DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 145492

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	145 492	(44)	17.12.80	3(51)	A 01 N 37/18 A 01 N 37/34 A 01 N 41/02 C 07 C 103/46 C 07 C 121/34 C 07 C 145/00 C 07 C 147/00
(21)	AP A 01 N / 214 991	(22)	15.08.79		
(31)	P 28 36 158.2	(32)	18.08.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Lunkenheimer, Winfried, Dr.; Brandes, Wilhelm, Dr. Dipl.-Landw., DE

(73) BAYER AG, Leverkusen, DE

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

(54) Fungizide Mittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel mit guter Wirkung gegen pilzliche Pflanzenerkrankungen. Die neuen Fungizide enthalten als Wirkstoffe N-Oxalyl-Derivate von N-Phenyl-aminosäuren(estern) der allgemeinen Formel I, in der die Reste R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 und Y wie vorstehend definiert sind. Die neuen Fungizide besitzen eine gute Wirkung auch gegenüber Phytophthora-Arten. - Formel I -

 214 991

Berlin, den 20.11.179
55 906 18

Fungizide Mittel und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Fungizide, die neue N-Oxalyl-Derivate von N-Phenyl-aminosäure(n) (estern), enthalten, sowie mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß Zink-äthylen-1,2-bisdithiocarbamidat ein gutes Mittel zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten ist (vergleiche Phytopathology 33, 1113 (1963)). Jedoch ist dessen Einsatz nur beschränkt möglich, da es bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, insbesondere auch bei der Bekämpfung von Phytophthora-Arten, nicht immer eine zufriedenstellende Wirkung zeigt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein neues Fungizid mit verbesserten Eigenschaften vor allem zur Bekämpfung von pilzlichen Pflanzenkrankheiten aufzuzeigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

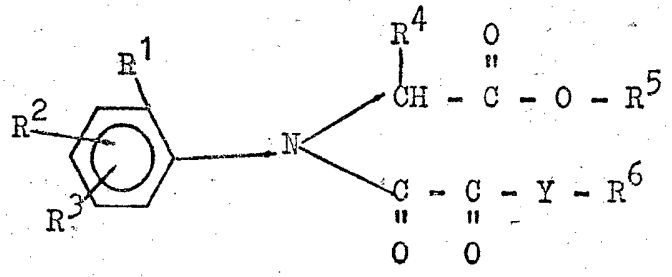
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues Fungizid, das mit niedrigen Aufwandmengen und-konzentrationen auch die Bekämpfung von Phytophthora-Arten gewährleistet, zu entwickeln.

Es wurden neue N-Oxalyl-Derivate von N-Phenyl-aminosäure(n) (estern) der allgemeinen Formel

29 NOV 1979

Berlin, den 20.11.1979

55 906 18



I,

in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,

R^2 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^3 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^4 für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Dialkylaminoalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und Aralkyl steht,

R^6 für Alkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Dialkylaminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Aroxyalkyl, Epoxialkyl sowie die Gruppierungen

$[-X-\overset{\oplus}{N}R^7R^8R^9]\ Z^{\ominus}$ und $-X-\overset{O}{\overset{\uparrow}{N}}R^7R^8$

steht, wobei

Berlin, den 30.11.1979
55 906 18

R^7, R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Alkyl stehen,

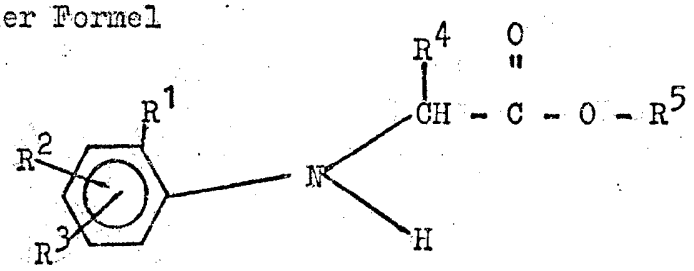
X für Alkylen oder Alkyliden steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Z für das Anion einer anorganischen oder organischen Säure steht,

gefunden. Sie weisen starke fungizide Eigenschaften auf.

Man erhält die N-Oxalyl-Derivate von N-Phenyl-aminosäure(n)(estern) der Formel (I), indem man N-Phenyl-aminosäure(n)ester) der Formel



(II),

in welcher

R^1 bis R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

a) mit Chlorglyoxylsäureestern der Formel



(III),

in welcher

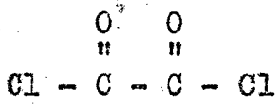
R^6 die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und/oder in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, oder

214 991

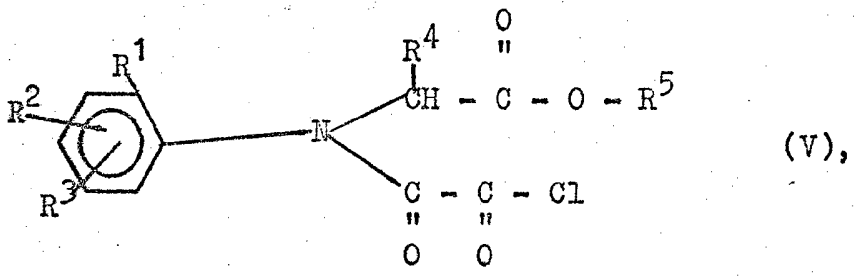
Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

b) zunächst mit Oxalylchlorid der Formel



(IV),

in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und/oder in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und anschließend die dabei entstehenden Verbindungen der Formel

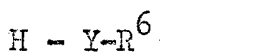


(V),

in welcher

R^1 bis R^5 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Alkoholen bzw. Mercaptanen der Formel



(VI),

in welcher

R^6 und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und/oder in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

Überraschenderweise zeigen die neuen N-Oxalyl-Derivate von N-Phenyl-aminosäure(n)(estern) eine erheblich höhere fungizide Wirksamkeit, insbesondere gegenüber Phytophthora-Arten, als das aus dem Stand der Technik bekannte Zink-äthylen-1,2-bisdithiocarbamidat, welches eine Verbindung gleicher

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Wirkungsrichtung ist.

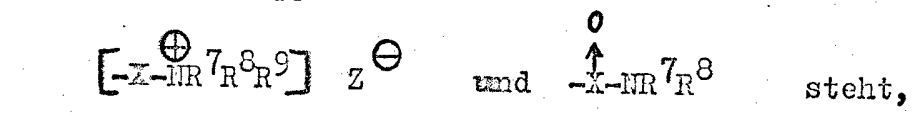
Die neuen Stoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

Von den neuen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugt diejenigen, in denen R^1 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, oder Brom steht; R^2 für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; R^3 für Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; R^4 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten vorzugsweise in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene vorzugsweise Fluor und Chlor stehen; R^5 und R^6 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und Cyanalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen; für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff- und bis zu 5 Halogenatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene vorzugsweise Fluor und Chlor stehen; für Cycloalkyl und Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; für Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl und Alkylsulfonylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil; sowie für gegebenenfalls im Arylteil substituiertes Aryl oder Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wie insbesondere

214 991

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Phenyl oder Benzyl, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R^4 bereits genannten in Frage kommen, und für Dialkylaminoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil stehen; R^5 außerdem für Wasserstoff steht; R^6 außerdem für gegebenenfalls im Arylteil substituiertes Aroxyalkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R^4 bereits genannten in Frage kommen; Epoxialkyl mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie für die Gruppen



und

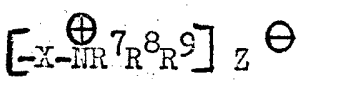
steht,

R^7, R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen; X für Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Alkyliden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und Z für das Anion einer anorganischen oder organischen Säure steht.

Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen R^1, R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl stehen; R^1 außerdem für Fluor, Chlor oder Brom steht; R^4 für Wasserstoff, Methyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl steht; R^5 und R^6 für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Cyanethyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Chlorethyl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthioethyl, Ethylthioethyl, Methoxyethoxyethyl, Butoxycarbonylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylethyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl sowie Dimethylaminoethyl oder Diethylaminoethyl

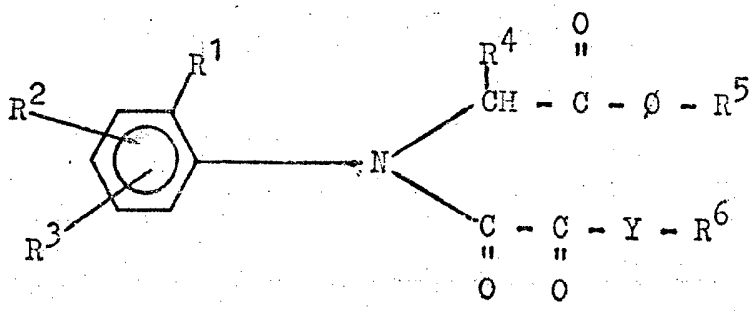
Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

stehen; R^5 außerdem für Wasserstoff steht; R^6 außerdem für Phenoxyethyl steht, wobei der Phenylteil gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiert sein kann, weiterhin für Ethylenoxidmethyl, Ethylenoxidethyl sowie für die Gruppen

 und steht, wobei

R^7, R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Methyl oder Ethyl stehen und X für Methylen, Ethylen, Ethyliden oder Propyliden steht; Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und Z für ein Halogenid-Anion, wie Chlorid, Bromid oder Jodid steht, ferner für Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- sowie Acetat-, Propionat-, Glykolat-, Lactat-, Malonat-, Tartrat-, Benzoat-, Methansulfonat-, p-Toluolsulfonat-, Benzolsulfonat- oder Methylsulfat-Anionen steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen noch die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:

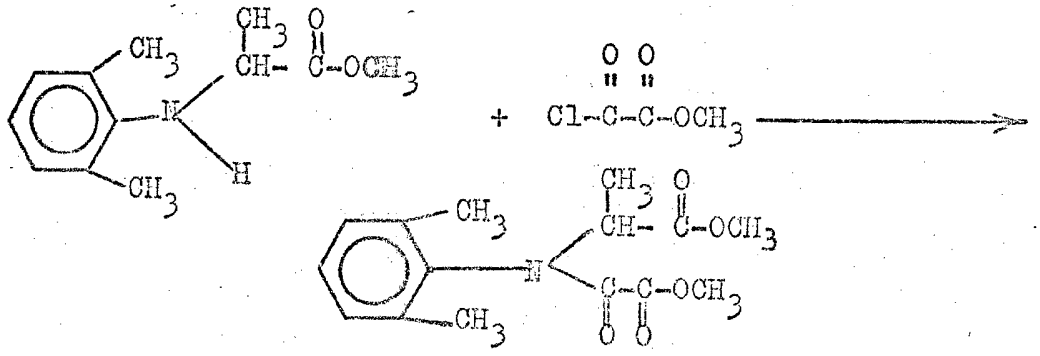


R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	n-C_3H_7	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	t-C_4H_9	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2CCl_3$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2$-	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2$-	O

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

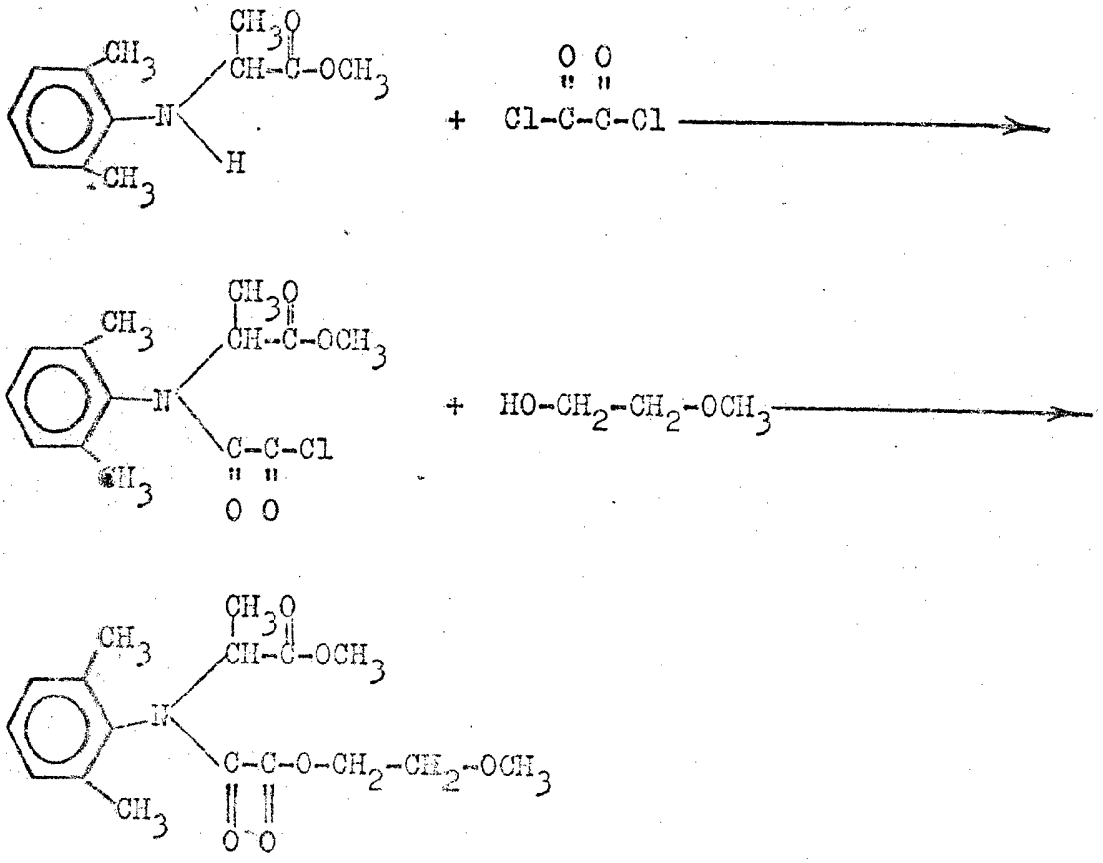
R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2-SO-C_2H_5$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2-SO_2-C_2H_5$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ $CH_3OSO_3^{\ominus}$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2-\overset{\downarrow}{N}(CH_3)_2$ O	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH\equiv CH_2$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-\overset{CH_3}{CH}-C\equiv CH$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-C\equiv CH$	O
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	S
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	S
CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-COOH$	S

Verwendet man beispielsweise N-(2,6-Xylyl)-alaninmethylester und Methoxalylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren a):



Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Verwendet man N-(2,6-Xylyl)-alaninmethylester, Oxalylchlorid und Methylglykol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren b):



Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-Phenyl-aminosäure(n)(ester) sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 bis R^5 vorzugsweise für die Reste, die bei den Verbindungen der Formel (I) bereits vorzugsweise genannt wurden.

Die N-Phenyl-aminosäure(n)(ester) der Formel (II) sind bekannt (vergleiche u. a. die DE-OS 2 648 074 (Le A 17 487) sowie die US-Patentschrift 3 780 090). Noch nicht bekannte können nach den dort beschriebenen Verfahren erhalten werden, indem man z. B. entsprechende Aniline mit entsprechenden

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

α-Halogencarbonsäure(n)(estern), wie beispielsweise Chloressigsäure(estern) oder α-Chlorpropionsäure(estern), in Gegenwart eines Säurebinders, wie beispielsweise Kaliumcarbonat, und in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Dimethylformamid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Kaliumjodid, bei Temperaturen zwischen 20 und 160 °C umsetzt. Die N-Phenyl-aminosäureester der Formel (II) können auch erhalten werden, indem man N-Phenyl-aminosäuren mit den entsprechenden Alkoholen nach bekannten Verfahren, z. B. in Gegenwart von Bortrifluorid, veresterte.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:

N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-isopropylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethoxyethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-cyclohexylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-cyclohexylmethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-cyclopropylmethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)alanin (glycin)-2-methylsulfinylethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylsulfonylethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-benzylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,4-dichlorbenzylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-(2-methoxyethoxy)-ethylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanmethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-phenylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-chlorethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylthioethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylsulfinylethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylsulfonylethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-butoxycarbonylmethylester
N-(2,6-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-isopropylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethoxyethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-cyclohexylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-cyclohexylmethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-cyclopropylmethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylsulfinylethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylsulfonylethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)alanin (glycin)-2-dimethylaminoethylester

N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-benzylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2,4-dichlorbenzyl-ester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-(2-methoxyethoxy)-ethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-phenylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-chlorethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlor-ethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylthioethyl-ester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylsulfinyl-ethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethylsulfonyl-ethylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-butoxycarbonyl-methylester
N-(2-Ethyl-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-ethoxyethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethyl-ester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylamino-ethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlor-ethylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2-Chlor-6-methylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethyl-ester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylamino-ethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlor-ethylester
N-(2-Chlor-6-ethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethyl-ester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylamino-ethylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethyl-ester
N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methoxyethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylthioethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-dimethylaminoethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2-Ethyl-4,6-dimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N(2,6-Diethyl-4-methylphenyl) -alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,6-Diethyl-4-methylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-methoxyethylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-methylthioethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,6-Diisopropylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2-Methylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2-Ethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester

N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,3-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,5-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethyl-ester
N-(2,4-Dimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethyl-ester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethyl-ester
N-(2-Isopropylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethyl-ester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethyl-ester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylamino-ethylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlor-ethylester
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonyl-ethylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,3,5-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2,3,6-Trimethylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-methylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-ethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-2-methoxyethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-2-methylthioethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-2-dimethylaminoethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-2-cyanethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-allylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-propargylester

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-2,2,2-trichlorethylester
N-(2-sek.-Butylphenyl)-alanin(glycin)-1-ethoxycarbonylethylester

Die außerdem für die Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Chlorglyoxylsäureester sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel steht R^6 vorzugsweise für die Reste, die bei den Verbindungen der Formel (I) bereits vorzugsweise genannt wurden.

Die Chlorglyoxylsäureester der Formel (III) sind teilweise bekannt, oder sie können durch Umsetzung von Oxalylchlorid mit Alkoholen nach bekannten Verfahren (vgl. G. v. Frank und W. Caro, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1532 (1930); S. J. Rhoads und R. E. Michel, J. Am. chem. Soc. 85, 585 (1963)) hergestellt werden.

Als Beispiele seien genannt: Methoxalylchlorid, Ethoxalylchlorid, Isopropoxalylchlorid, Phenoxalylchlorid, Methylphenoxalylchlorid, Dimethylphenoxalylchlorid, Diethylphenoxalylchlorid, Methoxyethoxalylchlorid, Methoxyethoxyethoxalylchlorid, Cyanethoxalylchlorid, Ethylthioethoxalylchlorid, Phenoxyethoxalylchlorid, Allyloxalylchlorid, Propargyloxalylchlorid, Chlorethoxalylchlorid, Cyclohexyloxalylchlorid, Benzoxalylchlorid.

Das weiterhin für die Verfahrensvariante (b) als Ausgangsstoff zu verwendende Oxalylchlorid ist durch die Formel (IV) definiert. Oxalylchlorid ist eine allgemein bekannte Verbindung der organischen Chemie.

Die außerdem für die Verfahrensvariante (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkohole bzw. Mercaptane sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel stehen

214 991

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

R^6 und Y vorzugsweise für die Reste, die bei den Verbindungen der Formel (I) bereits vorzugsweise genannt wurden.

Die Alkohole bzw. Mercaptane der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie. Als Beispiele seien genannt: Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Methylmercaptan, Butylmercaptan, Methylglykol, O-Methyl-diethylenglykol, 2-Cyanethanol, Glykolsäurebutylester, 2-Ethylthioethanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Dimethylaminoethanol Propargylalkohol, Allylalkohol, 2-Chlorethanol, 2,2,2-Trichlorethanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Propylalkohol, tert.-Butylalkohol, Cyclopropylmethylalkohol, 3-Butin-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, Ethylmercaptan, Mercaptoessigsäure.

Als Lösungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) und (b) vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Ketone, wie Diethylketon, insbesondere Aceton und Methylisobutylketon: Nitrile, wie Propionitril, insbesondere Acetonitril; Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Chlorbenzol; und Ester, wie Essigester.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) können gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindern (Chlorwasserstoff-Akzeptoren) durchgeführt werden; als solche können alle üblichen Säurebindungsmittel verwendet werden. Hierzu gehören organische Basen, vorzugsweise tertiäre Amine, wie z. B. Triäthylamin; ferner anorganische Basen, wie z. B. Alkalihydroxide und Alkalicarbonate. Als Katalysator kommt insbesondere Dimethylformamid in Betracht.

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 100 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol der Verbindungen der Formel (II) 1 bis 1,5 Mol Chlorglyoxylsäureester der Formel (III) und gegebenenfalls 1 bis 1,5 Mol Säurebinder ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol Verbindungen der Formel (II) 2 Mol Oxalylchlorid der Formel (IV) und ca. 1,1 Mol Alkohol bzw. Mercaptan der Formel (VI) ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.

Nach einer besonderen Ausführungsform können Verbindungen der Formel (I), in der $\underline{R^6}$ für die Gruppierung

$$\left[-X-\overset{\oplus}{N}R^7R^8R^9\right]\ Z^{\ominus}$$ steht, erhalten werden, indem man entsprechende erfindungsgemäße Verbindungen, in denen $\underline{R^6}$ für ein tertiäres Amin steht, mit Alkylhalogeniden in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Acetonitril oder Nitromethan, bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels, umsetzt und gegebenenfalls das Halogenid in den erhaltenen Salzen in an sich bekannter Weise gegen ein anderes Anion austauscht, indem man die Halogenide der Formel (I) z. B. mittels einer Base oder einem Anionenaustauscherharz in die entsprechenden Hydroxide überführt und diese anschließend mit einer entsprechenden Säure umsetzt.

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können Verbindungen der Formel (I), in der R^6 für die Gruppierung

$-X-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}R^7R^8$ steht, erhalten werden, indem man entsprechende erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^6 für ein tertiäres Amin steht, in an sich bekannter Weise mit Peroxiden, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder 3-Chlorperbenzoesäure, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Vanadin-, Molybdän- oder Titanverbindungen, und gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Eisessig oder Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C zu den N-Oxiden umsetzt.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können Verbindungen der Formel (I), in der R^6 für Epoxialkyl steht, erhalten werden, indem entsprechende erfindungsgemäße Verbindungen, in denen R^6 für Alkenyl steht, in an sich bekannter Weise durch Einwirkung von Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, Perbenzoesäure oder Trifluorperessigsäure, epoxidiert werden.

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

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basiodiomycetes, Deuteromycetes.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteil-

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

len, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung falscher Mehltaupilze, z. B. des Erregers der Kraut- und Braunfäule der Tomate und Kartoffel (Phytophthora infestans) eingesetzt werden.

Besonders hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung entfalten, sondern auch systemisch wirksam sind. So gelingt es, Pflanzen gegen Pilzbefall zu schützen, wenn man den Wirkstoff über den Boden und die Wurzel oder über das Saatgut den oberirdischen Teilen der Pflanze zuführt.

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

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische

214 991
Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohle, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage; z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

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

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

Die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe können in den Formulierungen oder in den verschiedenen Anwendungsformen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungizide, Bakterizidien, Insektiziden, Akarizidien, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffe gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

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

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

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

214 991

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

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

Mit nachfolgenden Beispielen werden einige Verwendungsmöglichkeiten eingehender dargestellt:

Beispiel A

Phytophthora-Test (Tomaten)/Protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gew.-Teile Aceton
Emulgator : 0,3 Gew.-Teile Alkylarylpolyglykolether
Wasser :95,0 Gew.-Teile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden die Tomatenpflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feuchtkammer mit einer 100%igen Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 18 bis 20 °C gebracht.

Nach 5 Tagen wird der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Wirkstoff, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse werden ermittelt.

In diesem Test zeigen z. B. folgende Verbindungen eine sehr gute Wirkung, die derjenigen der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen deutlich überlegen ist:

Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen 1, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 15, 17, 18 und 34.

Beispiel B

Phytophthora-Rest (Tomaten)/Systemisch

Lösungsmittel : 4,7 Gew.-Teile Aceton
Dispergiermittel: 0,3 Gew.-Teile Alkylarylpolyglykolether
Wasser : 95,0 Gew.-Teile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Gießflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

In Einheitserde angezogene Tomatenpflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern werden innerhalb einer Woche dreimal mit 10 ccm der Gießflüssigkeit in der angegebenen Wirkstoffkonzentration, bezogen auf 100 ccm Erde, gegossen.

Die so behandelten Pflanzen werden nach der Behandlung mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feuchtekammer mit einer Luftfeuchtigkeit von 100 % und einer Temperatur von 18 bis 20 °C gebracht. Nach 5 Tagen wird der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Befall umgerechnet. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß die Pflanzen vollständig befallen sind.

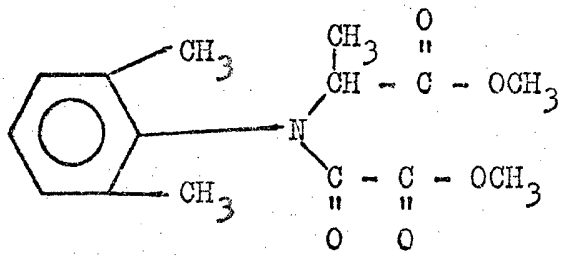
Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse werden ermittelt. Bei diesem Test zeigen z. B. folgende Verbindungen eine sehr gute Wirkung, die derjenigen der aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen überlegen ist:

Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen 1 und 34

Herstellungsbeispiele

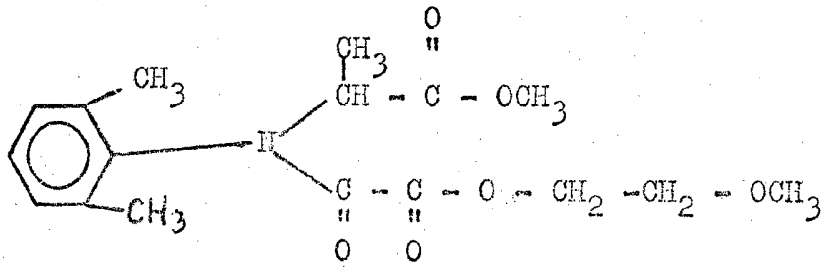
Beispiel 1



(Verfahren a)

Zu einer Lösung von 20,7 g (0,1 Mol) N-(2,6-Xylyl)-alaninmethylester in 100 ml Toluol gibt man einige Tropfen Dimethylformamid, tropft in 15 Minuten bei 20 bis 30 °C 18,4 g (0,15 Mol) Methoxalylchlorid zu und rührt 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nach. Die Reaktionslösung wird mit Essigester verdünnt, mit 20%iger Salzsäure, Wasser und 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Ligroin um. Man erhält so 20,8 g (71 % der Theorie) N-Methoxalyl-N-(2,6-xylyl)-alaninmethylester vom Schmelzpunkt 69 bis 70 °C.

Beispiel 2

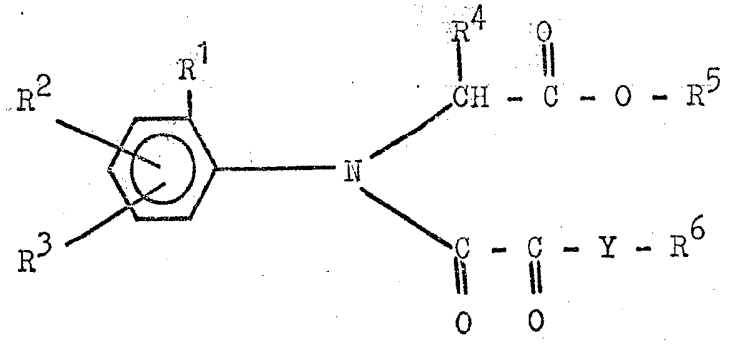


(Verfahren b)

In eine Lösung von 12,7 g (0,1 Mol) Oxalylchlorid in 50 ml Toluol tropft man in 10 Minuten bei 20 bis 25 °C eine Lösung von 10,5 g (0,05 Mol) N-(2,6-Xylyl)-alaninmethylester und einigen Tropfen Dimethylformamid in 25 ml Toluol und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur nach. Es wird eingedampft und zur Entfernung von Oxalylchlorid nochmals mit Toluol abgedampft.

Den Rückstand löst man in 50 ml Toluol, tropft in 7 Minuten bei 25 °C 4,6 g (0,006 Mol) Methylglykol zu und rührt 3 Stunden bei 50 °C. Die Reaktionslösung wird mit Essigester verdünnt, mit 10%igem wäßrigem Pyridin, mit 20%iger Salzsäure, mit Wasser und mit 10%iger Hydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Toluol/Ligroin (1 : 15) um. Man erhält so 10,7 g (64 % der Theorie) N-(2-Methoxyethoxalyl)-N-(2,6-Xylyl)-alaninmethylester vom Schmelzpunkt 53 bis 54 °C.

Analog werden die nachfolgenden Verbindungen der allgemeinen Formel

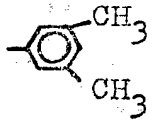


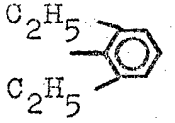
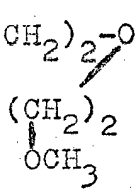
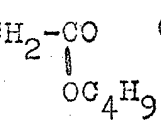
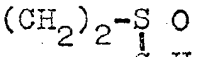
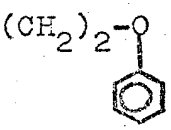
I

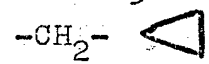
erhalten.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y	Fp (°C) bzw. Brechungs-index
3	$i\text{-}C_3H_7$	H	$6\text{-}i\text{-}C_3H_7$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5011
4	C_2H_5	H	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5038
5	CH_3	H	$6\text{-}CH_3$	CH_3	$i\text{-}C_3H_7$	CH_3	O	n_D^{20} : 1,4966
6	CH_3	H	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5028
7	C_2H_5	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	83-84
8	CH_3	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}CH_3$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	78-79
9	CH_3	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	C_2H_5	CH_3	O	92-93
10	CH_3	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	$-CH_2-CH_2-OCH_3$	CH_3	O	66-67
11	CH_3	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}CH_3$	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5086
12	CH_3	$4\text{-}CH_3$	$6\text{-}C_2H_5$	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{19} : 1,5098
13	CH_3	H	$5\text{-}CH_3$	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5060

Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y	Fp (°C) bzw. Brechungs-index
14	H	4-CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5086
15	CH_3	3-CH_3	5-CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5026
16	CH_3	H	6-CH_3		CH_3	CH_3	O	115-17
17	i-C_3H_7	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5060
18	sek.-C_4H_9	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5018
19	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5071
20	C_2H_5	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5071
21	CH_3	3-CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	O	n_D^{20} : 1,5094
22	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	O	89-90
23	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{19} : 1,5323
24	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	96-39

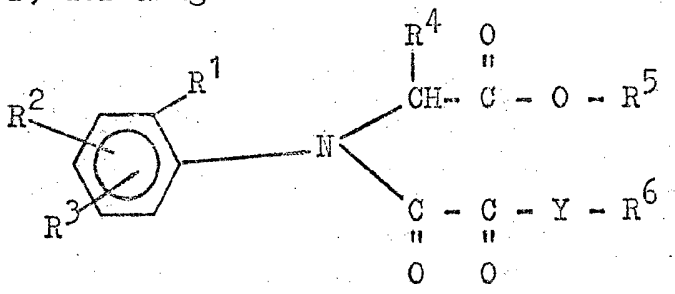
Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y	Fp (°C) bzw. Brechungs-index
25	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	72-74
26	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	i-C_3H_7	O	68-72
27	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{21} : 1,5038
28	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{21} : 1,4947
29	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2CN$	O	85-87
30	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{22} : 1,5203
31	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{22} : 1,5341

Bsp. Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Y	Fp (°C) bzw. Brechungsindex
32	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$	O	108-12 (xHCl)
33	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH=CH_2$	O	77-79
34	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-C\equiv CH$	O	n_D^{24} : 1,5164
35	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CH_2Cl$	O	79-80
36	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{22} : 1,5123
37	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	n_D^{22} : 1,5373
38	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-C_4H_9$	S	n_D^{25} : 1,5270
39	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH_2-CCl_3$	O	64-65
40	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	C_3H_7	O	83-84
41	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3	$-CH(CH_3)-C\equiv CH$	O	Öl
42	CH_3	H	6-CH_3	CH_3	CH_3		O	53-54
43	CH_3	H	6-CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	O	105-06

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

Erfindungsanspruch

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens ein N-Oxalyl-Derivat von N-Phenylaminosäure(n) (ester) der allgemeinen Formel



I,

in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,

R^2 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^3 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^4 für Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Dialkylaminoalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und Aralkyl steht,

R^6 für Alkyl, Cyanalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Dialkylaminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Aroxyalkyl, Epoxialkyl sowie die Gruppierungen $[-X-\overset{\oplus}{N}R^7R^8R^9]\ Z^{\ominus}$ und $-X-\overset{O}{\overset{\|}{N}}R^7R^8$ steht, wobei

Berlin, den 20.11.1979
55 906 18

R^7, R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Alkyl stehen,

X für Alkylen oder Alkyliden steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

Z für das Anion einer anorganischen oder organischen Säure steht, neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln, enthalten.

2. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Oxalyl-Derivate von N-Phenylaminosäure(n) (estern) gemäß Punkt 1 auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

3. Verwendung von N-Oxalyl-Derivaten von N-Phenyl-aminosäure(n) (estern) gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Pilzen eingesetzt werden.

4. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man N-Oxalyl-Derivate von N-Phenylaminosäure(n) (estern) gemäß Punkt 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.