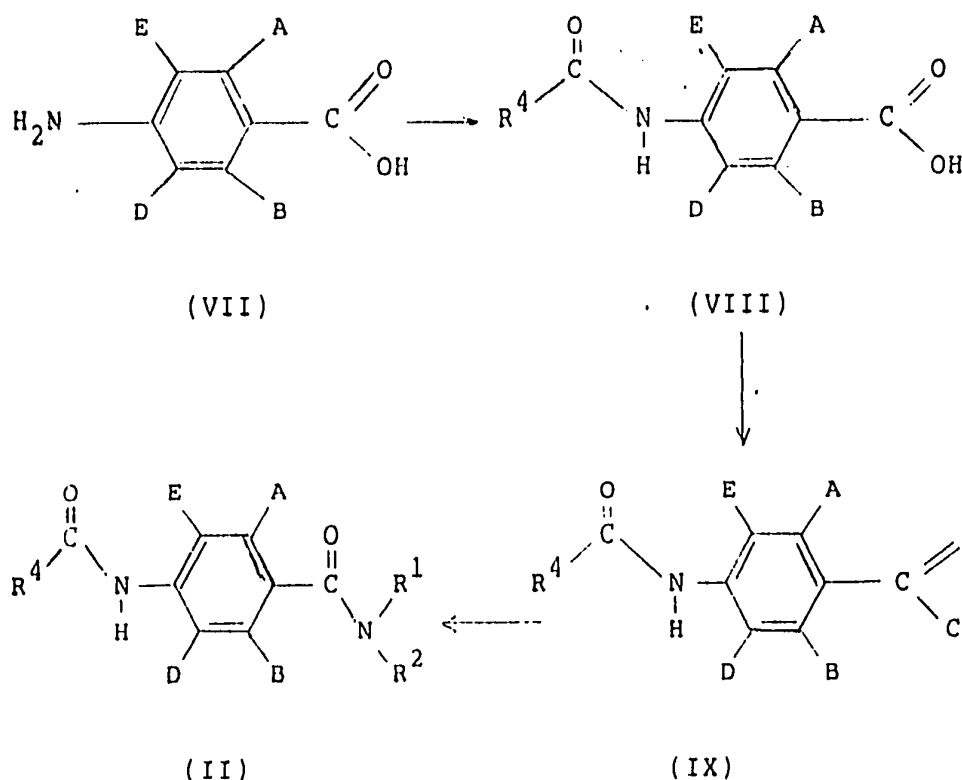
Verbindungen der Formel (VI) können durch Reduktion von Nitroverbindungen der Formel (V) unter Anwendung von in der Literatur beschriebenen Standardmethoden wie der Reduktion mit Eisenpulver in wäßrigem Ethanol dargestellt werden. Amide der Formel (V) können aus Verbindungen der Formel (III) zunächst durch Umwandlung einer Verbindung (III) in ein Säurechlorid der Formel (IV) durch Behandlung mit einem Standardreagens wie Thionylchlorid oder Oxalylchlorid dargestellt werden. Das Säurechlorid (IV) wird anschließend mit einem Amin (R^1R^2NH) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (wie Methylchlorid oder Toluol) oder in Wasser in Gegenwart einer Base (wie Triethylamin oder Natriumhydrogencarbonat oder überschüssiges Amin R^1R^2NH) umgesetzt.

In Schema 2 können Verbindungen der Formel (II) aus Verbindungen der Formel (IX) durch Umsetzung mit einem Amin R^1R^2NH in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Methylchlorid oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart einer Base wie Triethylamin, Natriumhydrogencarbonat oder überschüssiges R^1R^2NH dargestellt werden.

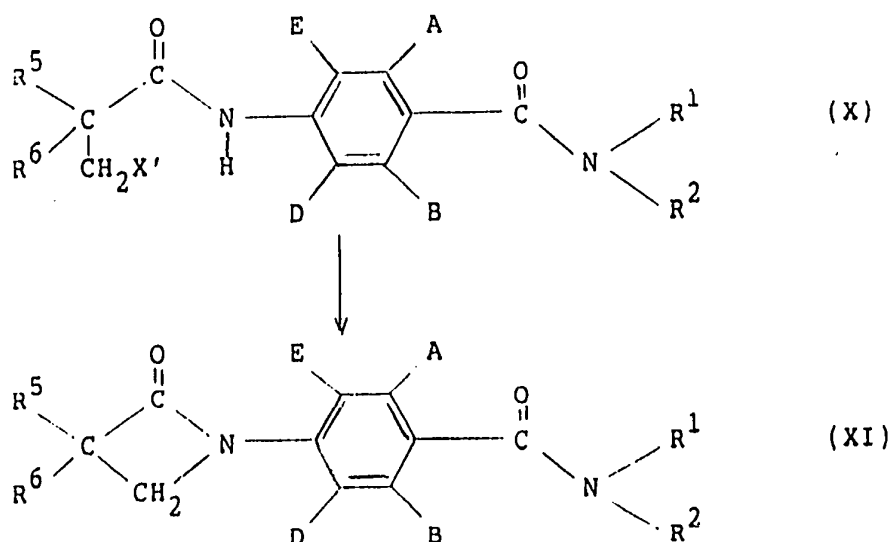
Schema 1
Scheme 1



Schema 2
Scheme 2



Schema 3
Scheme 3



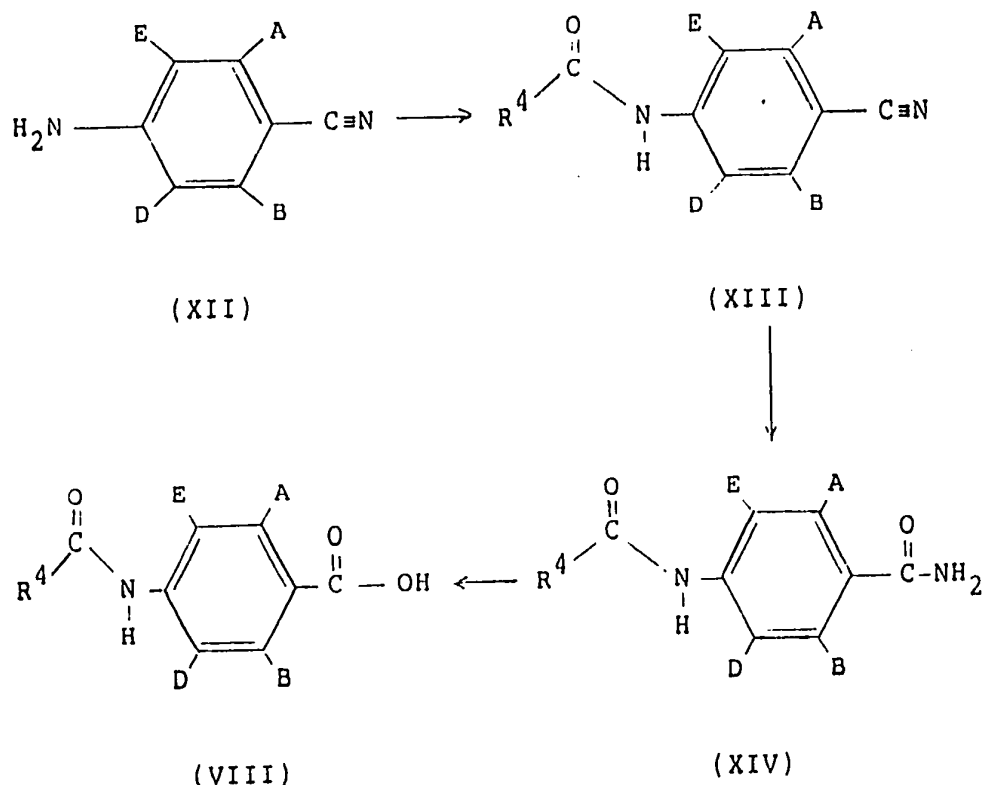
Säurechloride der Formel (IX) können aus Carbonsäuren der Formel (VIII) durch Umsetzung mit einem Standardreagens wie Oxalylchlorid in einem geeigneten trockenen Lösungsmittel wie THF oder Methylenchlorid und mit einer katalytischen Menge DMF, die nötigenfalls zugefügt wird, dargestellt werden.

Carbonsäuren der Formel (VIII) können aus der entsprechend substituierten 4-Aminobenzoesäure (VII) durch Reaktion mit einem Säurechlorid R^4COCl in Wasser in Gegenwart von mindestens zwei Äquivalenten einer Base wie eines Alkalicarbonats oder -hydroxids (z.B. Natriumhydrogencarbonat) dargestellt werden. Die substituierten 4-Aminobenzoesäuren (VII) können im allgemeinen nach Literaturmethoden dargestellt werden.

In Schema 3 werden Verbindungen der Formel (XI), in der R^5 und R^6 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl oder Halogen bedeuten, aus Verbindungen der Formel (X), in der X' Chlor, Brom oder Iod bedeutet, durch Behandlung mit einer Base wie einem Alkali-hydroxid (z.B. Natriumhydroxid) in einem aus einem organischen Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Wasser bestehenden Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasenübergangskatalysators (z.B. Tetrabutylammoniumbromid) dargestellt.

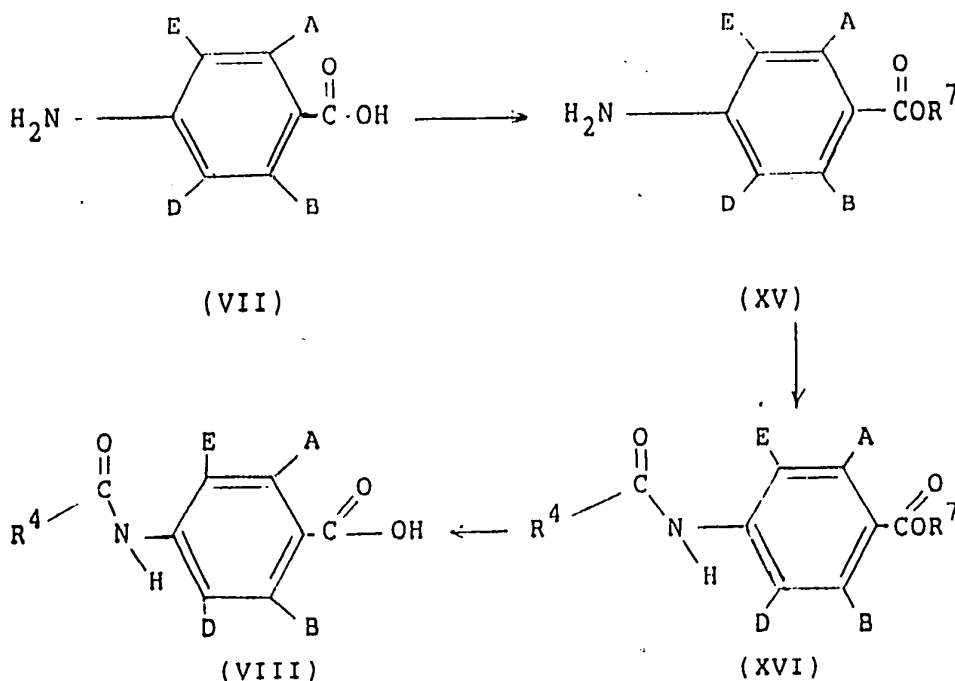
In Schema 4 können Zwischenprodukte der Formel (VIII) durch Hydrolyse von Verbindungen der Formel (XIV) nach Standard-Literaturmethoden wie Behandlung mit wäßriger Mineralsäure (z. B. Schwefelsäurelösung) oder mit wäßrigem Alkali (z. B. Natriumhydroxid) mit oder ohne ein zusätzliches Lösungsmittel wie Ethanol) oder durch wäßrige Diazotierung (z. B. mit Natriumnitrit in wäßriger Schwefelsäure) dargestellt werden. Verbindungen der Formel (XIV) können aus Verbindungen der Formel (XIII) durch Hydrolyse nach Standard-Literaturmethoden wie Behandlung mit wäßriger Mineralsäure (z. B. Schwefelsäurelösung) oder mit wäßrigem Alkali (z. B. mit Natriumhydroxid) mit oder ohne ein zusätzliches Lösungsmittel wie Ethanol) oder durch Behandlung mit wäßrigem Alkaliperoxid (z. B. mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, das Natriumhydroxid enthält, mit oder ohne ein zusätzliches Lösungsmittel wie Ethanol) dargestellt werden. Verbindungen der Formel (XIII) können aus Verbindungen der Formel (XII) durch Reaktion mit einem Säurechlorid R^4COCl in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Methylenchlorid oder Toluol) in Gegenwart einer Base wie eines tertiären Amins (z. B. Triethylamin) oder eines Alkalicarbonats oder -hydroxids (z. B. Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid) dargestellt werden.

Schema 4



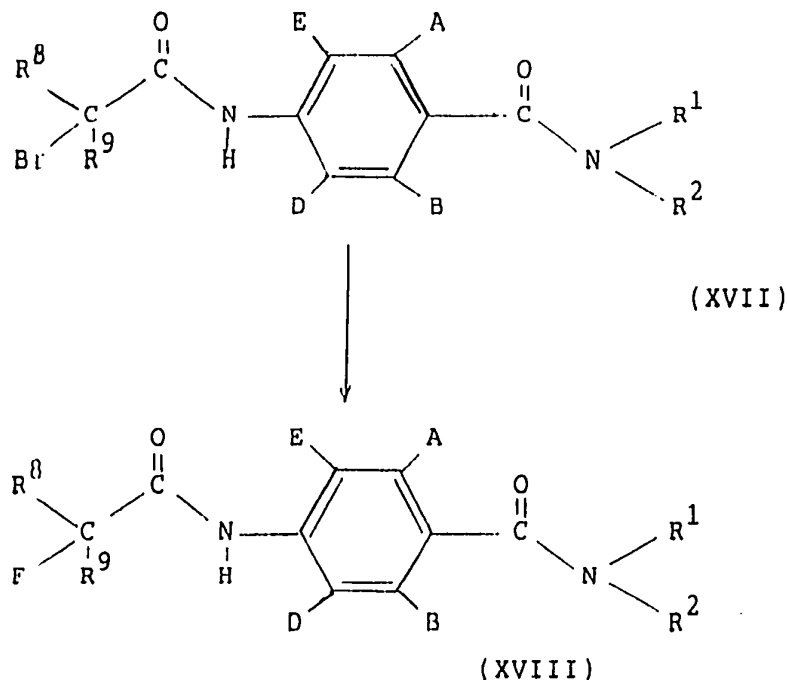
In Schema 5 können Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (VIII) durch Hydrolyse eines Esters (XVI), in dem R^7C_{1-4} -Alkyl ist, mit einem Alkalihydroxid (z. B. Natriumhydroxid) in einem geeigneten Lösungsmittel wie Wasser oder Ethanol oder ihren Gemischen dargestellt werden. Der Ester der allgemeinen Formel (XVI) kann aus einem Aminosäurebenzoesäureester der allgemeinen Formel (XV) auf verschiedenen Wegen gewonnen werden. Zum einen durch Reaktion mit einem Säurechlorid R^4COCl in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Methylenchlorid oder Toluol) in Gegenwart einer Base wie eines tertiären Amins (z. B. Triethylamin) oder eines Alkalicarbonats oder -hydroxids (z. B. Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid). Zum anderen kann – wenn einer der Substituenten A, B, D und E stark elektrophil ist – der Aminoester (XV) mit einer starken Base (z. B. Natriumhydrid oder Lithium-diisopropylamid) in einem inerten organischen Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan) entprotoniert und danach mit einem Säurechlorid R^4COCl behandelt werden. Für zufriedenstellende Ausbeuten können zwei Äquivalente der starken Base erforderlich sein. Verbindungen der allgemeinen Formel (XV) können aus Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) durch Reaktion mit einem Alkanol R^7OH , wobei R^7C_{1-4} -Alkyl bedeutet, in Gegenwart eines Säurekatalysators (z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder gasförmiger Chlorwasserstoff) dargestellt werden.

Schema 5



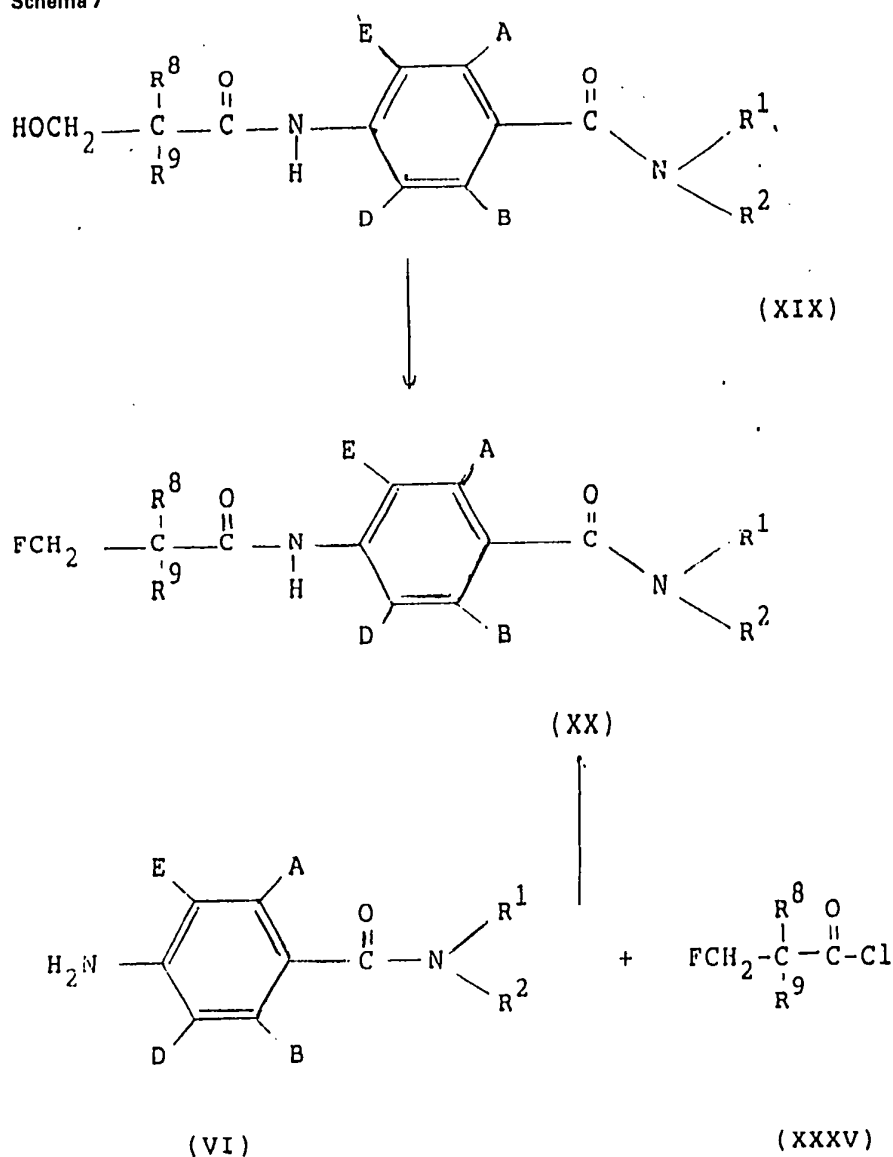
In Schema 6 können Verbindungen der allgemeinen Formel (XVIII), in der R^8 und R^9 unabhängig voneinander H, C_{1-4} -Alkyl oder C_{1-4} -Halogenalkyl sind, durch Behandlung von Verbindungen der Formel (XVII) mit einem Fluorid-Übertragungsreagens (z. B. Silbertetrafluorborat) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Acetonitril) dargestellt werden.

Schema 6



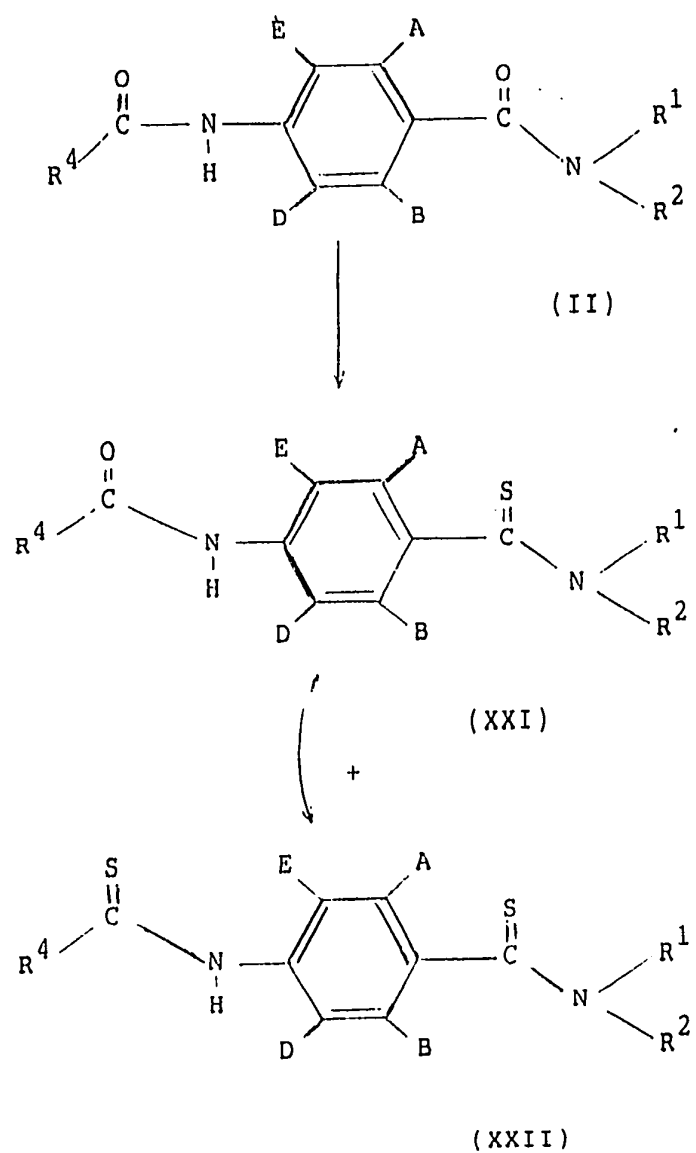
In Schema 7 können Verbindungen der allgemeinen Formel (XX), in der R^8 und R^9 die für Schema 6 angegebenen Bedeutungen haben, aus Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (XIX) durch Behandlung mit einem Fluorierungsmittel (z. B. Diethylaminoschwefeltrifluorid) dargestellt werden. Verbindungen der allgemeinen Formel (XX) können auch durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) mit Säurechloriden der allgemeinen Formel (XXXV) in einem geeigneten Lösungsmittel (wie Methylchlorid oder Ethylacetat) in Gegenwart einer Base (wie Triethylamin oder Kaliumcarbonat) gewonnen werden.

Schema 7

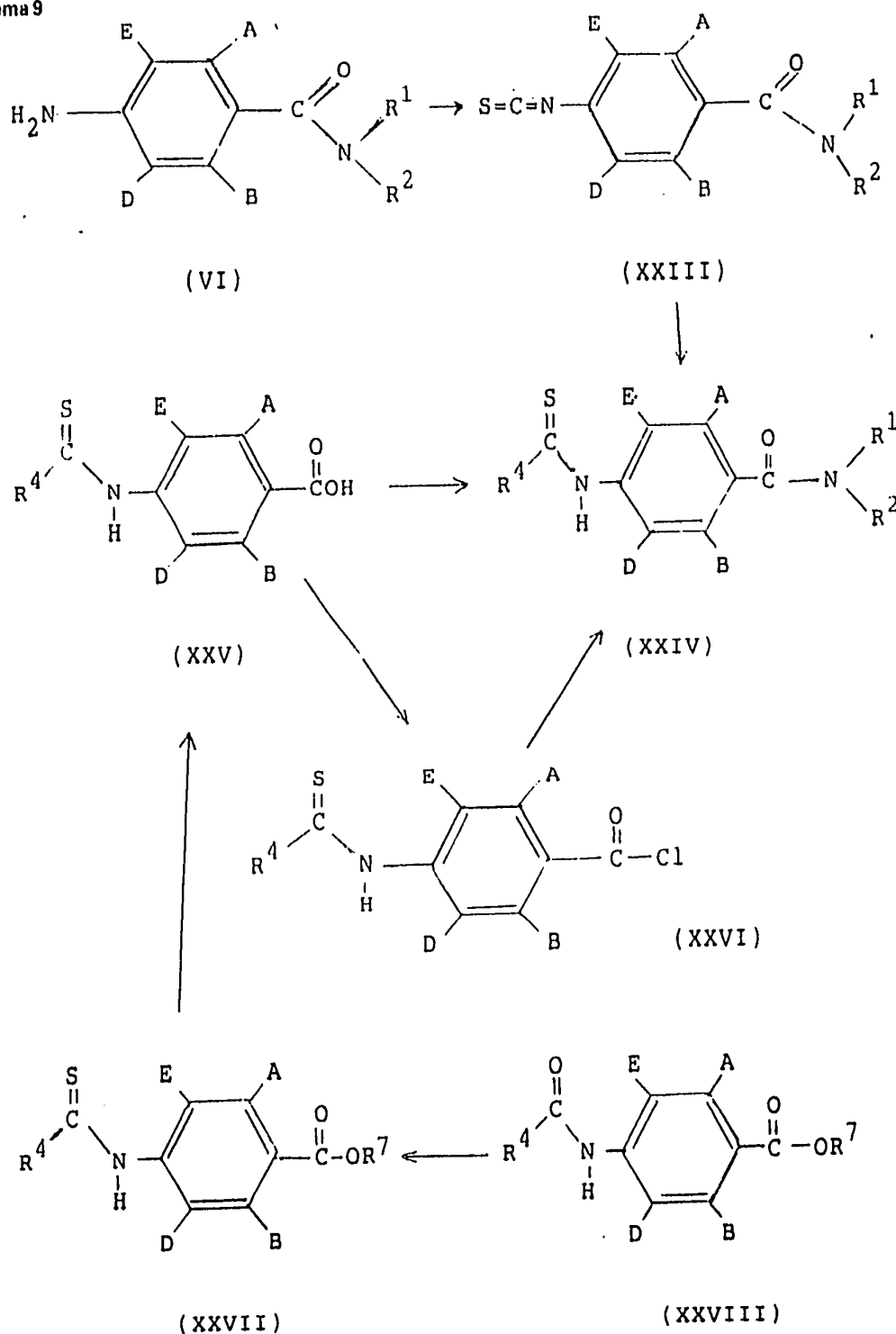


In Schema 8 können Verbindungen der allgemeinen Formel (XXI) und (XXII) durch Behandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) mit einem Schwefel-Übertragungsreagens (z. B. Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson-Reagens) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Toluol oder Acetonitril) gewonnen werden. Die Verbindungen (XXI) und (XXII) können entweder gemeinsam als Gemisch, das chromatographisch oder durch Kristallisation getrennt werden kann, hergestellt werden, oder die Verbindung (XXI) wird allein unter nachfolgender Überführung in (XXII) hergestellt.

Schema 8



Schema 9



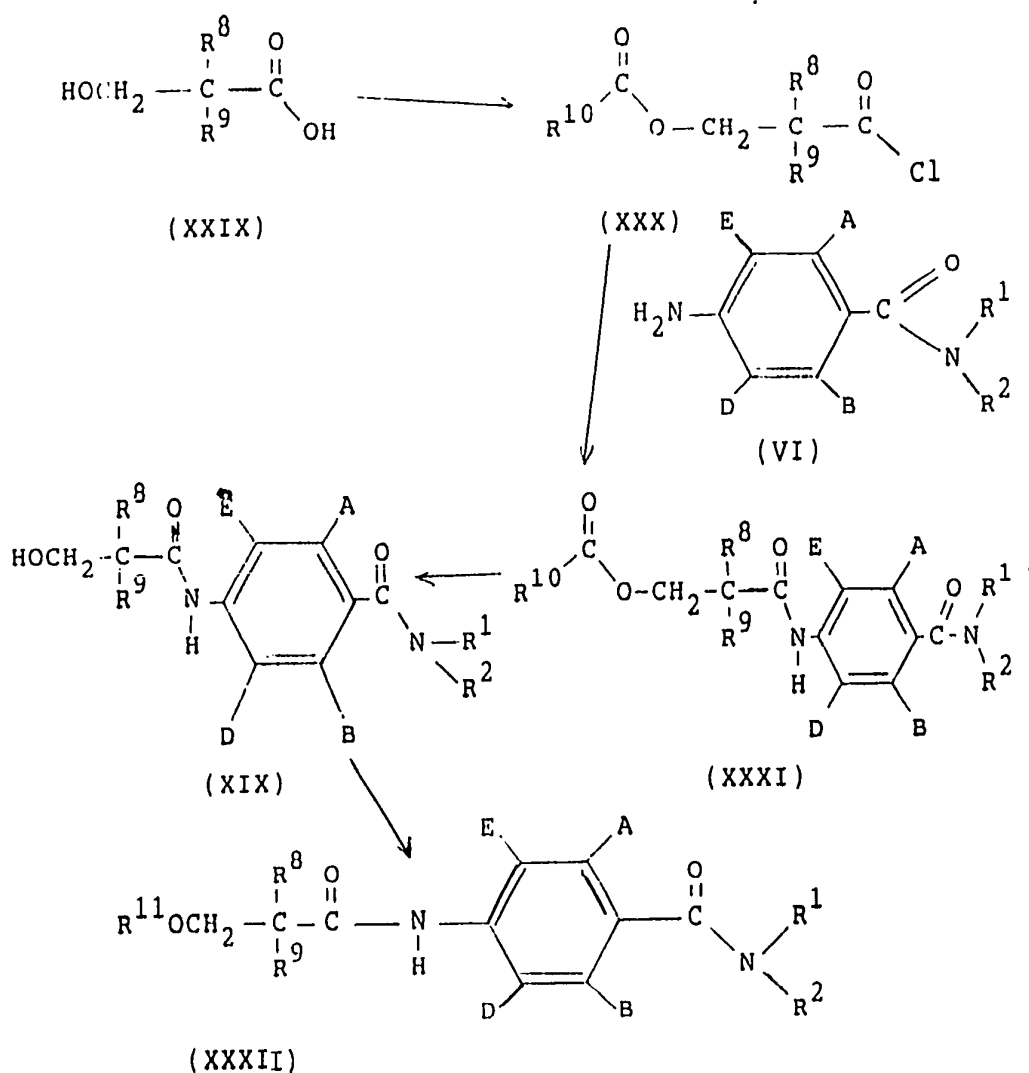
In Schema 9 können Verbindungen der allgemeinen Formel (XXIV) durch Reaktion von Isothiocyanaten der allgemeinen Formel (XXIII) mit Organometallreagenzien vom Typ R^4Li oder R^4MgHal , wobei Hal ein Halogen wie Chlor oder Brom ist, in einem geeigneten Lösungsmittel (wie Tetrahydrofuran) bei einer Temperatur zwischen $-78^\circ C$ und $+25^\circ C$ dargestellt werden. Die Isothiocyanate der allgemeinen Formel (XXIII) können aus Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) nach Standardmethoden gewonnen werden, beispielsweise durch Behandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) mit Thiophosgen.

Verbindungen der allgemeinen Formel (XXIV) können auch aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XXV) nach Standardmethoden für die Gewinnung von Amiden hergestellt werden. Beispielsweise kann (XXV) durch Behandlung mit Chlorierungsmitteln (z. B. Oxalylchlorid oder Thionylchlorid) in ein Säurechlorid der allgemeinen Formel (XXVI) umgewandelt werden, und das Säurechlorid (XXVI) kann mit einem Amin R^1R^2NH in Gegenwart einer Base (beispielsweise Triethylamin oder Kaliumcarbonat) umgesetzt werden. Die Carbonsäuren der allgemeinen Formel (XXV) können aus den Estern der allgemeinen

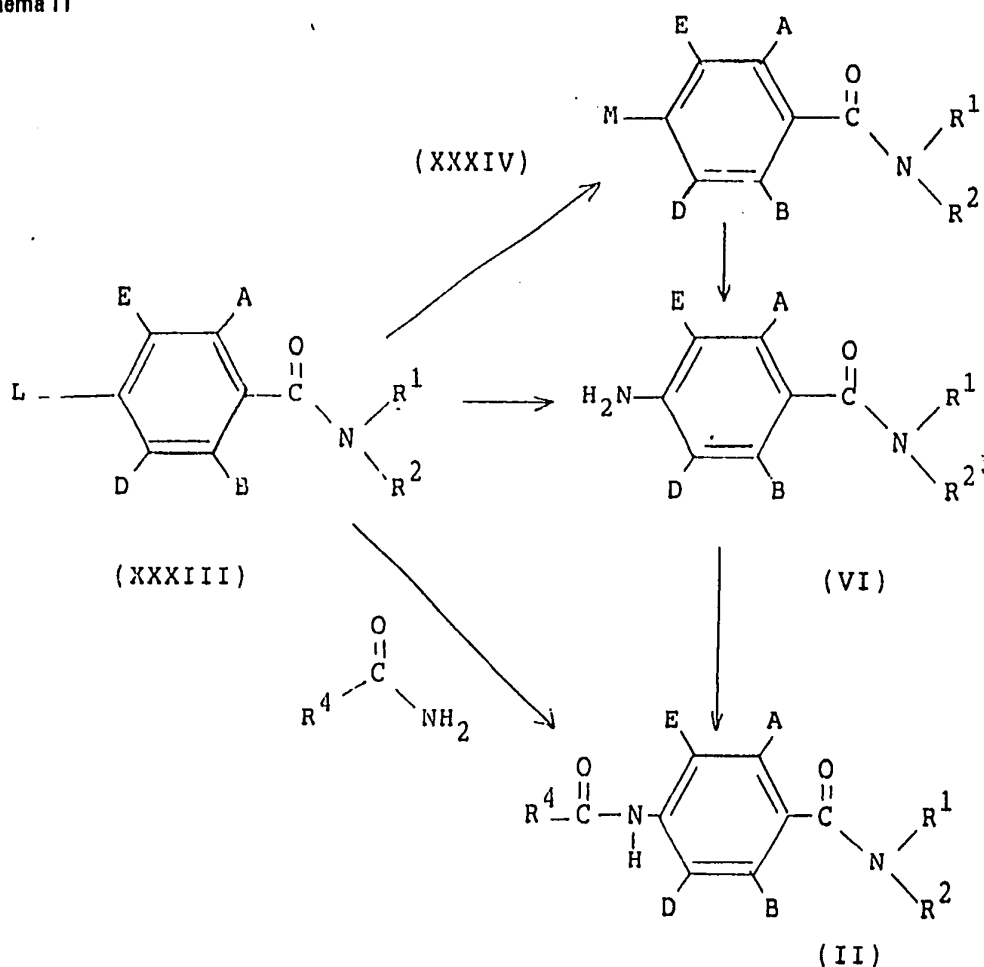
Formel (XXVII) durch Hydrolyse mit Hilfe von Standardmethoden (z. B. mit Natriumhydroxid in Methanol) gewonnen werden. Die Ester (XXVII) ihrerseits lassen sich aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XXVIII) durch Reaktion mit einem Schwefel-Übertragungsreagens (z. B. Phosphor(V)-sulfid oder Lawesson-Reagens) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Toluol oder Acetonitril) herstellen.

In Schema 10 können Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXII), in der R^{11} C_{1-4} -Alkyl bedeutet, aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XIX) durch Umsetzung mit einem Halogenid R^{11} -Hal, wobei Hal Chlor, Brom oder Iod ist, in Gegenwart einer Base wie Alkalicarbonat oder -oxid oder -hydroxid (z. B. Bariumoxid) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methanol) dargestellt werden. Verbindungen der allgemeinen Formel (XIX) können aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXI) durch Hydrolyse mit einem Alkali-hydroxid (z. B. Natriumhydroxid) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. wss. Methanol) dargestellt werden. Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXI) können aus Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) durch Reaktion mit Säurechloriden der allgemeinen Formel (XXX) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methylchlorid) in Gegenwart einer Base (z. B. Triethylamin) gewonnen werden. Säurechloride der allgemeinen Formel (XXX) können durch Behandlung von Hydroxysäuren der allgemeinen Formel (XXIX) mit Säureanhydriden der Formel $(R^{10}CO)_2O$ und nachfolgend mit einem Chlorierungsmittel (z. B. Thionylchlorid oder Oxalylchlorid) hergestellt werden.

Schema 10



Schema 11



In Schema 11 können Verbindungen der Formel (II) aus Verbindungen der Formel (XXXIII), in der L eine Abgangsgruppe, z. B. Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methansulfonyloxy, p-Toluensulfonyloxy oder Trifluormethansulfonyloxy, bedeutet, durch Reaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel $\text{R}^4-\text{CO}-\text{NH}_2$ und einer Base (z. B. Natriumhydrid, Lithiumdiisopropylamid, Alkalikoxiden oder Alkalicarbonaten) dargestellt werden. Verbindungen der Formel (II) können auch entsprechend Schema 1 aus Anilinderivaten der allgemeinen Formel (VI) gewonnen werden. Die Anilinderivate der allgemeinen Formel (VI) können durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXIII) mit Ammoniak in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Ethanol oder Pyridin) hergestellt werden. Verbindungen der Formel (VI) können auch aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXIV), in der M Azido- oder Hydrazino- bedeutet, durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel (beispielsweise Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators) gewonnen werden. Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXIV) können aus Verbindungen der allgemeinen Formel (XXXIII) durch Reaktion mit Alkylaziden (z. B. Natriumazid) oder Hydrazin in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Dimethylformamid oder Ethanol) hergestellt werden.

Unter einem weiteren Aspekt macht die Erfindung die hierin beschriebenen Verfahren zur Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verfügbar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind wirksame Fungizide und können zur Bekämpfung von einem oder mehreren der folgenden pathogenen Organismen verwendet werden:

Puccinia recondita an Weizen, **Erysiphe graminis** (Echter Mehltau) an Gerste, **Venturia anaequalis** (Schorf) an Äpfeln, **Cercospora arachidicola** an Erdnüssen, **Plasmopara viticola** an Weinreben und **Phytophthora infestans** an Kartoffeln. Bei systemischer Behandlung zeigen sie insbesondere bemerkenswerte Wirksamkeit gegenüber **Plasmopara viticola** und **Phytophthora infestans**.

Somit macht die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen verfügbar, das die Applikation einer fungizid wirksamen Menge einer vorstehend charakterisierten Verbindung oder einer sie enthaltenden Mischung in bezug auf eine Pflanze, auf den Samen einer Pflanze oder auf den Standort der Pflanze oder des Samens umfaßt.

Die Verbindungen selbst können für landwirtschaftliche Zwecke verwendet werden, doch ist es zweckdienlicher, wenn sie in Mischungen unter Verwendung eines Trägerstoffs oder Streckmittels zubereitet werden. Die Erfindung macht daher fungizide Mischungen verfügbar, die eine vorstehend charakterisierte Verbindung und einen dafür zulässigen Trägerstoff oder ein zulässiges Streckmittel enthalten.

Die Verbindungen können nach zahlreichen Verfahren verwendet werden.

Beispielsweise können sie – formuliert oder nicht formuliert – direkt auf das Laubwerk einer Pflanze und Saatgut aufgebracht oder in ein anderes Medium, in dem die Pflanzen wachsen oder in das sie gepflanzt werden sollen, eingebracht werden, oder sie

können aufgesprüht, aufgestäubt oder als cremartige oder pastöse Formulierung verwendet werden, oder sie können als Nebel oder als langsamwirkendes Granulat eingesetzt werden.

Die Verwendung kann in bezug auf jeden Teil der Pflanze einschließlich Blattwerk, Stengel, Zweige oder Wurzeln, in bezug auf den die Wurzeln umgebenden Boden oder das Saatgut vor der Aussaat oder in bezug auf den gesamten Boden, auf Reis(anbau)wasser oder Hydroponiksysteme erfolgen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können den Pflanzen auch injiziert oder auf die Pflanzen gesprüht werden, indem elektrodynamische Sprühverfahren oder andere „low volume methods“ (Versprühen mit nur 0,5 bis 2 dm³/a Wasser als Träger und Luft als Dispersionsmittel) angewendet werden.

Der verwendete Terminus „Pflanze“ beinhaltet Sämlinge, Büsche und Bäume. Außerdem schließt das erfindungsgemäße fungizide Verfahren präventive, protektive, prophylaktische und direkte Behandlungen ein.

Die Verbindungen werden für die Zwecke des Acker- und Gartenbaus vorzugsweise in Form einer Mischung verwendet. Der Typ der Mischung ist in jedem Fall von dem vorgesehenen speziellen Verwendungszweck abhängig.

Die Mischungen können als Stäubemittel oder Granulat vorliegen, die den Werkstoff (die erfindungsgemäße Verbindung) und ein festes Streckmittel oder einen festen Trägerstoff enthalten, beispielsweise Füllstoffe wie Bentonit, Kieselgur, Dolomit, Calciumcarbonat, Talkum, Magnesiapulver, Fullererde, Gips, Diatomeenerde und Kaolin. Derartige Granulate können vorgeformte Granulate sein, die in den Boden ohne weitere Behandlung eingebracht werden können. Diese Granulate können entweder durch Tränken von Füllstoffpellets mit dem Wirkstoff oder durch Pelletieren eines Gemischs aus Wirkstoff und Füllstoffpulver hergestellt werden. Mischungen für die Saatgutbeizung können ein Mittel (z. B. ein Mineralöl) enthalten, das die Haftung der Mischung am Saatgut verbessert; zum anderen kann der Wirkstoff für die Zwecke der Saatgutbeizung unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels (z. B. N-Methylpyrrolidon, Propylenglycol oder Dimethylformamid) formuliert werden. Die Mischungen können auch als Spritzpulver oder als mit Wasser dispergierbare Granulate vorliegen, die Netz- oder Dispergiermittel enthalten, um das Dispergieren in Flüssigkeiten zu erleichtern. Die Pulver und Granulate können auch Füllstoffe und Suspendiermittel enthalten.

Emulgierbare Konzentrate oder Emulsionen können durch Lösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, das wahlfrei ein Netz- oder Emulgiermittel enthält, und anschließende Zugabe des Gemischs zu Wasser hergestellt werden, das ebenfalls ein Netz- oder Emulgiermittel enthalten kann. Geeignete organische Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel wie Alkylbenzene und Alkyl-naphthalene, Ketone wie Cyclohexanon und Methylcyclohexanon, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzen und Trichlorethan und Alkohole wie Benzylalkohol, Furfurylalkohol, Butanol und die Glycolether.

Suspensionskonzentrate von weitgehend unlöslichen Feststoffen können durch Mahlen in der Kugelmühle mit einem Dispergiermittel unter Zusatz eines Suspendiermittels hergestellt werden, um das Absitzen des Feststoffs zu verhindern.

Mischungen zur Verwendung als Spritzmittel können als Aerosole vorliegen, wobei die Zubereitung in einem Behälter unter dem Druck eines Treibmittels, z. B. Fluortrichlormethan oder Dichlordifluormethan, steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können trocken mit einem pyrotechnischen Gemisch zwecks Herstellung einer Mischung gemischt werden, die sich zur Erzeugung eines die Verbindungen enthaltenden Rauchs in geschlossenen Räumen eignet.

Anderenfalls können die Verbindungen in Form von Mikrokapseln verwendet werden. Sie können auch als biologisch abbaubare polymere Formulierungen zubereitet werden, um zu einer langsamen, geregelten Wirkstoffabgabe zu gelangen.

Mit Hilfe geeigneter Zusatzstoffe, z. B. von Zusatzstoffen zur Verbesserung der Verteilung, des Haftvermögens und der Regenbeständigkeit auf behandelten Flächen, können die verschiedenen Mischungen unterschiedlichen Verwendungszwecken besser angepaßt werden. Zur Verbesserung der biologischen Wirksamkeit der verschiedenen Zubereitungen können andere Zusatzstoffe zugesetzt werden. Solche Zusatzstoffe können oberflächenaktive Stoffe zur Verbesserung der Benetzung und der Haftung an den mit der Zubereitung behandelten Flächen sowie der Aufnahme und Beweglichkeit des Wirkstoffs sein oder zusätzlich Spritzzusätze auf Ölbasis enthalten. Beispielsweise wurde festgestellt, daß gewisse Mineralölzusätze und natürliche Pflanzenölzusätze (wie Sojaöl und Rapsöl) die Blattschutzwirkung, z. B. gegen *Plasmopara viticola*, vervielfachen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im Gemisch mit Düngemitteln (z. B. stickstoffhaltigen, kaliumhaltigen oder phosphorhaltigen Düngemitteln) verwendet werden. Bevorzugt sind Mischungen, die nur granulierten Dünger im Verein mit der Verbindung, z. B. als Überzug, enthalten. Diese Granulate enthalten zweckmäßig bis zu 25 Ma.-% der Verbindung. Die Erfindung macht daher auch eine Düngemittelmischung verfügbar, die ein Düngemittel und die Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder ein Salz oder einen Metallkomplex derselben enthält.

Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate und Suspensionskonzentrate enthalten normalerweise oberflächenaktive Stoffe, z. B. ein Netzmittel, ein Dispergiermittel, einen Emulgator oder ein Suspendiermittel. Diese Mittel können kationisch, anionisch oder nichtionisch sein.

Geeignete kationische Mittel sind quaternäre Ammoniumverbindungen, z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid. Geeignete anionische Mittel sind Seifen, Salze aliphatischer Schwefelsäuremonoester (z. B. Natriumlaurylsulfat) und Salze sulfonierter aromatischer Verbindungen (z. B. Natriumdodecylbenzensulfonat, Natrium-, Calcium- oder Ammonium-ligninsulfonat, Butyl-naphthalensulfonat und ein Gemisch von Natrium-diisopropyl- und -triisopropyl-naphthalensulfonaten).

Geeignete nichtionische Mittel sind die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalkoholen wie Oleylalkohol oder Cetylalkohol oder mit Alkylphenolen wie Octyl- oder Nonylphenol und Octylcresol. Andere nichtionische Mittel sind die partiellen Ester, die sich von langkettigen Fettsäuren und Hexitanhydriden ableiten, die Kondensationsprodukte der besagten partiellen Ester mit Ethylenoxid und die Lecithine. Geeignete Suspendiermittel sind hydrophile Kolloide (z. B. Polyvinylpyrrolidon und Natriumcarboxymethylcellulose) und Blähtone wie Bentonit und Attapulgit.

Mischungen, die als wäßrige Dispersionen oder Emulsionen verwendet werden, werden im allgemeinen als Konzentrat mit einem hohen Wirkstoffanteil geliefert, wobei das Konzentrat vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt wird. Diese Konzentrate sollten vorzugsweise lange lagerfähig sein und sich nach langer Lagerung mit Wasser verdünnen lassen, so daß wäßrige Spritzbrühen entstehen, die genügend lange homogen bleiben, so daß sie sich mit üblichen Spritzausrüstungen spritzen lassen. Die Konzentrate können zweckmäßig bis zu 95 Ma.-%, geeigneterweise 10 bis 85 Ma.-%, z. B. 25 bis 60 Ma.-% Wirkstoff enthalten. Nach dem Verdünnen zur Gewinnung der wäßrigen Spritzbrühen können diese Spritzbrühen in Abhängigkeit vom vorgesehenen Verwendungszweck unterschiedliche Wirkstoffmengen enthalten, doch kann eine wäßrige Spritzbrühe, die 0,0005 Ma.-% oder 0,01 bis 10 Ma.-% Wirkstoff enthält, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können andere biologisch wirksame Verbindungen enthalten, z. B. Verbindungen mit ähnlicher oder komplementärer fungizider Wirksamkeit oder Verbindungen, die das Pflanzenwachstum regulierende, herbizide oder insektizide Wirkung haben.

Eine fungizide Verbindung, die in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten sein kann, kann eine Verbindung sein, die in der Lage ist, Ährenkrankheiten bei Getreide (z. B. Weizen) wie Septoria, Gibberella und Helminthosporium spp., Saatgut- und vom Boden ausgehende Krankheiten und Falschen und Echten Mehltau an Wein und Echten Mehltau und Schorf an Äpfeln usw. zu bekämpfen. Durch die Beimischung eines anderen Fungizids kann die Mischung ein breiteres Wirkungsspektrum haben als die Verbindung der allgemeinen Formel (I) für sich allein. Außerdem kann das andere Fungizid eine synergistische Wirkung auf die fungizide Wirksamkeit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) haben. Beispiele für fungizide Verbindungen, die der erfindungsgemäßen Mischung zugesetzt werden können, sind Tetraconazol, (RS)-1-Aminopropylphosphonsäure, (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)butyronitril, (RS)-4-Chlor-N-(cyano(ethoxy)methyl)benzamid, (Z)-N-But-2-enyloxymethyl-2-chlor-2',6'-diethylacetanilid, 1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylharnstoff, 1-[(2RS,4RS;2RS,4RS)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on, 3-Chlor-4-(4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-methyl)-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl-4-chlorphenylether, 4-Brom-2-cyano-N,N-dimethyl-6-trifluormethylbenzimidazol-1-sulfonamid, 4-Chlorbenzyl N-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)thioacetamidat, 5-Ethyl-5,8-dihydro-8-oxo(1,3)-dioxolo(4,5-g)-chinolin-7-carbonsäure, α -[N-(3-Chlor-2,6-xylyl)-2-methoxyacetamidol]- γ -butyrolacton, Anilazine, BAS 454, Benalaxyl, Benomyl, Biloxazol, Binapacryl, Bitertanol, Blasticidin S, Bupirimate, Buthiobate, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chlorbenzthiazole, Chloroneb, Chlorothalonil, Chlorozolinate, kupferhaltige Verbindungen wie Kupferoxidchlorid, Kupfersulfat und Bordeauxbrühe, Cycloheximid, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Di-2-pyridyl disulfid 1,1'-dioxid, Dichlorfluanid, Dichlone, Diclobutrazol, Diclomezine, Dicloran, Dimethamorph, Dimethirimol, Diniconazole, Dinocap, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Edifenphos, Etaconazole, Ethirimol, Ethyl (Z)-N-benzyl-N-[(methyl(methylthioethylidenamino-oxycarbonyl)amino)-thio]- β -alaninat, Etridiazole, Fenapanil, Fenarimol, Fenfuram, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentin-Acetat, Fentin-Hydroxid, Flutolanil, Flutriafol, Fluzilazole, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fuberidazole, Furalaxyl, Furconazole-cis, Guazatine, Hexaconazole, Hydroxyisoxazol, Imazalil, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Kasugamycin, Mancozeb, Maneb, Mepronil, Metalaxyl, Methfuroxam, Metsulfovax, Myclobutanil, N-(4-Methyl-6-prop-1-ynylpyrimidin-2-yl)-anilin, Neosozin, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuairimol, Ofurace, Organoquecksilberverbindungen, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penconazole, Pencycuron, Pefurazolate, Phenazin-oxid, Phthalide, Polyoxin D, Polyram, Probenazole, Prochloraz, Procymidone, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Prothiocarb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyracquilon, Pyroxyfur, Pyrrolnitrin, Quinomethionate, Quintozene, Streptomycin, Schwefel, Techlofthalam, Tecnazene, Tebuconazole, Thiabendazole, Thiophanate-methyl, Thiram, Tolclofosmethyl, 1,1'-Iminodi-(octamethylen)diguandidin-triacetat, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutyl, Tricyclazole, Tridemorph, Triforin, Validamycin A, Vinclozolin und Zineb. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit Erde, Torf oder einem anderen Wurzelmedium gemischt werden, um die Pflanzen gegen vom Saatgut oder vom Boden ausgehende Pilzkrankheiten oder pilzliche Blattkrankheiten zu schützen.

Geeignete Insektizide, die der erfindungsgemäßen Mischung zugesetzt werden können, sind Buprofezin, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Chlorpyrifos, Cycloprothrin, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dimethoat, Ethofenprox, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenthion, Formothion, Isoprocarb, Isoxathion, Monocrothophos, Phenthoate, Pirimicarb, Propaphos und XMC.

Pflanzenwachstumsregulatoren sind Verbindungen, die Unkraut oder die Unkrautsamenbildung bekämpfen oder das Wachstum von weniger erwünschten Pflanzen (z. B. von Gräsern) selektiv unterdrücken.

Beispiele für geeignete Wachstumsregulatoren, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind 3,6-Dichlorpicolinsäure, 1-(4-Chlorphenyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure, Methyl-3,6-dichloranisat, Abscisinsäure, Asulam, Benzoylprop-ethyl, Carbetamide, Daminozide, Difenzoquat, Dikegulac, Ethepon, Fenpentezol, Fluoridamid, Glyphosphat, Glyphosine, Hydroxybenzonnitrile (z. B. Bromoxynil), Inabenfide, Isopyrimol, langkettige Fettalkohole und -säuren, Maleinylhydrazin, Mefluidide, Morphactine (z. B. Chlorfluoroecol), Paclobutrazol, Phenoxycarbonsäuren (z. B. 2,4-D oder MCPA), substituierte Benzoesäure (z. B. Triclorbenzoesäure), substituierte quaternäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen (z. B. Chlormequat, Chlorphonium oder Mepiquatchlorid), Tecnazene, die Auxine (z. B. Indol-3-essigsäure, Indolbuttersäure, Naphthyllessigsäure oder Naphthoxyessigsäure), die Cytokine (z. B. Benzimidazol, Benzyladenin, Benzylaminopurin, Diphenylharnstoff oder Kinetin), die Gibberelline (z. B. GA₃, GA₄ oder GA₇) und Triapenthenol.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

In den Beispielen steht das Wort „Ether“ für Diethylether; zum Trocknen der Lösungen wurde Magnesiumsulfat verwendet, und die Lösungen wurden unter vermindertem Druck eingeeengt. Reaktionen mit wasserempfindlichen Zwischenprodukten wurden unter Stickstoff durchgeführt, und die Lösungsmittel wurden vor der Verwendung ggf. getrocknet. Angegebene IR- und NMR-Daten sind ausgewählte Daten; es wurde nicht versucht, stets jede Absorption aufzuführen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden unter Verwendung von CDCl₃-Lösungen aufgezeichnet, falls nicht anderes angegeben ist. Verwendet wurden durchweg folgende Abkürzungen:

THF	-	Tetrahydrofuran
DMF	-	N,N-Dimethylformamid
NMR	-	kernmagnetische Resonanz
IR	-	Infrarot
m. p.	-	Schmelzpunkt
s	-	Singulett
d	-	Dublett
t	-	Triplett
m	-	Multiplett
b	-	breit

Beispiel 1

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 5, Tabelle 1).

1. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-nitro-N,N-dimethylbenzamid

2-Chlor-4-nitrobenzoesäure (25,0 g) wurde 3 h in Thionylchlorid (80 g), das einige Tropfen DMF enthielt, unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid abgedampft, und das rohe 2-Chlor-4-nitrobenzoylchlorid wurde bei 0–5°C zu 40%igem wäßrigem Dimethylamin (70 ml) zugetropft. Nach 0,5 h Rühren wurde der gelb kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, so daß 2-Chlor-4-nitro-N,N-dimethylbenzamid als blaßgelber kristalliner Feststoff (24,97 g) vom Fp. 116–117°C gewonnen wurde.
NMR (CDCl₃, 90 MHz) δ: 2,90 (3H, s), 3,20 (3H, s), 7,49 (1H, d), 8,12 (1H, d), 8,27 (1H, m). IR (Nujol-Aufschlammung): 3100, 1640 cm⁻¹.

2. Stufe

Darstellung von 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid

Eisenpulver (zuvor mit Wasserstoff reduziert, 10,0 g) wurde in Ethanol (80 ml) suspendiert, und Wasser (10 ml) und konzentrierte Salzsäure (4 ml) wurden unter kräftigem Rühren zugesetzt. Das 2-Chlor-4-nitro-N,N-dimethylbenzamid (7,50 g) wurde in 15 min in kleinen Portionen zugegeben, und die Mischung wurde danach auf 50–60°C erwärmt und 5 h gerührt. Die Mischung wurde durch Celite filtriert, das Ethanol abgedampft. Wasser (200 ml) und konzentrierte Salzsäure (20 ml) wurden zugefügt, und die Reaktion wurde mit Ethylacetat gewaschen und danach mit Natriumhydrogencarbonat auf den pH 8 basisch gestellt und mit Methylchlorid extrahiert. Der organische Extrakt wurde getrocknet und eingeeengt, so daß 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid als grauer kristalliner Feststoff (5,21 g) erhalten wurde, der aus Chloroform/Ethylacetat umkristallisiert wurde, wobei grauweiße Kristalle (3,46 g, Fp. 170–173°C) anfielen.
NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 2,89 (3H, s), 3,11 (3H, s), 3,87 (2H, bs), 6,57 (1H, dd), 6,67 (1H, s), 7,07 (1H, d). IR (Flüssigkeitsfilm): 3440–3340, 1640 cm⁻¹.

3. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid (1,0 g) und Triethylamin (1,21 g) wurden in Methylchlorid (20 ml) gelöst, und die Lösung wurde auf 0–5°C abgekühlt. 2,2-Dimethylpropionylchlorid (1,21 g) wurden zugetropft, wobei die Temperatur unter 10°C gehalten wurde, und die entstandene orange Lösung wurde 0,5 h bei 0–10°C gerührt. Die organische Lösung wurde anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Bildung eines orangen Feststoffs eingedampft. Dieser wurde aus Ethylacetat/Chloroform (3:1) umkristallisiert, wobei 2-Chlor-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid als grauweißer kristalliner Feststoff (1,027 g) vom Fp. 202–203°C erhalten wurde.
NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,32 (9H, s), 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,16 (1H, d), 7,34 (1H, d), 7,68 (1H, s), 7,72 (1H, bs). IR (Nujol-Aufschlammung): 3340, 1690, 1630 cm⁻¹.

Beispiel 2

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)-N,N-diethylbenzamid (Verbindung 1, Tabelle 1).

1. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)benzoesäure

4-Amino-2-chlorbenzoesäure wurde in Wasser (60 ml) und 1,2-Dimethoxyethan (25 ml) mit Natriumhydrogencarbonat (5,04 g) verrührt, und die braune Suspension wurde auf 0–5°C abgekühlt. 2-Methylpropionylchlorid (4,26 g) wurde in 10 min unter kräftigem Rühren zugetropft, und die Mischung wurde danach 2 h bei 0–10°C gerührt. Die Mischung wurde in 2 m Salzsäure gegossen und der schwachbraune Niederschlag mit Wasser gewaschen und filtriert und getrocknet, so daß 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)benzoesäure als schwachbrauner kristalliner Feststoff (6,30 g) vom Fp. 206–209°C gewonnen wurde.
NMR (DMSO-d₆, 270 MHz) δ: 1,05 (6H, d), 2,53 (1H, Septett), 7,51 (1H, dd), 7,78 (1H, d), 7,86 (1H, s), 10,19 (1H, s), 14–12 (1H, sehr bs). IR (Nujol-Aufschlammung): 3320, 1705, 1670 cm⁻¹.

2. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)-benzoylchlorid

Oxalylchlorid (0,63 g) in trockenem THF (5 ml) wurde bei Raumtemperatur in 5 min zu einer Lösung von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)benzoesäure (1,0 g) in trockenem THF (5 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde trockenes DMF (1 Tropfen) zugesetzt, wodurch es zu einem starken Aufschäumen und zu einem schwachen Temperaturanstieg kam. Nach 4 h Rühren und Zugabe eines weiteren Tropfens DMF wurde das THF abgedampft, so daß 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)benzoylchlorid als viskose braune Schmiere erhalten wurde, die ohne weitere Reinigung verwendet wurde.
IR (Flüssigkeitsfilm): 3320, 3260, 3160, 3070, 1780, 1710, 1680 cm⁻¹.

3. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)-N,N-diethylbenzamid

Das rohe 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)benzoylchlorid – aus der vorhergehenden Reaktion – in trockenem THF (10 ml) wurde in 10–15 min bei 0–5°C unter Rühren zu einer Lösung von Diethylamin (1,46 g) in trockenem THF (10 ml) zugetropft. Nach dem Rühren bei 0–10°C wurde das Reaktionsgemisch über Nacht stehengelassen, in kaltes Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Dieser Extrakt wurde getrocknet und unter Bildung einer viskosen Schmiere abgedampft, die langsam kristallisierte

und anschließend aus Ethylacetat umkristallisiert wurde, wobei farblose Kristalle von 2-Chlor-4-(2'-methylpropionamido)-N,N-diethylbenzamid (0,507 g) gewonnen wurden.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,04 (3H, t), 1,21 (6H, d), 1,26 (3H, t), 2,58 (1H, Septett), 3,15 (2H, q), 3,39 (1H, bm), 3,74 (1H, bm), 7,04 (1H, d), 7,30 (1H, dd), 7,51 (1H, s), 8,58 (1H, bs). IR (Nujol-Aufschlammung): 3300, 3250, 3165, 1685 cm⁻¹.

Beispiel 3

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 1-[3'-Chlor-4'-(N,N-dimethylcarbamoyl)phenyl]-3,3-dimethylazetidin-2-on (Verbindung 11, Tabelle 1).

1. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-chlor-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid
 3-Chlor-2,2-dimethylpropionylchlorid (1,86 g) wurde in 5 min unter Rühren zu in trockenem Methylenchlorid (40 ml) suspendiertem 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid (2,00 g) und trockenem Triethylamin (1,21 g) zugetropft, wobei die Temperatur unter 10°C gehalten wurde. Nach 1 h Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde Methylenchlorid (40 ml) zugefügt und die Lösung mit 2 M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mit gesättigter Salzlösung gewaschen. Die Lösung wurde anschließend getrocknet und unter Bildung eines klebrigen gelben Feststoffs eingedampft, der aus Ethylacetat/Chloroform umkristallisiert wurde, so daß 2-Chlor-4-(3'-chlor-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid als farbloser kristalliner Feststoff (2,349 g) vom Fp. 179–181°C anfiel.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,42 (6H, s), 2,86 (3H, s), 3,14 (3H, s), 3,73 (2H, s), 7,06 (1H, d), 7,26 (1H, dd), 7,50 (1H, s), 8,48 (1H, bs). IR (Nujol-Aufschlammung): 3310, 1670, 1620 cm⁻¹.

2. Stufe

1-[3'-Chlor-4'-(N,N-dimethylcarbamoyl)phenyl]-3,3-dimethylazetidin-2-on
 Eine Lösung von Natriumhydroxid (4,00 g) und Tetrabutylammoniumbromid (0,10 g) in Wasser (10 ml) wurde zu einer Suspension von 2-Chlor-4-(3'-chlor-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (1,00 g) in Methylenchlorid (10 ml) gegeben, und das Zweiphasensystem wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden Wasser (10 ml) und Methylenchlorid (10 ml) zugefügt, und die gesamte Methylenchloridschicht wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei ein blaßgelber Feststoff anfiel. Dieser wurde aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert, so daß 1-[3'-Chlor-4'-(N,N-dimethylcarbamoyl)phenyl]-3,3-dimethylazetidin-2-on als farbloser kristalliner Feststoff (0,516 g) vom Fp. 122–123°C erhalten wurde.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,42 (6H, s), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H, s), 3,46 (2H, s), 7,27 (2H, t), 7,39 (1H, s). IR (Nujol-Aufschlammung): 3600–3100, 1740, 1625 cm⁻¹.

Beispiel 4

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 1, Tabelle 2).

1. Stufe

Darstellung von Methyl 2-methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoat
 Methyl 2-methoxy-4-aminobenzoat (3,03 g) und Triethylamin (1,83 g) wurden bei 0–5°C in trockenem Methylenchlorid (50 ml) gerührt. Diese Lösung wurde zu 2,2-Dimethylpropionylchlorid (6,07 g) in trockenem Methylenchlorid (10 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und in verdünnte Salzsäure gegossen. Die organische Schicht wurde abgetrennt und mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Entstehung eines kristallisierenden Öls eingeeengt. Nach dem Erwärmen mit Hexan wurde das Produkt als farbloser Feststoff (3,61 g) abfiltriert.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,33 (9H, s), 3,86 (3H, s), 3,94 (3H, s), 6,79 (1H, dd), 7,45 (1H, s), 7,79 (1H, d), 7,82 (1H, d).

2. Stufe

Darstellung von 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure
 Methyl 2-methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoat (2,98 g) wurde 3 h bei Raumtemperatur mit Kaliumhydroxid (0,725 g) in Methanol (50 ml) gerührt, dann 8 h unter Rückfluß gekocht und danach in Wasser gegossen. Die Mischung wurde mit Ethylacetat extrahiert und anschließend mit Salzsäure angesäuert. Diese angesäuerte Fraktion wurde mit Ethylacetat extrahiert, und der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, wobei das Produkt als Feststoff (1,24 g) anfiel.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,36 (9H, s), 4,10 (3H, s), 6,78 (1H, dd), 8,10 (2H, m), 10,61 (1H, s).

3. Stufe

Darstellung von 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoylchlorid
 Zu 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure (1,04 g), die in trockenem Ether gerührt wurde, wurde bei Raumtemperatur Oxalylchlorid (1,4 g) in trockenem Ether (5 ml) mit einer Spur DMF zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung 4 h gerührt und über Nacht stehengelassen. Etwas Methylenchlorid wurde zugefügt, und die Mischung wurde eingedampft, wobei das Säurechlorid als gelber Feststoff (1,12 g) gewonnen wurde.

4. Stufe

Darstellung von 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid
 2-Methoxy-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoylchlorid (1,12 g) in trockenem THF (10 ml) wurde in 30 min bei 0–5°C unter Rühren zu einer Lösung von Dimethylamin (1,17 g einer 40%igen wäßrigen Lösung) in THF (15 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung 1 h bei 5–10°C gerührt, bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, so daß das Produkt als gelber Feststoff (0,889 g) vom Fp. 143–144°C erhalten wurde.
 NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ : 1,33 (9H, s), 2,85 (3H, s), 3,11 (3H, s), 6,75 (1H, dd), 7,15 (1H, d), 7,48 (1H, s), 7,65 (1H, d).

Beispiel 5

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 7, Tabelle 2).

1. Stufe

Darstellung von 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzonitril

2,2-Dimethylpropionylchlorid (3,79 g) in trockenem Methylenchlorid (5 ml) wurde bei 0–5°C langsam zu 4-Cyan-3-trifluormethylanilin (3,02 g) und Triethylamin (3,34 g) in trockenem Methylenchlorid (50 ml) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und danach in verdünnte Salzsäure gegossen. Die organische Fraktion wurde mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet und eingedampft, wobei ein oranger Feststoff anfiel. Nach Umkristallisation wurde das Produkt als gelbes Pulver gewonnen. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,35 (9H, s), 7,61 (1H, s), 7,78 (1H, d), 7,93 (1H, dd), 8,03 (1H, d).

2. Stufe

Darstellung von 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzamid

Wasserstoffperoxid (85 ml einer 30%igen wäßrigen Lösung) und Natriumhydroxid (8,5 ml einer 20%igen wäßrigen Lösung) wurden zu 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzonitril (5,03 g) in Ethanol (140 ml) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage bei Raumtemperatur unter weiterer Ethanolzugabe (100 ml) gerührt. Die Reaktion wurde anschließend 24 h auf 50°C erwärmt, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Schicht wurde danach getrocknet und eingedampft, wobei ein Öl anfiel, das an Siliciumdioxid (silica) flash-chromatographiert wurde, so daß das Zielprodukt (2,89 g) erhalten wurde. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,35 (9H, s), 5,80 (2H, bs), 7,54 (1H, s), 7,59 (1H, d), 7,82 (1H, dd), 7,90 (1H, d).

3. Stufe

Darstellung von 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure

Konzentrierte Salzsäure (15 ml) wurde bei –5 bis 0°C zu 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzamid (2,35 g) in Eisessig (35 ml) gegeben. Eine Lösung von Natriumnitrit (1,807 g) in Wasser (10 ml) wurde danach zu der Mischung zugetropft, worauf 1 h bei –5 bis 0°C gerührt wurde. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion 24 h gerührt, in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridfraktion wurde mit verdünnter Natriumhydroxidlösung gewaschen, und die alkalische Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die angesäuerte Schicht wurde mit Methylenchlorid extrahiert, und die organische Schicht wurde getrocknet und abgedampft, so daß die gewünschte Säure als farbloser Feststoff (0,926 g) erhalten wurde. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,20 (9H, s), 7,79 (1H, d), 8,02 (1H, dd), 8,19 (1H, d), 9,69 (1H, s).

4. Stufe

Darstellung von 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

Oxalylchlorid (0,64 g) in trockenem Ether (7 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure (0,926 g) in trockenem Ether (40 ml) zugetropft. Während der Zugabe wurde ein Tropfen DMF zugefügt. Nach zwei Stunden wurde weiteres Oxalylchlorid (0,257 g) zugegeben, und die Reaktion wurde noch zwei Stunden gerührt. Die organische Lösung wurde danach von einem Niederschlag dekantiert und eingedampft, wobei 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoylchlorid als Flüssigkeit (1,136 g) gewonnen wurde, die ohne Reinigung verwendet wurde. Das Säurechlorid (1,136 g) in trockenem THF (10 ml) wurde in 30 min bei 0–5°C unter Rühren zu Dimethylamin (1,0 g einer 40%igen wäßrigen Lösung) in THF (15 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zum Erwärmen auf Raumtemperatur und weitere 2 1/2 Tage stehengelassen, dann in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die Ethylacetatfraktion wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung, darauf mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die organische Lösung eingedampft, wobei 2-Trifluormethyl-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid als farbloser Feststoff (0,576 g) vom Fp. 198,7–199,6°C gewonnen wurde. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,35 (9H, s), 2,80 (3H, s), 3,12 (3H, s), 7,22 (1H, d), 7,72 (1H, s), 7,75 (1H, dd), 7,85 (1H, d).

Beispiel 6

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 6, Tabelle 2).

1. Stufe

Darstellung von Methyl 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoat

Methyl 2,3,5,6-Tetrafluor-4-aminobenzoat (1,887 g) in trockenem THF (5 ml) wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (0,764 g einer 55%igen Dispersion in Öl) in trockenem THF (70 ml) gegeben, die bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach beendetem Aufschäumen wurde 2,2-Dimethylpropionylchlorid (1,127 g) in trockenem THF (5 ml) unter Kühlen langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 10°C gerührt und danach in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die Ethylacetatfraktion wurde mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei das Produkt als farbloser Feststoff (2,44 g) anfiel. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,36 (9H, s), 3,97 (3H, s), 7,05 (1H, s).

2. Stufe

Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure

Methyl 2,3,5,6-tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoat (1,83 g) wurde über Nacht mit Kaliumhydroxid (0,669 g, gelöst in einer minimalen Menge Wasser) in Dimethoxyethan (DME) (60 ml) gerührt und danach in Wasser gegossen. Die Mischung wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die wäßrige Phase wurde angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert, und dieser Ethylacetatextrakt wurde getrocknet und eingedampft, wobei die Säure als blaßgelber Feststoff (1,538 g) anfiel. NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,19 (9H, s), 9,65 (1H, s).

3. Stufe

Darstellung von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

Oxalylchlorid (1,00g) in trockenem Ether (5ml) wurde unter Rühren zu 2,3,5,6-Tetrafluor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-benzoesäure (1,47g) in trockenem Ether (35ml), dem ein Tropfen DMF zugefügt worden war, zugetropft. Nach 2h Rühren bei Raumtemperatur wurde die etherische Lösung vom Unlöslichen dekantiert und abgedampft, so daß das Säurechlorid als Öl (1,494g) gewonnen wurde, das ohne Reinigung verwendet wurde.

Das Säurechlorid (1,494g) in trockenem THF (10ml) wurde in 30min bei 0–5°C langsam zu Dimethylamin (1,363g) in THF (10ml) zugetropft. Nach 1,5h Rühren bei 10°C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und darauf mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei das Produkt als farbloser pulverförmiger Feststoff (1,279g) vom Fp. 187–189°C gewonnen wurde. NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,35 (9H, s), 2,97 (3H, s), 3,17 (3H, s), 7,82 (1H, s).

Beispiel 7

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2'-fluor-2'-methylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 38, Tabelle 1).

Silber-tetrafluoroborat (60,60g) in Acetonitril (5ml) wurde zu 2-Chlor-4-(2'-brom-2'-methylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (1,065g) in Acetonitril (150ml) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 6,5h unter Stickstoff und lichtgeschützt gerührt. Ethylacetat wurde zugegeben, und die Lösung wurde durch Celite filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde erneut in Ethylacetat aufgenommen, durch Celite filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Hilfe der HPLC gereinigt (Elutionsmittel Methylenchlorid:Acetonitril, 2:1), wobei das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff (0,319g) vom Fp. 125–128°C erhalten wurde.

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,67 (6H, d), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,27 (1H, d), 7,45 (1H, dd), 7,80 (1H, d), 8,18 (1H, d).

Beispiel 8

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-fluor-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 42, Tabelle 1).

1. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-acetoxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

3-Acetoxy-2,2-dimethylpropionylchlorid (7,84g) wurde bei 0 bis 5°C unter Rühren zu einer Lösung von 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid (5,88g) und Triethylamin (5,99g) in trockenem Methylenchlorid (15ml) gegeben. Nach 30min Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung verdünnter Natronlauge, verdünnter Salzsäure und schließlich Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet und unter Bildung eines orangen Feststoffs eingedampft, der mit Hexan zerrieben wurde, wobei das Zielprodukt (9,08g) vom Fp. 117–120°C anfiel.

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,33 (6H, s), 2,10 (3H, s), 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 4,20 (2H, s), 7,11 (1H, d), 7,29 (1H, dd), 7,60 (1H, d), 8,21 (1H, s).

IR (Nujol-Aufschlammung): 1740, 1680, 1630cm⁻¹.

2. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-hydroxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

2-Chlor-4-(3'-acetoxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (8,14g) wurde 2h bei Raumtemperatur in Methanol (100ml) gerührt, das Kaliumhydroxid (2,68g) enthält. Das Methanol wurde abgedampft, und der Rückstand wurde mit Ethylacetat extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Ethylacetats lag das Zielprodukt (5,03g) vom Fp. 137–139°C vor.

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,17 (6H, s), 2,89 (3H, s), 3,15 (3H, s), 3,56 (3H, d), 5,12 (1H, t), 7,17 (1H, d), 7,30 (1H, dd), 7,69 (1H, d), 9,49 (1H, s).

3. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-fluor-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

2-Chlor-4-(3'-hydroxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (1,008g) in trockenem Methylenchlorid (40ml) wurde bei –70°C in 3h zu einer Lösung von Diethylamionoschwefeltrifluorid (DAST) (0,68g) in trockenem Methylenchlorid (20ml) zugetropft. Nach 1/2 Stunde wurde eine weitere DAST-Portion (0,128g) zugefügt, und die Lösung wurde 1/2h bei –70°C gerührt und danach über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei ein Schaum entstand. Dieser wurde mit Hexan digeriert, wobei das Zielprodukt als blaßoranges Pulver (0,269g) vom Fp. 152–4°C erhalten wurde.

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,32 (6H, d), 2,86 (3H, s), 3,12 (3H, s), 4,48 (2H, d), 7,23 (1H, d), 7,39 (1H, dd), 7,75 (1H, d), 7,77 (1H, s).

Beispiel 9

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(3'-methoxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 40, Tabelle 1).

Bariumoxid (2,608g) und Bariumhydroxid (0,540g) wurden bei 0°C zu einer Lösung von 2-Chlor-4-(3'-hydroxy-2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (0,510g) in DMF (20ml) gegeben. Nach 15min Rühren bei 0°C wurde Methyljodid (3,64g) zugetropft. Nach 2h Stehenlassen zum Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid versetzt und anschließend durch Celite filtriert. Die organische Fraktion wurde getrocknet und unter Bildung einer beweglichen Flüssigkeit eingedampft, die durch HPLC (Elutionsmittel Ethylacetat) gereinigt wurde, wobei das Zielprodukt als Feststoff (0,101g) vom Fp. 101–103°C erhalten wurde.

NMR (CDCl₃, 270MHz) δ: 1,24 (6H, s), 2,86 (3H, s), 3,12 (3H, s), 3,43 (2H, s), 3,51 (3H, s), 7,21 (1H, d), 7,39 (1H, dd), 7,75 (1H, d), 9,05 (1H, s).

Beispiel 10

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethyl-thiopropionamido)-N,N-dimethyl-thiobenzamid und von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethyl-thiobenzamid (Verbindung 3 bzw. 1, Tabelle 3). 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (1,00 g) wurde in trockenem Toluol (10 ml) suspendiert, und in 5 min wurde in kleinen Portionen Lawesson-Reagens (0,73 g) bei Raumtemperatur zugefügt. Die Suspension wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei eine klare Lösung entstand, und das Toluol wurde danach unter Zurücklassen einer viskosen Schmiere abgedampft, die an Silicagel (Elutionsmittel Methylenchlorid) chromatographiert wurde und zwei Produkte lieferte:

1. 2-Chlor-4-(2',2'-dimethyl-thiopropionamido)-N,N-dimethyl-thiobenzamid (0,104 g), Fp. 154–156°C.
NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,47 (9H, s), 3,14 (3H, s), 3,60 (3H, s), 7,29 (1H, d), 7,52 (1H, dd), 7,82 (1H, s), 8,85 (1H, bs).
2. 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpropionamido)-N,N-dimethyl-thiobenzamid (0,475 g), Fp. 164–167°C.
NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,31 (9H, s), 3,11 (3H, s), 3,58 (3H, s), 7,25 (1H, d), 7,33 (1H, dd), 7,38 (1H, bs), 7,74 (1H, s).

Beispiel 11

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethyl-thiopropionamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 2, Tabelle 3).

1. Stufe

Darstellung von 3-Chlor-4-N,N-dimethylcarbamoylphenyl isothiocyanat

Thiophosgen (1,15 g) wurde in 3 min zu Natriumhydrogencarbonat (1,68 g) zugetropft, das in Wasser suspendiert war und bei Raumtemperatur gerührt wurde. Danach wurde 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid (1,00 g) im Laufe von 20 min portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur bei 20–25°C gehalten wurde. Nach weiteren 15 min wurde die braune Suspension mit Methylenchlorid extrahiert, und die organische Schicht wurde getrocknet und eingedampft, so daß das Zielprodukt als orangegelber Feststoff (1,18 g) gewonnen wurde, der ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 2,86 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,17 (1H, dd), 7,26 (1H, s), 7,28 (1H, d).

IR (Nujol-Aufschlammung): 2140–2080 (bs), 1630 cm⁻¹.

2. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethyl-thiopropionamido)-N,N-dimethylbenzamid

tert.-Butyllithium (3,2 ml einer 1,7 m Lösung in Pentan) wurde in 20 min bei –70°C unter Rühren zu einer Lösung von 3-Chlor-4-N,N-dimethylcarbamoylphenyl isothiocyanat (1,17 g) in THF unter Stickstoff gegeben. Nach 20 min Rühren bei der gleichen Temperatur wurde vorsichtig Wasser und danach konzentrierte Salzsäure zugefügt. Die Mischung wurde mit Methylenchlorid extrahiert; dieses wurde danach getrocknet und abgedampft, wobei ein klebriger brauner Feststoff (1,23 g) zurückblieb. Dieser wurde durch HPLC (Elutionsmittel Ethylacetat) gereinigt, wobei ein gelbes Harz (0,099 g) anfiel. Verreiben mit Ether/Toluol liefert das Zielprodukt als gelben Feststoff vom Fp. 120°C (Zers.).

NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,66 (9H, s), 2,88 (3H, s), 3,14 (3H, s), 7,25 (1H, d), 7,45 (1H, dd), 7,64 (1H, d), 8,82 (1H, bs).

Beispiel 12

Dieses Beispiel verdeutlicht die Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethylpent-4'-inamido)-N,N-dimethylbenzamid (Verbindung 66, Tabelle 1).

1. Stufe

Darstellung von Ethyl 2,2-dimethylpent-4-inoat

Lithiumdiisopropylamid (13,7 ml einer 1,5 m Lösung des Mono-THF-Komplexes in Cyclohexan) wurde in 20 min unter Rühren zu einer Lösung von Ethyl-isobutyrat (2,38 g) in trockenem THF (10 ml) unter Stickstoff zugetropft, wobei die Temperatur unter –60°C gehalten wurde. Nach 1 h wurde Propargylbromid (2,45 g) in trockenem THF (5 ml) zugetropft, wobei die Temperatur unter –60°C gehalten wurde. Nach 2 h Stehenlassen zum Erwärmen auf Raumtemperatur wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die Ethylacetatfraktion wurde getrocknet und eingedampft, wobei eine orangebraune Flüssigkeit zurückblieb, die destilliert wurde (Kugelrohr, 115°C/60 mm), so daß das Zielprodukt (1,39 g) erhalten wurde.

NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,19 (3H, t), 1,21 (6H, s), 1,93 (1H, t), 2,38 (2H, d), 4,08 (2H, q).

2. Stufe

Darstellung von 2,2-Dimethylpent-4-insäure

Ethyl-2,2-dimethylpent-4-inoat (1,39 g) wurde mit Kaliumhydroxid (1,07 g) in Methanol (20 ml) 7 1/2 h bei 40°C gerührt und danach über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Ethylacetat gewaschen. Die wäßrige Schicht wurde angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert. Diese Schicht wurde darauf getrocknet und eingedampft, wobei die gewünschte Säure als Flüssigkeit (1,05 g) verblieb.

NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,32 (6H, s), 2,04 (1H, t), 2,47 (2H, d).

IR (Flüssigkeitsfilm): 3300, 3000–2500, 1720 cm⁻¹.

3. Stufe

Darstellung von 2-Chlor-4-(2',2'-dimethyl-pent-4-inamido)-N,N-dimethylbenzamid

2,2-Dimethylpent-4-insäure wurde bei Raumtemperatur in trockenem Ether (15 ml) gerührt, während Oxalylchlorid (1,53 g) in trockenem Ether (5 ml) unter Rühren zugetropft wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die Mischung 1/2 h gerührt. Die Mischung wurde dekantiert und der Ether abgedampft, wobei das Säurechlorid (0,417 g) als helle Flüssigkeit zurückblieb, die ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Zu einer Lösung von 4-Amino-2-chlor-N,N-dimethylbenzamid (0,524 g) und Triethylamin (0,534 g) in Methylenchlorid wurde bei 0–5°C unter Rühren 2,2-Dimethylpent-4-in-carbonsäurechlorid (0,417 g) gegeben. Nach 1 1/2 h Rühren wurde das

Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Methylenchloridlösung wurde getrocknet und unter Bildung eines Schaums eingedampft, der kristallisierte, wobei das Zielprodukt als helloranger Feststoff (0,806 g) vom Fp. 154–5°C gewonnen wurde.
NMR (CDCl₃, 270 MHz) δ: 1,40 (6H, s), 2,17 (1H, t), 2,52 (2H, d), 2,87 (3H, s), 3,13 (3H, s), 7,05 (1H, d), 7,33 (1H, dd), 7,64 (1H, d).
Bei den folgenden handelt es sich um Beispiele für für den Acker- und Gartenbau geeignete Mischungen, die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen formuliert werden können. Derartige Mischungen stellen einen weiteren Aspekt der Erfindung dar. Prozentangaben in Ma.-%.

Beispiel 13

Durch Mischen und Rühren der Bestandteile bis zur vollständigen Auflösung wird ein emulgierbares Konzentrat hergestellt.

Verbindung 1, Tabelle 1	10 %
Benzylalkohol	30 %
Calcium-dodecylbenzensulfonat	5 %
Nonylphenoethoxylat (13 Mol Ethylenoxid)	10 %
Alkylbenzene	45 %

Beispiel 14

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, und die entstandene Flüssigkeit wird auf granulierten Attapulgit-Ton gesprüht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein granuliertes Pflanzenschutzpräparat.

Verbindung 2, Tabelle 1	5 %
Attapulgit, granuliert	95 %

Beispiel 15

Durch Mahlen und Mischen der drei Bestandteile wird eine Mischung hergestellt, die sich als Saatgutbeize eignet.

Verbindung 3, Tabelle 1	50 %
Mineralöl	2 %
Kaolin	48 %

Beispiel 16

Durch Mahlen und Mischen des Wirkstoffs mit Talkum wird ein Stäubemittel hergestellt.

Verbindung 4, Tabelle 1	5 %
Talkum	95 %

Beispiel 17

Durch Mahlen der Bestandteile in der Kugelmühle wird unter Bildung einer wäßrigen Suspension der gemahlenen Mischung mit Wasser ein Suspensionskonzentrat hergestellt.

Verbindung 5, Tabelle 1	40 %
Natrium-ligninsulfonat	10 %
Bentonitton	1 %
Wasser	49 %

Diese Zubereitung kann als Spritzmittel durch Verdünnen mit Wasser verwendet oder direkt auf das Saatgut aufgebracht werden.

Beispiel 18

Eine Spritzpulverzubereitung kann durch Mischen und Mahlen der Bestandteile hergestellt werden, bis das Ganze innig gemischt ist.

Verbindung 6, Tabelle 1	25 %
Natrium-laurylsulfat	2 %
Natrium-ligninsulfonat	5 %
Kieselserde	25 %
Kaolin	43 %

Beispiel 19

Die Verbindungen wurden in bezug auf eine Anzahl pilzlicher Blattkrankheiten der Pflanzen geprüft. Angewandt wurde folgende Technik.

Die Pflanzen wurden in John Innes Potting Compost (Nr. 1 oder 2) in kleinen Töpfen von 4 cm Durchmesser herangezogen. Die zu prüfenden Verbindungen wurden entweder durch Mahlen in einer Kugelmühle mit wäßrigem Dispersol T oder als Lösung in Aceton oder Aceton/Ethanol zubereitet, die unmittelbar vor dem Gebrauch auf die erforderliche Konzentration verdünnt wurde. Für die Blattkrankheiten wurden die Zubereitungen (100 ppm Wirkstoff) auf das Blattwerk gespritzt und an den Pflanzenwurzeln im Boden angewandt. Die Spritzmittel wurden bis zur maximalen Retention und die Wurzelbehandlungen bis zu einer Endkonzentration durchgeführt, die annähernd 40 ppm Wirkstoff in trockenem Boden entsprach. Um zu einer Endkonzentration von 0,05 % zu gelangen, wurde Tween 20 zugefügt, wenn die Spritzmittel bei Getreide verwendet wurden.

Bei den meisten Prüfungen wurde die Verbindung in bezug auf den Boden (die Wurzeln) und das Blattwerk (durch Spritzen) ein oder zwei Tage vor dem Beimpfen der Pflanzen mit der Krankheit angewandt. Eine Ausnahme bildete der Test mit *Erysiphe graminis*, bei dem die Pflanzen 24 h vor der Behandlung beimpft wurden. Die Erreger der Blattkrankheiten wurden als Sporensuspensionen durch Spritzen auf die Blätter der zu untersuchenden Pflanzen aufgebracht. Nach dem Beimpfen wurden die Pflanzen in einer geeigneten Umgebung untergebracht, damit sich die Infektion entwickeln konnte, und anschließend inkubiert, bis sich die Krankheit beurteilen ließ. Der Zeitraum zwischen Beimpfung und Beurteilung betrug je nach Krankheit und Umgebung zwischen vier und vierzehn Tagen.

Der Schutz gegen Krankheiten wurde nach folgender Klassifizierung registriert:

- 4 – keine Krankheit
- 3 – Spuren bis 5% der Krankheit an unbehandelten Pflanzen
- 2 – 6–25% der Krankheit an unbehandelten Pflanzen
- 1 – 26–59% der Krankheit an unbehandelten Pflanzen
- 0 – 60–100% der Krankheit an unbehandelten Pflanzen

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 wiedergegeben.

Tabelle 4

Nr. der Verbindung Compound No. (Table I) (Tabelle 1)	Puccinia Recondita (Wheat) (Weizen)	Erysiphe Graminis (Barley) (Gerste)	Venturia Inaequalis (Apples) (Äpfel)	Cercospora Arachidicola (Peanut) (Erdnüsse)	Plasmopara Viticola (Vines) (Wein)	Phytophthora Infestans (Tomatoes) (Tomaten)
1	2	0	0	0	4	3
2	2	0	1	0	4	4
3	0	0	0	0	0	4
4	3	1	4	–	4	3
5	4	0	4	2	4	4
6	3	2	4	0	4	2
7	3	4	–	0	3	0
8	2	0	4	4	3	1
9	0	0	0	1	4	1
10	0	0	0	0	4	4
11	0	0	3	0	4	4
12	0	0	0	0	4	4
13	4	1	–	–	4	4
14	4	0	–	0	4	4
15	3	0	–	1	4	4
16	0	0	0	0	4	4
17	0	0	4	2	4	4
18	0	2	0	0	4	4
19	0	2	0	0	4	4
20	0	0	0	0	4	4
21	0	0	2	0	4	4
22	0	0	0	0	0	3
23	2	0	0	0	4	2
24	4	1	3	–	4	4
25	0	1	4	0	–	3
26	0	0	0	3	4	3
27	0	0	0	2	4	0
28	0	0	0	3	4	0
29	3	0	4	0	4	4
30	2	0	0	2	4	4
31	0	0	0	0	4	4
32	1	0	2	0	3	4
33	2	1	4	0	4	4
34	0	0	0	3	4	4
35	0	0	4	3	4	3
36	0	3	0	0	3	0
37	0	0	4	0	4	0
38	0	0	0	–	4	4
40	0	0	2	–	3	3
66	0	0	0	–	4	4
67	0	0	0	0	3	3
68	3	2	–	3	3	3

Tabelle 5

Nr. der Verbindung Compound No. (Table II) (Tabelle 2)	Puccinia Recondita (Wheat) (Weizen)	Erysiphe Graminis (Barley) (Gerste)	Venturia Inaequalis (Apples) (Äpfel)	Cercospora Arachidicola (Peanut) (Erdnüsse)	Plasmopara Viticola (Vines) (Wein)	Phytophthora Infestans (Tomatoes) (Tomaten)
1	0	0	0	0	0	4
2	0	1	0	0	—	4
3	0	0	0	0	4	3
4	0	0	0	0	4	4
5	0	—	0	—	4	4
6	0	0	0	2	3	0
7	0	0	0	—	4	3

Tabelle 6

Nr. der Verbindung Compound No. (Table II) (Tabelle 2)	Puccinia Recondita (Wheat) (Weizen)	Erysiphe Graminis (Barley) (Gerste)	Venturia Inaequalis (Apples) (Äpfel)	Cercospora Arachidicola (Peanut) (Erdnüsse)	Plasmopara Viticola (Vines) (Wein)	Phytophthora Infestans (Tomatoes) (Tomaten)
1	2	0	—	—	4	0
3	2	2	—	—	4	0

PP 35117/AA
MJH/VKM
4 JANUARY 1990