



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

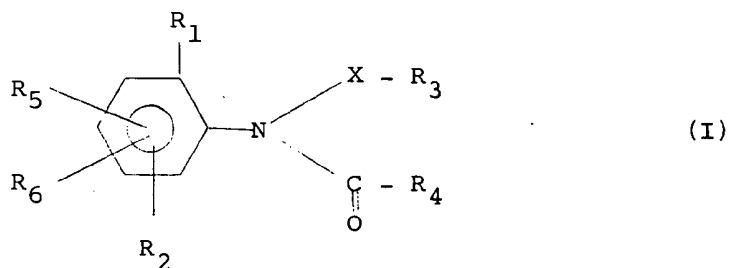
[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 142714

(51) Int. Cl.³ C 07 D 307/02 // A 01 N 43/08

(21) Patentsøknad nr. 751086
(22) Inngitt 26.03.75
(23) Løpedag 26.03.75

(41) Alment tilgjengelig fra 03.10.75
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.06.80
(30) Prioritet begjært 02.04.74, 10.02.75, Sveits, nr. 4572/74,
1591/75
(54) Oppfinnelsens benevnelse Anilider med fungicid virkning.
(71)(73) Søker/Patenthaver CIBA-GEIGY AG,
CH-4002 Basel,
Sveits.
(72) Oppfinner ADOLF HUBELE,
Magden,
Sveits.
(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.
(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl. skrift nr. 1768686
BRD (DE) off. skrift nr. 2006471
USA (US) patent nr. 3598859

Foreliggende oppfinnelse vedrører anilider med fungicid virkning med formel I



hvor

R_1 betyr $C_1 - C_4$ -alkyl, $C_1 - C_4$ -alkoksy eller halogen,

R_2 betyr hydrogen, $C_1 - C_3$ -alkyl eller halogen,

R_5 betyr hydrogen, $C_1 - C_3$ -alkyl eller halogen

R_6 betyr hydrogen eller metyl, hvorved det samlede antall C-atomer til substituentene R_1 , R_2 , R_5 og R_6 i fenylingen ikke overstiger tallet 8,

X betyr $-CH_2$ eller $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH- \end{array}$,

R_3 betyr $-COOR'$, eller $-CON \begin{array}{l} \diagup R'' \\ \diagdown R''' \end{array}$, hvorved

R' , R'' og R''' uavhengig av hverandre betyr hydrogen, metyl eller etyl og

R_4 betyr en eventuelt med halogen substituert 2-furanyl- eller 2-tetrahydrofuranlylgruppe

med den betingelse at fenylingen inneholder en ytterligere substituent, når den i 2,6- eller 2,3,6-stilling er substituert med metyl og når samtidig R_4 betyr 2-furanylresten og $-X-R_3$ betyr α -propionsyremetylesteren.

142714

2

Under alkyl og som alkyl-del av en alkoksygruppe er hver etter tallet på de angitte karbonatomer følgende grupper å forstå: metyl, etyl, n-propyl, isopropyl eller n-, iso-, sec- eller tert.butyl. Som halogen kommer fluor, klor, brom eller jod på tale.

Furan-3-karbonyreanilider er kjent som fungicider fra DOS 2.006.471 og fra dansk patent 123.063 (DE-AS 1.768.686), og også furan-2-karbonyreanilider er tidligere kjent fra DAS 1.187.420, men klassifiseres som herbicider. Virkningsgrensene for de ovenfor nevnte forbindelsestyper fremgår av de utførte biologiske sammenligningsforsøk. Herunder ble anvendt de strukturelt nærmest sammenlignbare eller de bestvirkende kjente forbindelser som sammenligning.

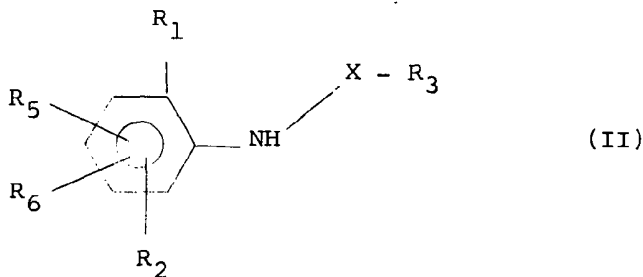
Det er nå overraskende blitt funnet at forbindelser med den tydelig avvikende formel I har et meget gunstig fungicid-spektrum for de praktiske formål for beskyttelse av kulturplanter. Kulturplanter er i rammen av den foreliggende oppfinnelse eksempelvis korn, mais, ris, grønnsaker, sukkerroer, soja, jordnøtter, frukttrær, pryddplanter, først og fremst vinranker, humle, agurkplanter (agurker, gresskar, meloner), Solanacener som poteter, tobakk og tomater, såvel som banan-kakao- og naturkautsjuk-planter.

Med de virksomme stoffer av formel I kan de opptredende sopper på planter eller plantedeler (frukter, blomster, løvverket, stilken, knollene, røttene) av disse og lignende nyttekulturer sterkt hemmes eller tilintetgjøres, hvorved også senere tilvoksende plantedeler blir forskånet for disse sopper. Disse virksomme stoffer er virksomme mot phytopathogene sopper tilhørende de følgende klasser: Ascomycetes (f.eks. Erysiphaceae), Basidiomycetes som først og fremst rustsopp, Fungi imperfecti, så også spesielt mot Oomycetes tilhørende klassen Phycomycetes som Phytophthora, Peronospora, Pseudoperonospora, Pythium eller Plasmopara. Utover dette virker forbindelsene av formel I systemisk. De kan ytterligere anvendes som beisemiddel for behandling av sæd (frukter, knoller, korn) og plantestiklinger for beskyttelse for soppinfeksjoner såvel som mot phytopathogene

sopper som opptrer i jordsmonnet.

Innen denne sistnevnte gruppen er forbindelser som fungicider av spesiell betydning, hvori $-X-R_3$ fremstiller α -propionsyremetyl-estergruppen og hvori det samlede antall C-atomer ved substituentene R_1 , R_2 , R_5 og R_6 ikke overstiger tallet 4, eksempelvis 2,3,5,6-tetrametylanilin-, 2,6-dimetyl-3-etylanilin- eller 2,6-dimetylanilin-derivatene såvel som slike 2,6-dimetylanilin-derivater som inneholder ytterligere en tredje substituent R_5 eller R_6 i fenyolkjernen.

Fremstillingen av forbindelser av formel I foregår ved acylering av en forbindelse av formel II

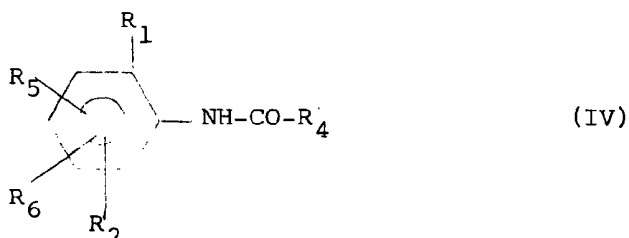


med en karboksylsyre av formel III



eller dens syrehalogenid, syreanhydrid eller ester, i enkelttilfeller med et av dens syreamider (omamidering).

Etter en annen metode kan forbindelsene av formel I også overføres fra acylanilidene av formel IV



med butyl-litium eller Na-hydrid til det tilsvarende alkalisaltet, hvilket deretter fører til ønskede sluttprodukt med en forbindelse av formel V



eller fremstilles fra acylanilidene av formel IV med forbindelsen av formel V i nærvær av et alkalikarbonat (som Na_2CO_3 eller K_2CO_3) som protonakseptor, fortrinnsvis under tilsetning av katalytiske mengder alkalijod (som KJ).

I formlene II, III, IV og V har R_1 til R_6 og X de for formel I angitte betydninger, mens "Hal" står for et halogenatom, fortrinnsvis klor eller brom, eller en annen lett avspaltbar rest. Begrepet "syrehalogenid" står fortrinnsvis for syrekloridet eller syrebromidet.

Omsettingen kan gjennomføres i nær- eller fravær av overfor reaktantene inerte oppløsnings- eller fortynningsmidler. Eksempelvis kommer følgende på tale: alifatiske eller aromatiske hydrokarboner, som benzen, tolyen, xylener, petroleter, halogenerte hydrokarboner som klorbenzen, metylenklorid, etylenklorid, kloroform, eter og eterartige forbindelser som dialkyleter, dioksan, tetrahydrofuran, nitriler som acetonitril, N,N-dialkylerte amider som dimetylformamid, vannfrie eddiksyre, dimetylsulfoksyd, ketoner som metylketoner og blandinger av slike oppløsningsmidler med hverandre.

Reaksjonstemperaturene ligger mellom 0° og 180°C , fortrinnsvis mellom 20° og 120° . I mange tilfeller er anvendelsen av syrebindende midler hhv. kondensasjonsmidler fordelaktig. Som slike kommer tertiære aminer som trialkylaminer (f.eks.

trietylamin), pyridin og pyridinbaser, eller uorganiske baser, som oksydene og hydroksydene, hydrogenkarbonatene og karbonatene av alkali- og jordalkalimetaller såvel som natriumacetat på tale. Som syrebindende midler kan dessuten i den første fremgangsmåten et overskudd av det aktuelle anilinderivatet av formel II tjene.

Fremstillingsmåten som går ut fra forbindelser av formel II kan også gjennomføres uten syrebindende midler, hvorved i enkelte tilfeller blir anvendt gjennomledning av nitrogen for fordrivelse av det dannede hydrogenhalogenid. I andre tilfeller er en tilsetning av dimetylformamid som reaksjonskatalysator meget fordelaktig.

Enkeltheter for fremstilling av mellomproduktene av formel II kan man lese ut av metodene som de er generelt beskrevet for fremstilling av anilino-alkansyreestere i de følgende publikasjonsorganer:

J. Org. Chem. 30, 4101 (1965),

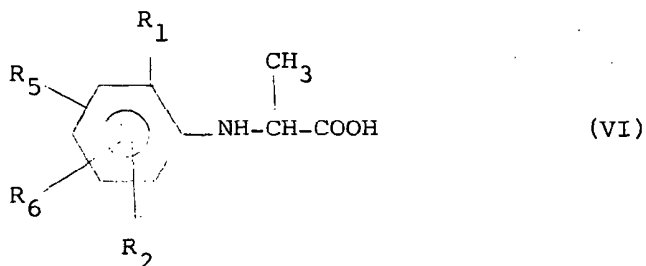
Tetrahedron 1967, 487,

Tetrahedron 1967, 493.

Forbindelsene av formel I med betydningen $X = -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{*}}\text{CH}}-$ besitter et asymmetrisk karbonatom (*) og kan spaltes på vanlig måte i optiske antipoder. Herved besidder den enantiomere D-form den sterkere fungicid virkning.

Innen rammen av oppfinnelsen er ut fra dette de forbindelser foretrukket som har D-konfigurasjonen av formel I. D-formene besitter ved måling i etanol eller aceton som regel en negativ dreiningsvinkel.

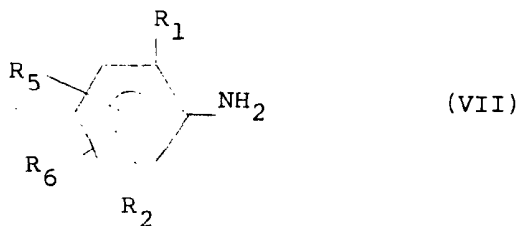
For fremstilling av de rene optiske D-antipoder blir f.eks. den racemiske forbindelsen av formel VI



hvori R_1 , R_2 , R_5 og R_6 har de for formel I angitte betydninger,

fremstilt og deretter på i og for seg kjente måte omsatt med en N-holdig optisk aktiv base til tilsvarende salt. Ved fraksjonert krystallisasjon av saltet og etterfølgende frigjøring av syren av formel VI som er anriket med den optiske D-antipoden og eventuell gjentagelse (også flere gangers gjentagelse) av saltdannelsen, krystallisasjonen og frigjøringen av α -anilinopropionsyren av formel VI vinner man trinnvis den rene D-formen. Fra denne lar seg deretter, så vidt ønsket, på vanlig måte, f.eks. i nærvær av HCl eller H_2SO_4 med metanol eller etanol fremstille den optiske D-konfigurasjonen av esteren som ligger til grunn for formel II, eller fremstille med det tilsvarende amin av formelen $HN(R'')(R''')$ amidet tilsvarende formel II. Som optisk aktive organiske baser kommer f.eks. α -fenyletylamin på tale.

I stedet for den fraksjonerte krystallisasjon kan den enantiomere D-formen av formel VI også vinnes ved utbytting av hydroksylgruppen i den naturlig forekommende L(+)-melkesyren mot halogen og viderereaksjon av dette produktet under konfigurasjonsoverføring med det ønskede anilin av formel VII

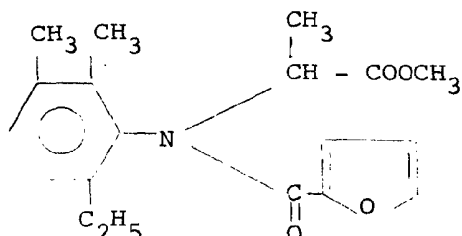


Uavhengig fra den optiske isomeri blir som regel en atropisomeri om fenyl—N< aksen iaktatt i de tilfeller hvor fenylingen er minst substituert i 2,6-stillingen og samtidig er substituert asymmetrisk til denne akse (eventuelt også gjennom nærvær av ytterligere substituenten. Dette fenomen er betinget av den steriske hindring av de ytterligere på N-atomet til anilinet av formel VII innførte restene $-X-R_3$, men spesielt av den heterocykliske resten $-CO-R_4$. Så lenge det ikke blir gjennomført noen målrettet syntese for å isolere rene isomerer, felles normalt et produkt ut som blanding av to optiske isomerer eller to atropisomerer eller som blanding av disse fire mulige isomerene. Den grunnleggende gunstigere fungicide virkning av den enantiomere D-form (i sammenligning til D,L-form eller til L-form) forblir dog beholdt og blir ikke nevneverdig påvirket gjennom atropisomerien.

De etterfølgende eksemplene tjener til nærmere forklaring av oppfinnelsen, Temperaturangivelsene er i $^{\circ}C$. Hvis intet annet er nevnt er ved nevning av et virksomt stoff av formel I, som kan opptre i optisk aktive former, alltid ment den racemiske blanding.

EKSEMPEL 1

Fremstilling av



(forbindelse nr. 2)

N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N-(furan-(2'')-karbonyl)-2,3-dimetyl-6-etylanilin.

a) 100 g 2,3-dimetyl-6-etylanilin, 223 g 2-brompropionsyremetylester og 84 g NaHCO_3 ble omrørt i 17 timer ved 140° , deretter avkjølt, fortynnet med 300 ml vann og ekstrahert med dietyleter. Ekstraktet ble vasket med litt vann, tørket over natriumsulfat, filtrert og eteren ble avdampet. Etter avdestilleringen av overskuddet av 2-brompropionsyremetylesteren ble råproduktet destillert i høyvakuum, Kp. $88-90^\circ\text{C}/0,04$ Torr.

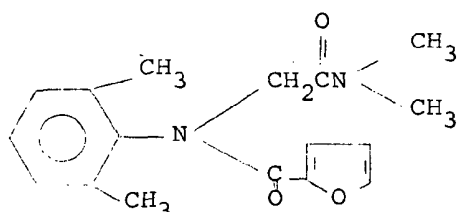
b) Til 17 g av den ifølge a) erholdte ester, 2 ml dimetylformamid og 150 ml abs. toluen ble under omrøring 13 g furan-2-karboksylysyreklorid tildryppet og oppvarmet i en time under tilbakeløpsbetingelser. Etter avdampingen av oppløsningsmiddelet ble råproduktet brakt til krystallisasjon ved gniing med petroleter, smp. $110,5-126^\circ\text{C}$ (etylacetat/petroleter).

Forbindelse nr. 2 er blandingen av to diastereomerpar.

Hvis man acylerer D-formen av α -(2,3-dimetyl-6-etylanilin)propionsyremetylester med furan-(2)-karboksylsyre eller ett av dens reaksjonsdyktige derivater, erholder man D-formen av begge atropisomerene (forb. 2a og 2b).

EKSEMPEL 2

Fremstilling av



(forbindelse nr. 48)

N-(dimetylamino-karbonylmetyl)-N-(furan-(2'')-karbonyl)-2,6-dimetylanilin.

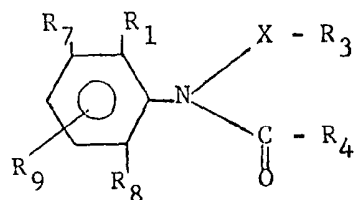
28 g av det analogt til eksempel 1 fremstilte N-(metoksykarbonylmetyl)-N-(furan(2'')-karbonyl)-2,6-dimetylanilin, smp. 98-99^o blir omrørt i en dag med 150 ml 40% ig vandig dimetylamino-opp-løsning og 0,5 g trietylendiamin ved romtemperatur. Ikke reagert utgangsmateriale blir fjernet ved to gangers eter-ekstraksjon og så blir den vandige fase inndampet på rotasjonsfordamperen. Den tilbakeblivende viskøse oljen blir brakt til krystallisasjon ved gnidning med heksan.

Etter omkrystallisasjonen fra heksan/tetrahydrofuran har sluttproduktet et smeltepunkt på 142-145^oC.











På denne måten eller etter en av de oven angitte metoder blir følgende i fenyolkjernen tri- eller tetrasubstituerte forbindelser av formel Ib fremstilt: (R₁ = 2-stilling)

142714

10





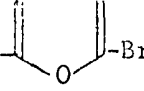






Forb.	R ₁	R ₇	R ₈	R ₉	-X-R ₃	R ₄	Fysikalske konstanter
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 83,5-85°
2	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 110,5-126°
3	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Kp. 176-177°/0,05Torr
4	CH ₃	CH ₃	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 82-86°
5	CH ₃ -O-	CH ₃	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Olje
5a	CH ₃ -O-	H	Cl	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 98-100°C
5b	CH ₃ -O-	H	Br	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 88-98°C
6	CH ₃	Br	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 83-118°

Forb.	R ₁	R ₇	R ₈	R ₉	-X-R ₃	R ₄	Fysikalske konstanter
7	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 113-114°
8	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 95-101°
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 88-91°
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -COOCH ₃		olje
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CON(CH ₃) ₂		Smp. 132-139°
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Kp. 171-176°/0,2Torr
13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 119-122°
14	CH ₃	H	Br	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 143-145°
15	CH ₃	H	CH ₃	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 104-107°
16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		olje

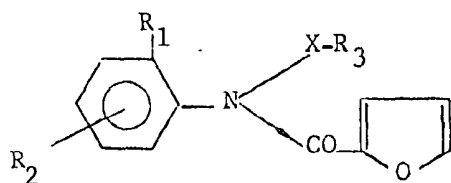
142714

12

Forb.	R ₁	R ₇	R ₈	R ₉	-X-R ₃	R ₄	Fysikalske konstanter
17	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 104-107°
18	CH ₃	H	CH ₃	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 134-136°
19	CH ₃	H	Cl	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 134-136°
20	CH ₃	H	Cl	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 137-138°
21	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 108-111°
22	CH ₃	H	Br	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 134-138,5°
23	CH ₃	H	Br	4-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 82- 86°
24	CH ₃	H	C ₂ H ₅	4-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 105-107°
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Smp. 119-122°

I det følgende blir forbindelser nevnt, som er mono- eller disubstituert i fenylkjernen:

Herunder kan forbindelser av formel



nevnes:

Forb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Fysikalske konstanter
26	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COO-C ₂ H ₅ CH ₃	Smp. 90-94°
27	CH ₃	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Kp . 126-148°/ 0,02 Torr
28	CH ₃	3-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Sdp. 151°/0,03Torr
29	CH ₃	4-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 89-91°
30	CH ₃	5-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 114-116°
31	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 91-94°
32	CH ₃	6-Cl	-CH-COOC ₂ H ₅ CH ₃	Smp. 112-113°

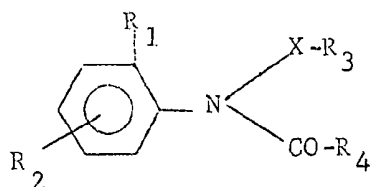
142714

14

Forb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Fysikalske konstanter
33	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CO-NH ₂ CH ₃	Smp. 128-130°
34	Cl	5-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 110-112°
35	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-NH ₂	Smp. 127-128°
36	CH ₃	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 92-93°
37	nC ₄ H ₉ -O-	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Kp. 170-173°/ 0,04 Torr
38	CH ₃	6-CH ₃	-CH-CO-NHCH ₃ CH ₃	Smp. 141-143°
39	iso-C ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 86-96°
40	iso-C ₃ H ₇	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Kp. 158°/0,03Torr
41	F	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Kp. 150°/0,03Torr
42	Cl	H	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Kp. 155°/0,05Torr
43	Cl	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃	Smp. 113-116°

Forb.	R ₁	R ₂	-X-R ₃	Fysikalske konstanter
44	J	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Kp. 145°/0,2Torr
45	Br	H	$\begin{array}{c} \text{-CH-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Kp. 145°/0,05Torr
46	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 98-99°
47	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CO-NHCH ₃	Smp. 164-165°
48	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	Smp. 142-145°
51	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂	Smp. 178-181°
52	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -COOCH ₃	Smp. 88°
53	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CO-NHC ₂ H ₅	Smp. 158-159°
54	CH ₃	6-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{-CH}_3\text{-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Kp. 162-163°/0,Torr

Ytterligere forbindelsene av den generelle formel



55	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Olje
56	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Olje
57	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -COOCH ₃		Smp. 50-51°
58	CH ₃	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Smp. 90-105°
59	Cl	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Olje
60	CH ₃	6-CH ₃	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Smp. 90-92°
61	CH ₃	6-Cl	-CH-COOCH ₃ CH ₃		Smp. 102-104°

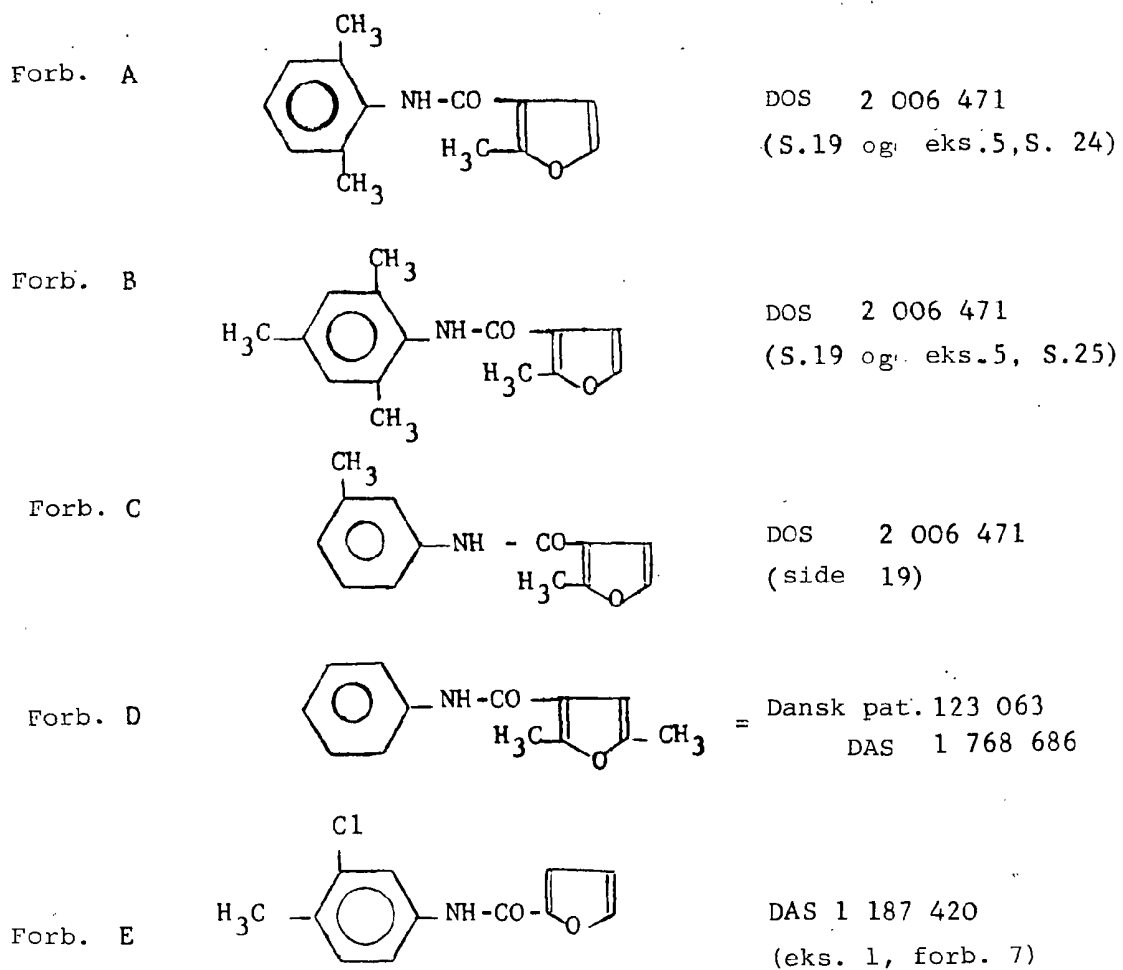
Forbindelsene av formel I kan anvendes sammen med andre egnede pesticider eller virksomme stoffer som fremmer planteveksten, for å gjøre deres virkespektrum bredere.

Forbindelsene av formel I kan anvendes for seg selv eller sammen med egnede bærere og/eller andre tilsetningsstoffer. Egnede bærere og tilsetningsstoffer kan være faste eller flytende og tilsvarende i formuleringsteknikken vanlige stoffer som f.eks. naturlige eller regenererte mineralske stoffer, oppløsnings-, dispergerings-, nett-, hefte-, fortyknings-, binde- eller gjødningsmidler.

Inneholdet av virksomt stoff i midler for handel ligger mellom 0,1 - 90%.

Biologiske sammenligninger av virkning mellom forbindelsen iflg. foreliggende oppfinnelse og strukturelt nærmest sammenlignbare tidligere kjente forbindelser.

Sammenligningsforbindelser:



Virkningsforsøk 1Virkning på Phytophora på tomaterIa Kurativ virkning.

Tomatplanter av arten "Roter Gnom" ble etter tre ukers kultur sprøytet med en zoosporesuspensjon av soppen og inkubert i en kabin ved 18 - 20° og mett luftfuktighet. Avbrudd av befruktningen etter 24 timer. Etter tørkning av plantene blir disse sprøytet med en suppe, som inneholder virkesubstanser formulert som sprøytepulver i en konsentrasjon på 0,05%. Etter tørkning av sprøytebelegget blir plantene igjen oppstilt i fuktighetskabinen i 4 dager. Antall og størrelse av de typiske bladflekker som opptrer etter denne tid er vurderingsnormer for virksomheten av de prøvede substanser. Infiserte, men ubehandlede kontrollplanter tjente som sammenlikning.

Forbindelsene med formel I oppnådde følgende virkning:

Forb. nr.	Soppangrep i %	Forb. nr.	Soppangrep i %
1	0-5 %	27	<20 %
2	<20 %	28	0-5 %
3	<20 %	31	<20 %
4	0-5 %	38	<20 %
5	5-10 %	37	20 %
5a	0-5 %		
5b	0-5 %		
6	<20 %		
7	<20 %	51	<20 %
8	0-5 %	53	0-5 %
9	<20 %	A	20-40 %
12	<20 %	B	20-40 %
17	0-5 %	C	over 50 %
19	<20 %	D	over 50 %
20	0-5 %	E	over 50 %
21	<20 %		

142714

20

Forbindelsene nr. 1, 4, 8 og 60 reduserte i de samme forsøkene ved anvendelseskonsentrasjoner på bare 0,02 % soppangrepet til < 20 %.

Virkningsforsøk 2

Virkning mot *Plasmopara viticola* (Bert. et Curt.) (Berl. et DeToni) på vinranker.

Residual-preventiv virkning

I drivhus dyrkes druestiklinger av arten "chasselas". På 10-blads-stadiet sprøytes 3 planter med en grøt fremstilt av virkesubstans formulert som sprøytepulver (med 0,02% aktiv substans). Etter tørking av sprøytebelegget infiseres plantene på bladenes underside jevnt med sporsuspensjon av soppen. Plantene holdes deretter 8 dager i et fuktekammer. Etter denne tiden ser man tydelig sykdomssymptoner på kontrollplantene. Antall og størrelse av infeksjonsstedene på de behandlede plantene er vurderingsmålestokk for virkningen til de undersøkte substanser. Som referanse tjener infiserte, men ubehandlede kontrollplanter.

Med virkestoffene nr. 1, 5, 5a, 5b, 6, 7, 12, 15, 41, 42, 51 og 53 hemmes soppangrepet fullstendig eller nesten fullstendig (0-5% angrep), og ved hjelp av de øvrige virkestoffer forblir soppangrepet under 20 %.

Ved sammenligningsforbindelsene får man følgende bilde:

<u>Virkestoff nr.</u>	<u>Soppangrep</u>
A	20-40%
B	20-40%
C	over 50%
D	over 50%
E	over 50%

Virkningsforsøk 3

Virkning mot *Pythium debaryanum* på *Beta vulgaris* (sukkerroe).

a) Virkning etter jordsmonnapplikasjon.

Soppen blir kultivert på sterile havrekorn og tilsatt en jord-sand-blanding. Den således infiserte jorden blir fylt i blomsterpotter og sådd med sukkerroefrø. Rett etter såingen blir forsøkspreparatene formulert som sprøytepulver hellt over jorden som vandig suspensjon (20 ppm virksomt stoff med ref. til jordvolumet.).

Pottene blir deretter satt i drivhus i 2 - 3 uker ved 20-24°C. Jorden blir holdt jevnt fuktig ved lett sprøyting med vann. Ved vurdering av forsøkene blir veksten av sukkerroeplantene såvel som andelen av friske og syke planter bestemt.

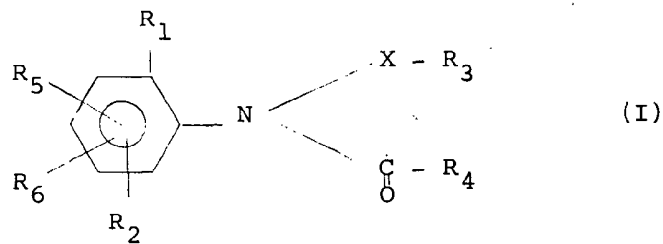
b) Virkning etter beiseapplikasjon

Soppen blir kultivert på sterile havrekorn og tilsatt en jord-sand-blanding. Den således infiserte jorden blir fylt i blomsterpotter og sådd med sukkerroefrø, som er blitt beiset med forsøkspreparatene formulert som beisepulver (1000 ppm virksomt stoff med ref. til frøvekten). De besådde pottene blir satt i drivhus i 2-3 uker ved 20-24°C. Jorden blir derved holdt jevnt fuktig ved lett sprøyting med vann. Ved vurdering blir veksten av sukkerroeplantene såvel som andelen av syke og friske planter bestemt.

Etter behandling med virkestoffene av formel I vokste, såvel under forsøkbetingelsene a) som b), mer enn 85% av sukkerroeplantene opp og hadde et frisk utseende. Ved de ubehandlede kontroller vokste mindre enn 20% av planten med til dels syklig utseende opp.

P a t e n t k r a v

Anilider med fungicid virkning karakterisert ved formel I



hvor

R_1 betyr C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoksy eller halogen,

R_2 betyr hydrogen, C_1 - C_3 -alkyl eller halogen,,

R_5 betyr hydrogen, C_1 - C_3 -alkyl eller halogen,

R_6 betyr hydrogen eller metyl, hvorved det samlede antall av C-atomer til substituentene R_1 , R_2 ,

R_5 og R_6 i fenylingen ikke overstiger tallet 8,

X betyr $-CH_2$ eller $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -CH- \end{matrix}$,

R_3 betyr $-COOR'$ eller $-CON \begin{matrix} / & R'' \\ & \backslash \\ & R''' \end{matrix}$, hvorved

R' , R'' , R''' uavhengig av hverandre betyr hydrogen, metyl eller etyl og

R_4 betyr en eventuelt med halogen substituert

2-furanyl- eller 2-tetrahydrofuranylgruppe

med den betingelse at fenylingen inneholder en ytterligere substituent, når den i 2,6- eller i 2,3,6-stillingen er substituert med metyl og når samtidig R_4 betyr 2-furanylresten og $-X-R_3$ betyr α -propionsyremetylesteren.