



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENT SCHRIFT

(19) DD (11) 235 252 A5

4(51) C 07 C 131/00
C 07 C 147/00
C 07 C 149/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

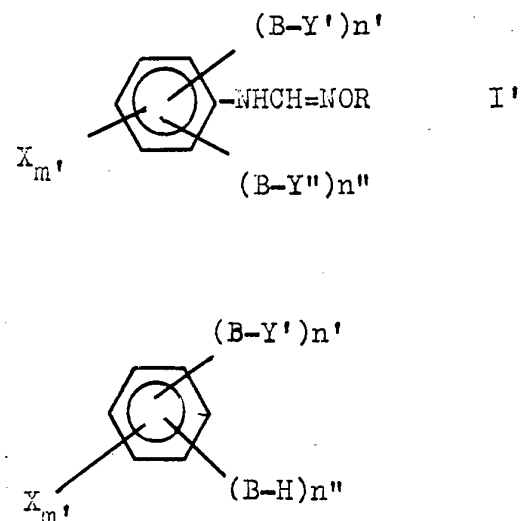
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 277 960 2	(22)	13.07.84	(44)	30.04.86
(31)	127825/1983; 29505/1984	(32)	15.07.83	(33)	JP
	187004/1983; 29506/1984		07.10.83		
	187005/1983; 35020/1984		07.10.83		
	29504/1984; 69129/1984		21.02.84		
			21.02.84		
			21.02.84		
			25.02.84		
			09.04.84		

- (71) siehe (73)
(72) Hayakawa, Koichi; Nishikaway, Hiroaki; Hashimoto, Sho, JP
(73) Nippon Soda Company, Limited, No. 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP

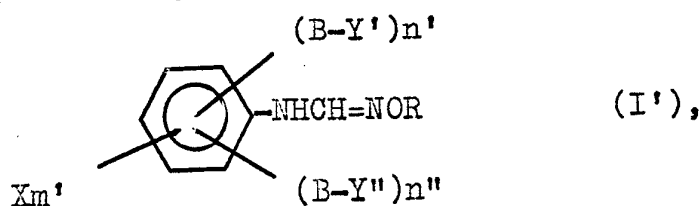
(54) Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze oder Komplexe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie Salzen und Komplexen davon, die als Wirkstoff in insektiziden und/oder akariziden Mitteln zur Anwendung kommen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze oder Komplexe, die eine stark fungizide Wirkung, insbesondere gegen chronisch resistente Fungi aufweisen. Erfindungsgemäß liegt ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel vor, worin die Substituenten, die in der Beschreibung enthaltene Bedeutung besitzen. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I' werden durch die Umsetzung von mit einer Verbindung der Formel Y''-Hal (Y''O)₂SO₂ oder Y''OSO₂r' hergestellt. Die Bedeutung der Substituenten ist der Beschreibung zu entnehmen. Formel I', Formel

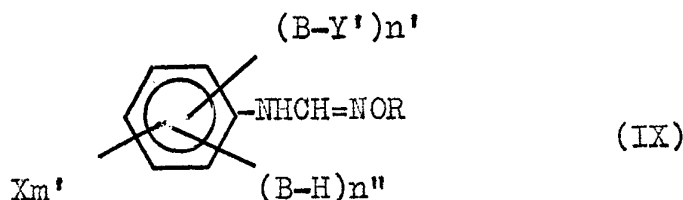


Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Formamidoxim-Derivaten der Formel



gekennzeichnet dadurch, daß man eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel $Y''\text{-Hae}(Y''\text{O})_2\text{SO}_2$ oder $Y''\text{OSO}_2\text{r}'$ umgesetzt, wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

X ist gleich oder verschieden und bedeutet Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Alkoxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein heterocyclischer Ring, welcher Sauerstoff enthält oder ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die durch Cyano, Hydroxy, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy carbonyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy carbonyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, das mit Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Hydroxyimino, Alkoxyimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; und $\overset{\text{R}^1}{\text{R}}$

-B- bedeutet -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -N-, wobei R¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; und Y' ist gleich oder verschieden und bedeutet einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl, mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido oder einem heterocyclischen Rest, der Sauerstoff enthält, substituiert sein kann, und ein Teil von B-Y_n bedeutet einen bi-substituierten modifizierten Rest B-Y, welcher Alkylendioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, -O-(CH₂)_e-O-(CH₂)_{e'}- oder -O-(CH₂)_e-O-CO-, wobei e und e' eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind; und Y'' kann gleich oder verschieden sein und bedeutet einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, welcher durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido oder einem heterocyclischen Rest, welcher Sauerstoff enthält, substituiert sein kann; und m' bedeutet O oder eine ganze Zahl von 1 bis 4;

n'' bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 5;

n' bedeutet O oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß $1 \leq (m' + n' + n'') \leq 5$; und

R ist ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, welche durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

Ha e ist Halogen; und

r' bedeutet Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das durch Methyl substituiert sein kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie Salzen oder Komplexen davon. Die neuen Verbindungen, deren Salze oder Komplexe können in einem inerten Trägermaterial oder Lösungsmittel als insektizides und/oder akarizides Mittel in der Landwirtschaft verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Kultur von Pflanzen in der Landwirtschaft und beim Ackerbau werden die verschiedensten vorbeugend wirkenden Chemikalien verwendet, um eine Beschädigung der Pflanzen und Ernten durch Pilze, Insekten und/oder Milben zu verhindern, manchmal sind jedoch die vorbeugenden Wirkungen dieser Chemikalien nicht ausreichend, oder die Pflanzen und Ernten werden durch die Phytotoxizität der Chemikalien verdorben, die einen stark giftigen Einfluß auf Menschen, Tiere oder Fische haben, so daß eine große Anzahl der vorbeugend wirkenden Chemikalien nicht die gewünschte Wirkung hat und es außerdem nicht wirtschaftlich ist, diese Chemikalien für Pflanzen anzuwenden.

Es ist daher äußerst notwendig, vorbeugend wirkende chemische Stoffe zu finden, die diese Nachteile nicht aufweisen und welche sicher ohne Nebenwirkungen eingesetzt werden können. Unter Berücksichtigung der weiter oben beschriebenen Nachteile wurden zahlreiche Verbindungen untersucht, und als Resultat wurden die Verbindungen der Formel I gefunden, die eine überlegene fungizide Wirkung auf die verschiedensten durch Pilze verursachten Krankheiten bei Pflanzen haben.

Formamidoxim-Derivate, die anstelle des Restes R in der Formel I ein Wasserstoffatom aufweisen, wurden in der US-PS Nr. 4 237 168 offenbart, jedoch wurde in der Beschreibung nicht auf die fungizide Aktivität dieser Verbindungen hingewiesen, und es wurde einzig die insektizide Aktivität der Verbindungen genannt.

Seit etwa 1970 wurden weltweit bekannte, vorbeugend wirkende Fungizide zur Verwendung im Acker- und Gartenbau entwickelt, nämlich die sogenannten fungizid wirksamen Benzimidazolthiophanate, welche Benomyl [Methyl-1-(butyl-carbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamate], Fuberidazol [2-(2-Furyl)-benzimidazol], thiabendazol [2-(4-Thiazolyl)benzimidazol], Carbendazim [Methyl-benzimidazol-2-yl-carbamate], Thiophanatmethyl [1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol] und Thiophanate [1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzol] und ähnliche umfassen. Diese Verbindungen weisen eine überlegene Wirksamkeit bei der Vernichtung der verschiedensten Krankheitskeime auf, so können z. B. Parasiten bei landwirtschaftlichen Pflanzen und Ernten sowie im Gartenbau vernichtet werden, wodurch die Ernten erhöht werden; die genannten Verbindungen werden nachfolgend als „Benzimidazolthiophanate“ bezeichnet. Falls man Pflanzen und Ernten mit den weiter oben genannten fungizid wirksamen Verbindungen kontinuierlich während längerer Zeit auf dem gleichen Feld besprüht, so werden die auf diese Weise behandelten Pilze gegen die Benzimidazolthiophanate resistent (derartige resistente Fungi werden nachfolgend als „chemisch resistente Fungi“ bezeichnet); die Resistenz wird zunehmen, und die vorbeugende Wirkung sowie die fungizide Wirksamkeit wird abnehmen, so daß man die fungizid aktiven Verbindungen praktisch nicht mehr verwenden kann.

In einem solchen Fall wird der Bauer bzw. der Verwender derartiger Fungizide gezwungen werden, andere wirksame Fungizide zu verwenden, um chemisch resistente Pilze, falls vorhanden, zu vernichten.

Es ist leider bedauerlich, daß man bis keine überlegenen fungizid wirksamen Verbindungen, die mit den Benzimidazolthiophanaten vergleichbar sind, auf dem Markt erhalten konnte, um entsprechende vorbeugende Maßnahmen zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten durchzuführen.

Unter Berücksichtigung der weiter oben beschriebenen Nachteile wurde eine große Anzahl neuer Verbindungen synthetisiert, und man bewertete ihre fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi, da anzunehmen ist, daß hohe selektive fungizide Aktivitäten gegenüber chemisch resistenten Fungi eine hohe vorbeugende Wirkung bei Pflanzen erwarten läßt, und zwar dann, wenn chemisch resistente Fungi vorherrschend sind.

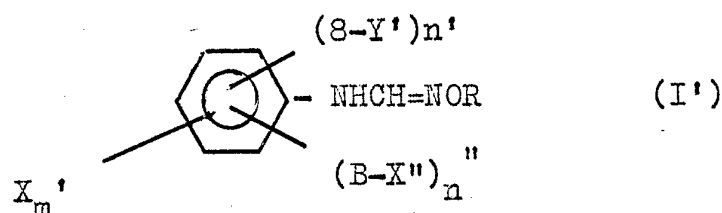
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze und Komplexe, die eine starke fungizide Wirkung, insbesondere gegen chemisch resistente Fungi aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen aufzufinden, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen und als Wirkstoff in fungiziden Mitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel



zur Verfügung gestellt, wobei die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X ist gleich oder verschieden und bedeutet Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein heterocyclischer Ring, welcher Sauerstoff enthält oder ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die durch Cyano, Hydroxy, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonil mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonil mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonil mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, das mit Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Hydroxyimino, Alkoxyimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxyloxyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; und

—B— bedeutet —O—, —S—, —SO—, —SO₂— oder —N—, wobei R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; und Y' ist gleich oder verschieden und bedeutet einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyloxyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido oder einem heterocyclischen Rest, der Sauerstoff enthält, substituiert sein kann, und

ein Teil von (—B—Y')_n bedeutet einen bi-substituierten modifizierten Rest (—B—Y—), welcher Alkylendioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, —O—(CH₂)_e—O—(CH₂)_e— oder —O—(CH₂)_e—O—CO—, wobei e und e' eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind; und

Y'' kann gleich oder verschieden sein und bedeutet einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, welcher durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyloxyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido oder einem heterocyclischen Rest, welcher

Sauerstoff enthält, substituiert sein kann; und

m' bedeutet 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4;

n'' bedeutet eine ganze Zahl von 1 bis 5;

n' bedeutet 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4, mit der Maßgabe, daß $1 \leq (m' + n' + n'') \leq 5$; und

R ist ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, welche durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

Hal ist Halogen; und

r' bedeutet Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das durch Methyl substituiert sein kann.

Die Verbindung der Formel I', welche mindestens einen -B-Y-Rest enthalten (solche Verbindungen werden nachfolgend hier als „B-Y-Verbindungen“ bezeichnet), besitzen eine selektive vorbeugende Wirkung gegenüber Pflanzenkrankheiten, welche durch chemisch resistente Pilze verursacht wurden. In anderen Worten kann gesagt werden, daß man Verbindungen entdeckt hat, die gegenüber chemisch resistenten Fungi eine selektive fungizide Aktivität aufweisen.

Im Gegensatz zu der hohen fungiziden Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi zeigt die B-Y-Verbindung kaum eine vorbeugende Wirkung gegenüber nachteiligen Krankheiten, die durch Pilze, die gegenüber den Benzimidazol-thiophanaten sensitiv sind, verursacht werden (solche Pilze werden nachfolgend als „chemisch sensitive Fungi“ bezeichnet), wie in den nachfolgenden Tests gezeigt wird. Es sollte daher festgestellt werden, daß die B-Y-Verbindung eine hohe sensitive Selektivität in bezug auf die fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi besitzt.

In bezug auf die Intensität der selektiven fungiziden Aktivität auf chemisch resistente Fungi der B-Y-Verbindung, so weist diejenige Verbindung, welche einen -B-Y-Rest in 3- und/oder 4-Stellung der Phenylgruppe aufweist, eine sehr hohe selektive fungizide Aktivität auf, diejenige Verbindung jedoch, die einen B-Y-Rest nur in 2-Stellung besitzt, scheint eine eher schwache Aktivität aufzuweisen. Für den Fall, daß -B- Sauerstoff bedeutet, würde die selektive Aktivität im Vergleich mit der entsprechenden B-Y-Verbindung, die einen Rest -B- besitzt, der von Sauerstoff verschieden ist, zunehmen.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen bei der praktischen Anwendung, wo chemisch resistente Fungi und chemisch sensitive Fungi gemischt auf Pflanzen verbreitet sind, wurden zahlreiche Kombinationen von B-Y-Verbindungen mit Benzimidazolthiophanaten (anschließend als „gemischte Chemikalien“ bezeichnet) untersucht, um die vorbeugende Wirkung gegenüber verschiedenen Krankheiten von Pflanzen, im Vergleich zu einer einzelnen Verbindung dieser Kombination, untersucht, und die unerwartete, überlegene Wirksamkeit einer solchen Kombination für die Verhinderung von Pflanzenkrankheiten, verursacht durch entweder chemisch resistente Fungi oder chemisch sensitive Fungi oder einer Mischung davon (nachfolgend als „gemischte Fungi“ bezeichnet), wurde entdeckt und bestätigt.

Daher kann jetzt festgestellt werden, daß fast unheilbare Pflanzenkrankheiten, die durch eine Infektion mit gemischten Fungi verursacht wurden, jetzt durch Anwendung gemischter Fungizide, die eine solche Kombination von zwei spezifischen Arten aktive Bestandteile enthalten, die weiter oben gezeigt wurde, nämlich die „gemischten Chemikalien“, vollständig heilbar sind.

Außerdem war es äußerst überraschend, daß gemischte Chemikalien eine unerwartet überlegene Wirksamkeit für die Vernichtung chemisch resistenter sowohl als auch chemisch sensibler Fungi aufweisen. So zum Beispiel haben gemischte Chemikalien eine 5 bis 10mal höhere Aktivität gegenüber jeder der beiden Arten von Pilzen, bezogen auf die Aktivität von B-Y-Verbindungen gegenüber chemisch resistenten Fungi und die Aktivität von Benzimidazol-thiophanat gegenüber chemisch sensiblen Fungi.

Die gemischten Chemikalien der vorliegenden Erfindung zeigen ihre überlegene fungizide Aktivität unter den verschiedensten Bedingungen bei der praktischen Anwendung im Acker- und Gartenbau.

Zum Beispiel können *Cercospora beticola* bei Rüben, *Cercospora arachidicola* und Blattflecken, *Cercospora personata* bei Erdnüssen, *Sphaethoea fuliginea*, *Mycosphaerella melonis*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Botrytis cinerea* und *Cladosporium cucumerinum* bei Gurken, *Botrytis cinerea* und *Cladosporium fulvum* bei Tomaten, *Botrytis cinerea*, *Corynespora melongenae* und *Erysiphe cichoracearum* bei Auberginen, *Botrytis cinerea* und *Sphaethoea humuli* bei Erdbeeren, *Botrytis alli* und *Botrytis cinerea* bei Zwiebeln, *Erysiphe cichoracearum* beim Tabak, *Sclerotinia sclerotiorum* und *Botrytis cinerea* bei kleinen Bohnen, *Podosphaera leucotricha*, *Venturia inaequalis* und *Sclerotinia mali* bei Äpfeln, *Phyllactinia kalicola*, *Gloeosporium kaki* und *Cercospora kaki* bei Kaki-Pflanzen, *Sclerotinia cinerea* bei Pfirsichen und Kirschen, *Botrytis cinerea*, *Uncinula necator* oder *Glomerella cingulata* bei Trauben, *Venturia nashicola* bei Birnen, *Pestalotia theae* und *Colletotrichum theae-sinensis* bei Teepflanzen, *Elsinoe fawcetti*, *Penicillium italicum* und *Penicillium digitatum* bei Orangen, *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, *Pseudocercospora herpotrichoides* und *Fusarium nivale* bei Gerste, *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* bei Weizen und ähnliche vernichtet werden.

Außerdem, wie weiter oben erwähnt, machte sich der Anwender (der Bauer oder Gärtner) mit den verschiedensten Schwierigkeiten, die bei der Verhinderung des Auftretens chemisch resistenter Fungi eintreten, bekannt und er war nicht imstande den Krankheiten, verursacht durch chemisch resistente Fungi oder durch eine Mischung aus chemisch resistenten Fungi und chemisch sensiblen Fungi, nämlich den gemischten Fungi, stattgefundenen Verletzungen von Pflanzen und Ernte vorzubeugen.

Seit etwa 1980 waren im Handel Fungizide erhältlich, die cyclische Imid-Verbindungen enthielten, wie z. B.

N-(3',5'-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid,

3-(3',5'-Dichlorphenyl)-2-isopropylcarbamoylimidazolidin-2,4-dion oder 3-(3',5'-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinylloxazolidin-2,4-dion.

Die cyclischen Imid-Derivate weisen eine hohe fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Pilzen als auch gegenüber chemisch sensiblen Pilzen auf. Insbesondere besitzen sie eine überlegene fungizide Aktivität gegenüber *Botrytis cinerea* bei Trauben oder Gemüse und *Sclerotinia cinerea* bei Pfirsichen oder Kirschen.

Was die Verletzungen durch Krankheit betrifft, so konnte der Anwender gewisse Erfolge bei der Vorbeugung chemisch resistenter Fungi durch Verwendung von Fungiziden, welche cyclische Imid-Verbindungen enthielten, erzielen. Es traten jedoch auch Pilze auf, die gegenüber den cyclischen Imid-Verbindungen resistent waren, und daher wurde die Wirkung solcher Fungizide in bezug auf Pilzverletzungen bei Pflanzen verschlechtert.

Unter Berücksichtigung des weiter oben angeführten Sachverhaltes wurden vier Arten kombinierter Fungi *Botrytis cinerea* für den Test übernommen, um die fungizide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber kombinierten Fungi zu bestätigen. Es handelt sich um die folgenden vier Kombinationen von Pilzen: Pilze, die gegenüber Benzimidazolthiophanaten sensitiv und gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen ebenfalls sensitiv sind (nachfolgend als „BZ/S & CI/S“ bezeichnet), Pilze, die gegenüber Benzimidazol-thiophanaten sensitiv und gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen resistent sind (hier als „BT/S & CI/R“

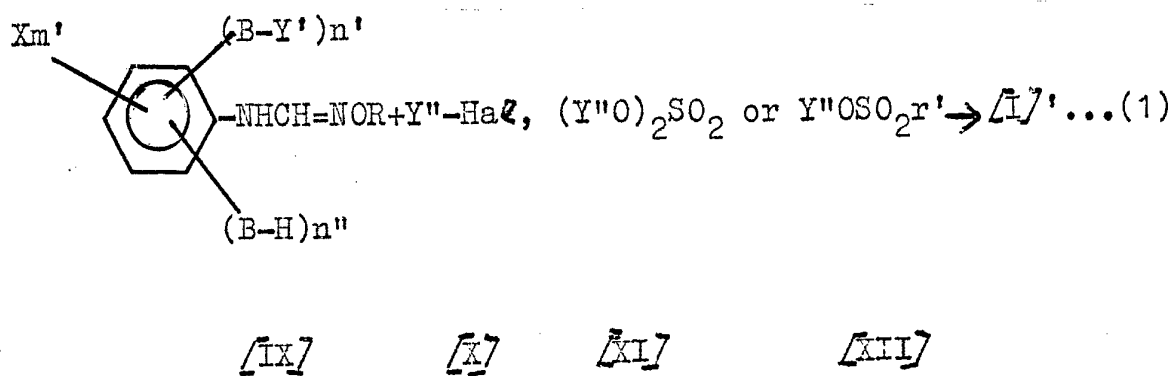
bezeichnet), Pilze, die gegenüber Benzimidazol-thiophanaten resistent sind und sich gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen sensitiv verhalten (nachfolgend als „BT/R & Cl/S“ bezeichnet) und Pilze, die sowohl gegenüber Benzimidazol-thiophanaten als auch gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen resistent sind (nachfolgend als „BT/R & Cl/R“ bezeichnet) (hier kollektiv als „kombinierte Fungi“ bezeichnet).

Als Resultat wurde gefunden, daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine extrem hohe selektive fungizide Aktivität gegenüber Pilzen, die BT/R-Eigenschaften besitzen und eine extrem hohe fungizide Aktivität gegenüber kombinierten Pilzen, die BT/R-Eigenschaften aufweisen, besitzen, unabhängig davon, ob sich die Pilze gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen oder anderen fungizid wirksamen Verbindungen resistent oder sensitiv verhalten.

Im Gegensatz zu den weiter oben angeführten Tatsachen weisen die B-Y-Verbindungen ebenfalls in bezug auf Pflanzenkrankheiten, wie z. B. bei dem Reis-Brand, bei flaumigem Mehltau von Gurken und ähnlichen Krankheiten, eine vorbeugende Wirkung auf, unabhängig davon, ob die Pilze, welche die Krankheiten verursachen, gegenüber Benzimidazol-thiophanaten resistent oder sensitiv sind.

Des weiteren besitzen die Verbindungen der Formel I' eine insektizide und/oder akarizide Aktivität, um Insekten, wie z. B. Armeewürmer, Aphids species oder Grüner Reis-Laubhüpfer etc. sowie auch Molben, wie z. B. die doppelt gefleckte Spinnmilbe usw., zu vernichten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I', wobei diese Verbindungen durch die nachfolgenden Zeichnungen schematisch dargestellt sind.



worin Y'' gleiche oder verschiedene Substituenten darstellt, die aus der Gruppe gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und die durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Ureido und/oder einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein können; und

m' oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 dargestellt;

n' eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet;

n'' O oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, mit der Maßgabe, daß $1 \leq m' + n'' \leq 5$.

Die Ausgangsverbindungen der Formel IX können in Übereinstimmung mit mutatis mutandis nach dem Herstellungsverfahren erhalten werden, worin Y Wasserstoff bedeutet für den Fall der Verbindungen der Formel IX.

Die Verbindung der Formel IX wird mit einer Halogenverbindung, einer Sulfatverbindung oder einer Sulfonatverbindung der Formel X, XI oder XII umgesetzt.

Im allgemeinen wird die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Bindemittels für Säuren bei einer Temperatur ausgeführt, die in einem Bereich von 0°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels liegt und man arbeitet etwa 0,5 bis 3 Stunden lang.

Als inerte organische Lösungsmittel kann man polare organische Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Chloroform, Toluol usw. verwenden.

Als Bindemittel für die Säure kann man z. B. eine organische oder anorganische Base verwenden, wie z. B. Natriumhydrid, Triethylamin, Pyridin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder ähnliche.

Für die Herstellung der organischen oder anorganischen Säureadditionsweise der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Metallsalzkomplexe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I' kann man die entsprechende Verbindung mit einer organischen oder anorganischen Säure oder einem Metallsalz in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol usw., umsetzen, wobei man bei Zimmertemperatur arbeitet und das Salz oder den Komplex als Niederschlag erhält.

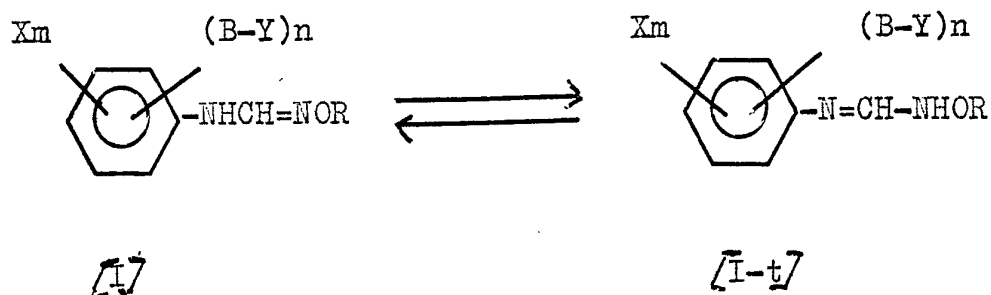
Als anorganische Säure kann man Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder ähnliche verwenden und als organische Säuren können Essigsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, 1,5-Naphthalin-disulfonsäure, Picrinsäure, Phenylphosphonsäure oder ähnliche Säuren eingesetzt werden.

Für den Fall der Bildung eines Metallsalzkomplexes kann das Kation, Aluminium, Silizium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Quecksilber, Blei oder ein ähnliches Metall sein und als Gegenanion verwendet man vorzugsweise das Anion von Chlor, Brom, Jod, Sulfonsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kohlenstoffsäure, Oxalsäure, Zitronensäure oder einer ähnlichen Säure.

Die chemische Struktur der Verbindungen wird durch die Resultate der IR-Spektralanalyse, der NMR-Analyse und/oder der Massen-Analyse sowie anderen Analysen, falls notwendig, bestimmt.

Das Mol-Verhältnis der Säure oder des Metallsalzes zu der erfindungsgemäßen Verbindung in dem Salz oder in dem Komplex wird durch Elementaranalyse oder durch eine andere Methode bestimmt, bei welcher man das Salz oder den Komplex in Wasser auflöst, die dissoziierte freie Verbindung der Formel I' abfiltriert und das zurückgebliebene Filtrat einer Chelat-Titration, einer Neutralisation-Titration oder einer Oxydations-Reduktions-Titration unterwirft, um das genannte Mol-Verhältnis der Säure oder des Metallsalzes zu bestimmen.

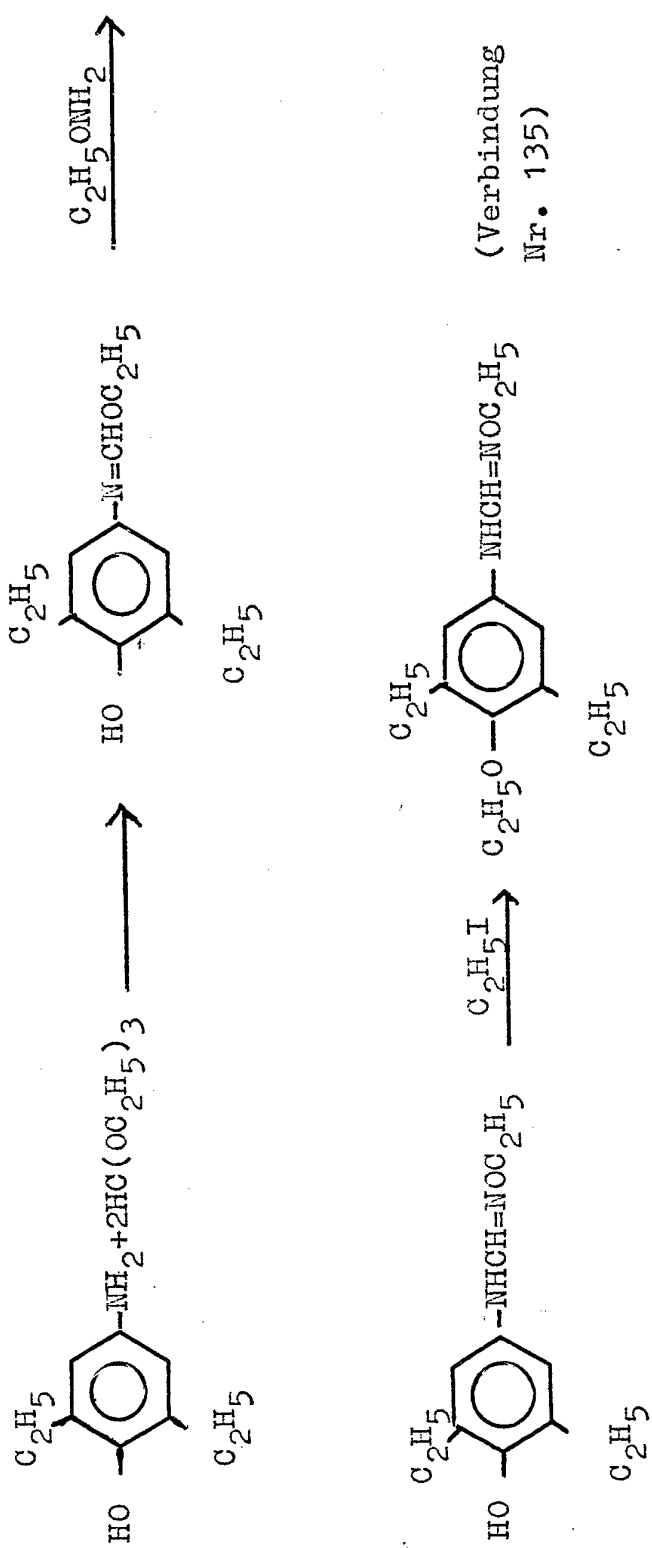
Die Verbindungen der Formel I weisen die folgenden tautomeren Formen auf, wie es durch die Formel I und I-t gezeigt ist, und jede Verbindung entspricht ihrer tautomeren Struktur und sollte aus dem „E-Isomer“ und „Z-Isomer“ bestehen; die vorliegende Erfindung umfaßt also auch alle isomeren Formen sowie Mischungen davon.



Ausführungsbeispiel

In den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Beispiel 1



27,9 g 4-Amino-2,6-diethylphenol, 50,0 g Ortho-ethylformiat und 100 ml Ethylacetat wurden unter Rühren vermischt und man erhitzte die erhaltene Lösung auf eine Temperatur von 70 bis 80 °C. Das Ethanol, das durch die Reaktion entstand, wurde als aceotrope Mischung mit Ethylacetat bei atmosphärischem Druck abdestilliert.

Am Ende der Destillation erhöhte man die Temperatur auf 100 °C und man setzte die Destillation bei dieser Temperatur unter Erhitzen und Rühren noch etwa 1 Stunde lang fort.

Anschließend destillierte man die überschüssige Menge von Ortho-Ethylformiat unter reduziertem Druck bei 15 bis 20 mmHg ab und die Badtemperatur betrug dabei 50 bis 60 °C. Als Rest erhielt man 37,3 g der rohen Zwischenverbindung, nämlich Ethyl-N-(3,5-diethyl-4-hydroxyphenyl)-formimidat.

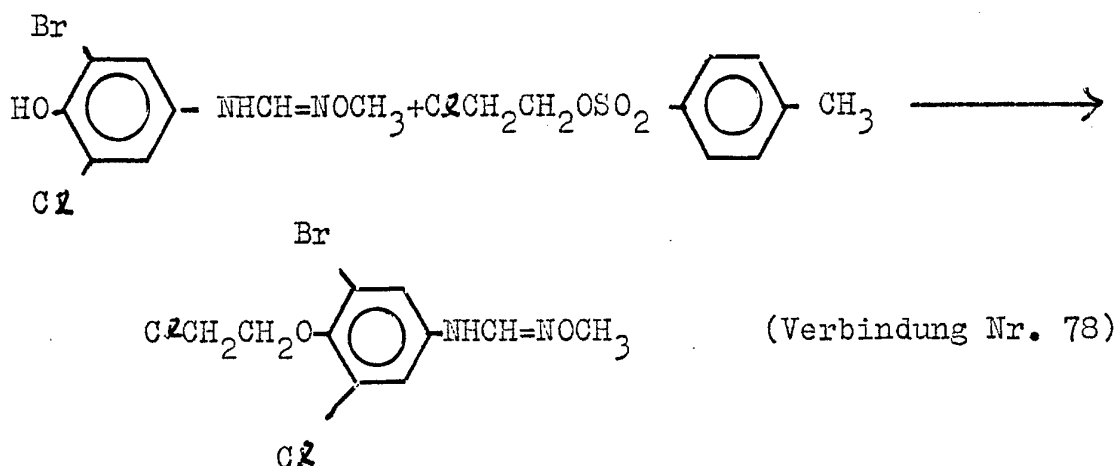
Diese rohe Zwischenverbindung wurde in 150 ml Methanol aufgelöst und man tropfte 11,2 g Ethoxyamin in diese Lösung bei Zimmertemperatur unter Rühren. Nachdem man etwa 3 Stunden lang gerührt hatte, destillierte man das Ethanol ab und die auf diese Weise erhaltenen Kristalle wurden mit einem gemischten Lösungsmittel, das aus Ether und n-Hexan (1:1 v/v) bestand, gewaschen, wobei man 37,8 g N-(3,5-Diethyl-4-hydroxyphenyl)-N'-ethoxy-formamidin erhielt. Die erhaltene Verbindung lag in Form hellbrauner Kristalle vor und hatte einen Schmelzpunkt von 70 bis 73 °C.

9,0 g der erhaltenen Kristalle, 5,3 g Kaliumcarbonat und 6,55 g Ethyljodid wurden mit 50 ml Aceton gemischt und man erhitzte diese Mischung unter Rückfluß und Rühren 2 Stunden lang. Die Reaktionsmischung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und man entfernte das Kaliumjodid und Kaliumhydrogencarbonat in Form von Kristallen durch Filtration und sie wurden mit einer geringen Menge Aceton gewaschen.

Man sammelte das Filtrat und das Aceton wurde dann abdestilliert. Die so erhaltenen Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt, und man erhielt 9,9 g der gewünschten Verbindung, nämlich

N-(3,5-Diethyl-4-ethoxyphenyl)-N'-ethoxy-formamidin. Die Verbindung lag in Form weißer Kristalle vor und hatte einen Schmelzpunkt von 69 bis 71 °C.

Beispiel 2 (Herstellungsverfahren B-b)



Zu einer Mischung aus 0,45 g Natriumhydroxid und 3,0 g N-(3-Brom-5-chlor-4-hydroxyphenyl)-N'-methoxy-formamidin in 20 ml N,N-Dimethylformamid gab man 2,8 g β -Chlorethyl-p-toluolsulfonat. Man rührte die Mischung bei Zimmertemperatur 5 Stunden lang. Dann gab man die Mischung in Eiswasser und extrahierte mit Ethylacetat. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und man dampfte unter reduziertem Druck ein. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Kolonnen-Chromatographie gereinigt und man erhielt 3,1 g N-[3-Brom-5-chlor-4-(β chlorethoxy)-phenyl]-N'-methoxy-formamidin. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 112,5 bis 114,0 °C.