



NORGE
[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 144961

(51) Int' cl.³ C 07 C 103/46, A 01 N 37/22

(21) Patentsøknad nr. 751083

(22) Inngitt 26.03.75

(23) Løpedag 26.03.75

(41) Alment tilgjengelig fra 10.10.75

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 07.09.81

(30) Prioritet begjært 09.04.74 og 07.03.75, Sveits, nr. 4998/74 og 2906/75

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fungicide N-acyl-anilineddiksyreestere.

(71)(73) Søker/Patentehaver CIBA-GEIGY AG,
CH-4002 Basel,
Sveits.

(72) Oppfinner ADOLF HUBELE,
Magden,
Sveits.

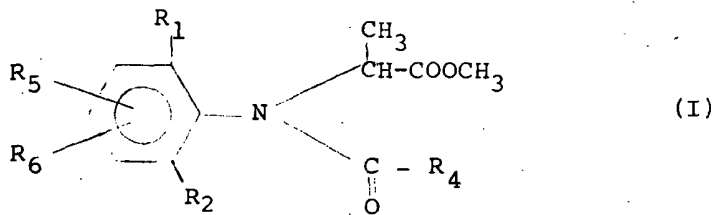
(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

144961

1

Foreliggende oppfinnelse vedrører N-acyl-anilineddiksyreestere for anvendelse som fungicider med den generelle formel I



hvor:

R_1 betyr C_1 - C_4 -alkyl,

R_2 betyr 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 tall av C-atomer av substituentene R_1 , R_2 , R_5 og R_6 i fenylingen ikke overstiger tallet 6,

R_3 betyr $-COOCH_3$ og

R_4 betyr C_1 - C_6 -alkyl som eventuelt er substituert med en rhodanogruppe, C_2 - C_6 -alkenyl eller C_3 - C_7 -cykloalkyl.

I DOS nr. 2.212.268 blir det angitt i generell form at N-haloacylerte anilinoalkankarboksytsyreestere besitter selektiv herbicid virkning. Det blir dog bare nevnt noen N-haloacetylerete 2,6-di-alkylanilinoeddiksyreer og deres estere ved navn og bevist herbicide. Henvisninger til mikrobicide, særlig plante-fungicide virkninger blir ikke gitt.

Det er nå overraskende funnet at forbindelser med den tydelig avvikende struktur av formel I oppviser et for de praktiske behov meget gunstig mikrobicid-spektrum for beskyttelse av kulturplanter. Kulturplanter er innen rammen til foreliggende oppfinnelse eksempelvis korn, mais, ris, grønnsaker, sukkerroer, soja, jordnötter, frukttrær, prydplanter, men først og fremst vinsanker, humle, agurkplanter (agurker, gresskar, meloner), solanacer som poteter, tobakk og tomater, samt også banan-, kakao- og naturkautsjuk -planter.

14496i

2

Med de virksomme forbindelser med formel I kan opptreden av sopp på planter eller plantedeler (fruktene, blomstene, løvverket, stilkene, knollene, røttene) på disse eller beslektede nytteklaturer reduseres eller tilintetgjøres, hvorved også senere tilvoksende plantedeler blir forskånet for slike sopper. De virksomme forbindelser er virksomme mot phytopathogene sopper av de følgende klasser: Ascomycetes (f.eks. erylphaceae), Basidiomycetes som først og fremst rustsopp, Fungi imperfecti (f.eks. Moniliales), men spesielt mot Oomycetes som tilhører klassen Phycomycetes som Phytophthora, Peronospora, Pseudo-peronospora, Pythium eller Plasmopara. Utover dette virker forbindelsene av formel I systemisk. De kan ytterligere anvendes som beisemiddel for behandling av såkorn (frukter, knoller, korn) og plantestiklinger for beskyttelse mot soppinfeksjoner samt mot phytopathogene sopper som opptrer i jordsmonnet.

Foretrukne for sin virkning er forbindelsene med formel I, hvorved R_1 betyr metyl, R_2 står i orto-posisjon til aminogruppen og betyr metyl, etyl eller klor, mens R_4 , R_5 og R_6 har den angitte betydning. Disse skal kalles forbindelsesgruppe Ia.

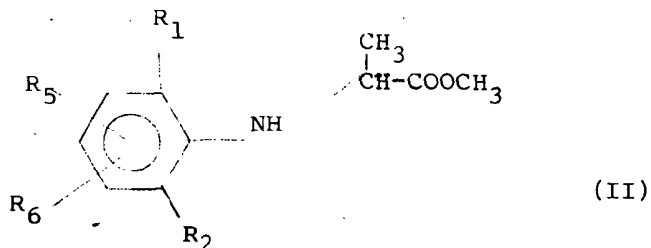
Fra disse forbindelsene av gruppe Ia skal de fremheves på grunn av deres virkning hvori R_4 står for en alkyl-, alkenyl- eller cykloalkylrest med 2 - 4 C-atomer og R_5 og R_6 har den ovenfor angitte betydning, hvorved det samlede tall av C-atomer av substituentene R_1 , R_2 , R_5 og R_6 i fenylingen ikke overstiger tallet 4.

En annen viktig undergruppe av fungicide forbindelser er de med formel I, hvori R_2 betyr C_1 - C_3 -alkyl eller halogen og substituenten R_5 og R_6 betyr hydrogen, mens substituentene R_1 , R_3 og R_4 har den for formel I angitte betydning.

På spesielle anvendelsesområder, som f.eks. som beisemiddel eller mot jordsopp er ytterligere slike fungicide forbindelser med formel I eller undergruppen Ia svært fordelaktige hvori R_4 betyr en rhodanometylgruppe.

Fremstillingen av forbindelsene av formel I kan utføres ved

acylering av en forbindelse av formel II

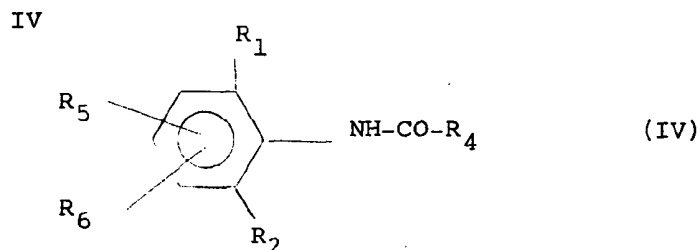


med en karbonsyrsyre av formel III

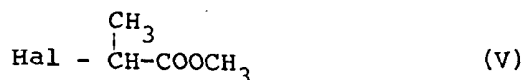


eller dens syrehalogenid, syreanhydrid eller ester, i enkelt-
tilfeller også med den syreamid (omamidering).

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



med butyl-litium eller Na-hydrid til det tilsvarende alkalisalt,
som så med en forbindelse av formel V



fører til det ønskede sluttprodukt, eller kan 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 $\text{R}_1 - \text{R}_6$ de for formel I angitte
betydning, mens "Hal" står for et halogenatom, fortrinnsvis klor
eller brom eller en annen lett avspaltbar rest. Begrepet "Syre-
halogenid" står fortrinnsvis for syrekloridet eller syrebromidet.

Omsetningen kan gjennomføres i nær- eller fravær av ovenfor reaktantene inerte oppløsnings- eller fortynningsmidler. Eksempelvis kommer de følgende på tale: alifatiske eller aromatiske hydrokarboner, som benzen, toluen, xylener, petroleter, halogenerte hydrokarboner som klorbenzen, metylenklorid, etylenklorid, kloroform, eter og eterlignende forbindelser som dialkyleter, dioksan, tetrahydrofuran, nitriler som acetonitril, N,N-dialkylerte amider som dimetylformamid, vannfrie eddiksyre, dimetylsulfoksyd, ketoner som metyletylketon 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 slik kommer tertiære aminer som trialkylaminer (f.eks. trietylamin), pyridiner og pyridinbaser, eller uorganiske baser, som oksydene og hydroksydene, hydrogenkarbonater og karbonater som alkali- og jordalkalimetaller samt natriumacetat på tale. Som syrebindende middel kan dessuten ved den første fremgangsmåten et overskudd av det aktuelle anilinderivatet av formel II tjene.

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

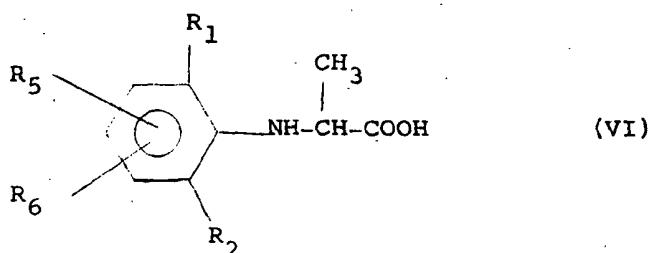
Man kan finne ut enkeltheter for fremstilling av mellomproduktene av formel II fra metodene som de generelt blir angitt for fremstilling av anilino-alkansyreestere i de følgende publikasjoner:

- J. Org. Chem., 30, 4101 (1965),
- Tetrahedron, 1967, 487,
- Tetrahedron, 1967, 493.

Forbindelsene med formel I har et assymetrisk karbonatom og kan spaltes i optiske antipoder på vanlig måte. Den enantiomere D-formen har den sterkeste mikrobiocidiske virkning.

Innen rammen for foreliggende oppfinnelse er derfor de forbindelser foretrukket, som har D-konfigurasjon av formel I. Disse D-formene har ved måling i etanol eller aceton som regel en negativ dreiningsvinkel.

For fremstilling av den rene optiske D-antipoden blir f.eks. den racemiske forbindelse av formel VI



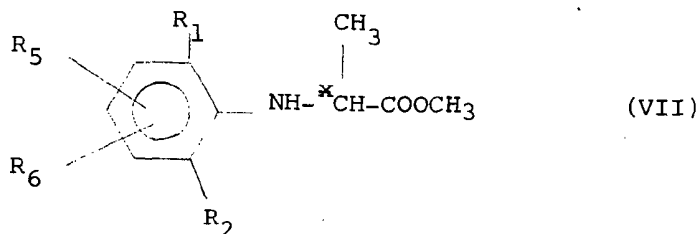
hvori R_1 , R_2 , R_5 og R_6 har den for formel I angitte betydning,

fremstilt og så på i og for seg kjent måte omsatt med en N-holdig optisk aktiv base til tilsvarende salt. Ved fraksjonert krystallisering av saltet og etterfølgende frigjøring av syren av formel VI anrikt med den optiske D-antipoden og eventuell repetering (også flere repeteringer) av saltdannelsen, krystallisering og frigjøring av α -anilinopropionsyren av formel VI får man trinnvis den rene D-formen. Fra denne lar det seg fremstille, så vidt ønsket, på vanlig måte, f.eks. i nærvær av HCl eller H_2SO_4 med metanol den optiske D-konfigurasjon av den esteren som ligger til grunn for formel II, fortrinnsvis over syrehalogenidet. Som optisk aktiv organisk base kommer f.eks. α -fenyletylamin på tale.

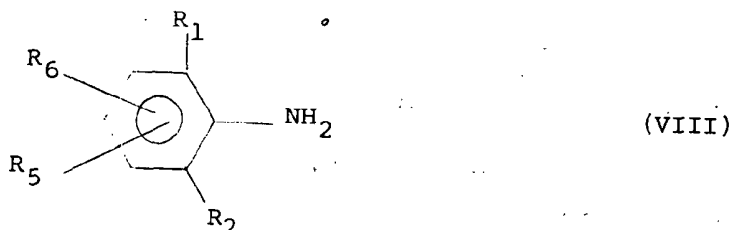
I stedet for den fraksjonerte krystallisering kan også den enantiomere D-formen av formel VII

144961

6



fremstilles, hvis man diazoterer aminogruppen i naturlig forekommende L-alanin i nærvær av f.eks. HCl eller HBr og dermed utbytter L-konfigurasjonen mot halogen under N_2 -avspalting og under retensjon og deretter forestrer med metanol og så omsetter med anilinet av formelen VIII



hvorved inntreffer overveiende inversjon til D-konfigurasjonen av formel VII (J. Am. Chem. Soc. 76, 6056). Uavhengig av den nevnte optiske isomeri blir som regel en atropisomeri om Fenyl—N \leftarrow aksen iaktatt i de tilfeller hvor fenylingen minst er substituert i 2,6-stillingen og samtidig er usymmetrisk til denne aksen (eventuelt altså også ved nærværet av ytterligere substituent). Dette fenomen er betinget av den steriske hind-

ring av ytterligere på N-atomet innførte rester- $\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOCH}_3$ og $-\text{CO}-R_4$.

Uavhengig av den nevnte optiske isomeri kan ytterligere i tilfelle R_4 = alkenyl det opptre en cis/trans-isomeri på dobbeltbindingen.

Så lenge det ikke blir gjennomført noen rettet syntese for isolering av rene isomerer, fås normalt et produkt som er en blanding av to optiske isomerer, to atropisomerer, to cis, trans-isomerer eller som blanding av disse mulige isomerer. Den grunnliggende

144961

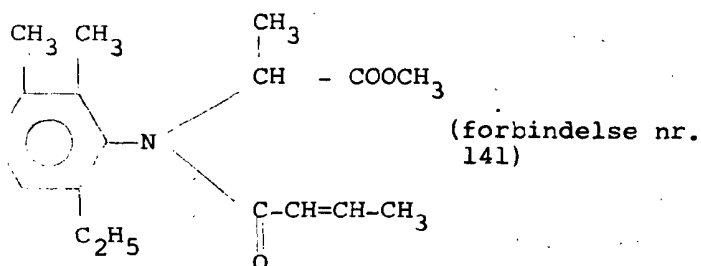
7

gunstige fungicide virkning av den enantiomere D-formen (i sammenligning med D,L-formen eller med L-formen) blir dog bi-beholdt og ikke nevneverdig påvirket av atropisomerien eller cis/trans-isomerien.

De etterfølgende eksempler tjener til nærmere forklaring av oppfinnelsen. Temperaturene er i C. Hvis intet annet er nevnt menes ved et virksomt stoff av formel I, som kan opptre i optisk aktive former, alltid den racemiske blandingen.

EKSEMPEL 1

Fremstilling av



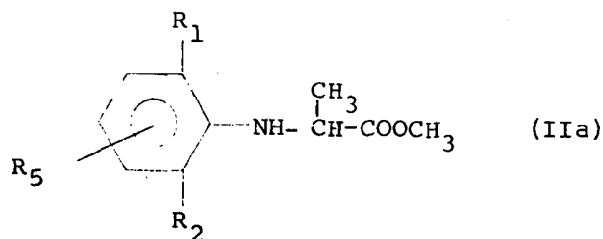
N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N-crotonoyl-2,3-dimetyl-6-etylanilin.

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

b) 17 g av den i a) erholdte ester, 10,4 g crotonsyreklorid, 2 ml dimetylformamid og 150 ml abs. toluen blir oppvarmet i en time under tilbakeløp. Etter avdamping av oppløsningsmiddelet ble råproduktet destillert i vakuum. Kp. $128-129^\circ/0,03$ Torr.

Når man acylerer den rene D-formen av α -(2,3-dimetyl-6-etylanilino)-propionsyremetyler med crotonsyre eller med et av dens reaksjonsdyktige derivater, erholder man D-formene til begge cis/trans-isomerene (forb. 141a og 141b).

På analog måte til eksempel 1a) blir også de øvrige mellomproduktene fremstilt, herunder f.eks. de følgende av formel IIa:



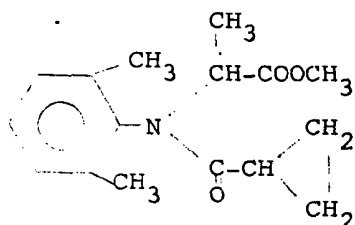
R ₁	R ₂	R ₅	Fysikalske konstanter
CH ₃	CH ₃	H	Kp. 98°/0,8 Torr
CH ₃	C ₂ H ₅	H	Kp. 88-90°/0,01 Torr
CH ₃	C ₂ H ₅	5-CH ₃	Kp. 96-99°/0,03 Torr
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	Kp. 83°/0,03 Torr, 145°/9 Torr
CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Kp. 88-90°/0,04 Torr
CH ₃	C ₂ H ₅	3-CH ₃	Kp. 88-90°/0,04 Torr
isoC ₃ H ₇	isoC ₃ H ₇	H	Kp. 105°/0,5 Torr
t.C ₄ H ₉	H	H	Kp. 93°/0,07 Torr
CH ₃	H	4-Cl	Kp. 125-127°/0,07 Torr
CH ₃	Cl	H	Kp. 88-89°/0,03 Torr
CH ₃	CH ₃	4-Br	Smp. 31,5-32,5°
CH ₃	CH ₃	3-Br	Smp. 46-47,5°
F	H	H	Kp. 98°/0,15 Torr
Cl	H	H	Kp. 90-100°/0,09 Torr
Br	H	H	Kp. 110°/0,01 Torr
J	H	H	Kp. 105°/0,15 Torr
nC ₄ H ₉ O-	H	H	Kp. 132°/0,5 Torr

144961

10

EKSEMPEL 2

Fremstilling av



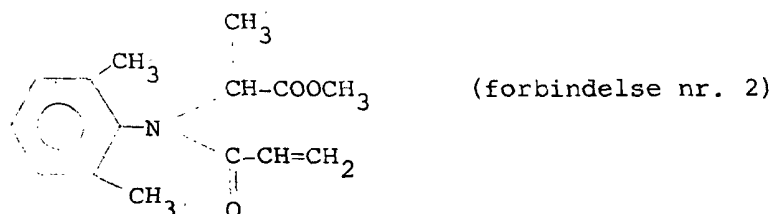
(Forbindelse nr. 1)

N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N-cyklopropylkarbonyl-2,6-dimetylanilin.

51,8 g α -(2,6-dimetylanilino)-propionsyremetylester i 200 ml abs. toluen ble tilsatt under omrøring ved romtemperatur 31,3 g cyklopropankarboksylsyreklorid i 50 ml. abs. toluen. Etter tilsetning av 2 ml dimetylformamid ble det oppvarmet 2 timer under tilbakeløp og deretter ble oppløsningsmiddelet og cyklopropankarboksylsyreoverskuddet avdestillert i vakuum. Ved gnidning med noe petroleter ble den tilbakeblivende olje brakt til krystallisasjon. Etter omkrystallisering i toluen-petroleter smeltet forbindelse nr. 1 ved 84-87°.

EKSEMPEL 3

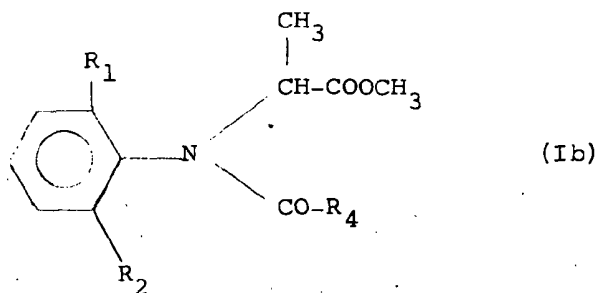
Fremstilling av



N-(1'-metoksykarbonyl-etyl)-N-vinylkarbonyl-2,6-di-metylanilin.


Til 166 g α -(2,6-dimetylanilino)-propionsyremetylester og 70,4 g pyridin i 600 ml abs. toluen ble ved god omrøring ved 20° 80,6 g akrylsyreklorid i 150 ml abs. toluen tildryppet. Etter 20 timers røring ved romtemperatur ble det fra utfelt pyridinhydroklorid avfiltrert, oppløsningsmiddelet avdestillert og den tiloversblivende oljen rektifisert i vakuum. Kp. 130-135°/0,01 Torr (forb. nr. 2).











På denne måte eller ifølge en av de ovenfor nevnte metoder blir de følgende forbindelser av formel Ib fremstilt:



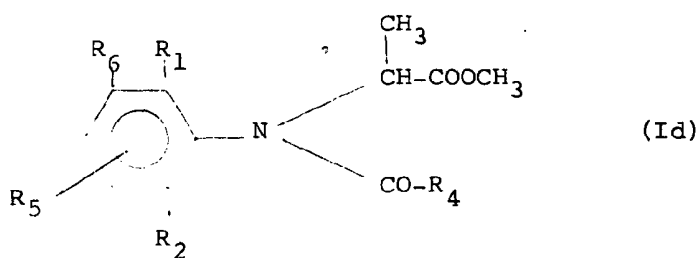
144961



12

Forb. nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Fysikalske konstanter
1	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 84-87°
2	CH ₃	6-CH ₃	-CH=CH ₂	Smp. 130-135°/0,01 Torr
3	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Kp. 140°/0,01 Torr
5	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₃) ₃	Smp. 64-67°
7	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ SCN	Smp. 101-103°
10	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₃	Kp. 108-110°/0,03 Torr
11	CH ₃	6-CH ₃	-C ₂ H ₅	Smp. 78-80°
12	CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 49-51°
13	CH ₃	6-CH ₃	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 122-123°
14	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 93-95°
15	CH ₃	6-CH ₃	-C ₆ H ₁₃ (n)	Kp. 140-142°/0,05 Torr
16	CH ₃	6-CH ₃	-C ₄ H ₉ (iso)	Kp. 138-140°/0,03 Torr
17	CH ₃	6-CH ₃	-C ₅ H ₁₁ (n)	Kp. 140°/0,25 Torr
20	CH ₃	6-CH ₃	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Smp. 71-72°
21	CH ₃	6-Cl	-CH ₃	Kp. 123°/0,07 Torr
22	CH ₃	6-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Kp. 170°/0,04 Torr
23	CH ₃	6-Cl	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Smp. 70-71°
24	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Kp. 135-136°/0,1 Torr
25	CH ₃	6-Cl	-C ₃ H ₇ (iso)	Smp. 90-93°
31	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-C ₃ H ₇ (iso)	Kp. 133°/0,1 Torr
32	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH-C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	Kp. 147°/0,03 Torr
33	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-C ₅ H ₁₁ (n)	Kp. 143°/0,03 Torr
37	CH ₃	6-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Smp. 80-82°
38	CH ₃	6-CH ₃	-CH=C(CH ₃) ₂	Kp. 118°/0,07 Torr
39	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH=CH-CH ₃	Kp. 130-132°/0,05 Torr
40	CH ₃	6-C ₂ H ₅	-CH=C(CH ₃) ₂	Kp. 128°/0,07 Torr
41	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH=CH-CH ₃	Kp. 136-138°/0,04 Torr
42	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	-CH=C(CH ₃) ₂	Kp. 135°/0,07 Torr
48	CH ₃	6-Cl	-CH=C(CH ₃) ₂	Kp. 141°/0,03 Torr
49	CH ₃	6-Cl	-CH=CH-CH ₃	Smp. 106-113°
52	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	Kp. 143-145°/0,04 Torr
58	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH=CH-CH ₃	Kp. 140°/0,1 Torr
59	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇	-CH=C(CH ₃) ₂	Kp. 170°/0,1 Torr

Forb. nr.	R ₁	R ₂	R ₄	Fysikalske konstanter
66	CH ₃	6-Cl		Kp. 140-142°/0,04 Torr
69	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅		Smp. 43-45°
70	CH ₃	6-C ₂ H ₅		Smp. 71-76°
77	isoC ₃ H ₇	6-isoC ₃ H ₇		Kp. 138°/0,03 Torr
81	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 92-96°
82	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 116-121°
83	CH ₃	6-Cl		Smp. 105-108°
84	CH ₃	6-CH ₃		Smp. 138-140°
85	CH ₃	6-Cl		Smp. 129-130,5°
86	CH ₃	6-C ₂ H ₅		Smp. 125-127°

Også de følgende forbindelser av formel Id blir fremstilt etter metoden ifølge eksemplene 1 - 3 eller en av de ovennevnte metoder:



Forb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₆	R ₅	R ₄	Fysikalske konstanter
127	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 65-66, 5°
128	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Kp. 150-152°/ 0,06 Torr
129	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	Kp. 143-145°/ 0,03 Torr
130	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Kp. 138-140°/ 0,1 Torr
131	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	Kp. 130-132°/ 0,04 Torr
132	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		Kp. 130-132°/ 0,04 Torr
133	CH ₃	CH ₃	Br	H	-CH=CH-CH ₃	Kp. 155-160°
134	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-C ₃ H ₇ (n)	
135	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
136	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
137	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
138	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-C ₃ H ₇ (8n)	Kp. 174-177°/ 0,04 Torr
139	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Kp. 184-189° 0,03 Torr
140	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃		
141	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-CH=CH-CH ₃	Kp. 128-129°/ 0,03 Torr
142	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH=CH-CH ₃	Kp. 138-140°/ 0,1 Torr

Forb. nr.	R ₁	R ₂	R ₆	R ₅	R ₄	Fysikalske konstanter
143	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃		Smp. 88,5-89,5
144	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Kp. 147-149°/ 0,03 Torr
145	CH ₃	Cl	H	4-Cl		Kp. 162-165°/ 0,02 Torr
146	CH ₃	CH ₃	H	4-Br		Smp. 122-123,5°
147	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl	-CH=CH-CH ₃	Kp. 152-154°/ 0,04 Torr
148	CH ₃	CH ₃	H	4-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	
149	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-CH ₂ -CH=CH ₂	
150	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl		Kp. 172-174°
151	CH ₃	CH ₃	H	4-Br	-CH=CH-CH ₃	Smp. 110-112°
152	CH ₃	CH ₃	H	4-Br	-C ₃ H ₇ (n)	Smp. 102-105°
153	CH ₃	Cl	H	4-Cl	-C ₃ H ₇ (n)	Kp. 189-193°/ 0,02 Torr
154	CH ₃	Cl	H	4-Br		
155	CH ₃	Cl	H	4-Br	C ₃ H ₇ (n)	Kp. 187-190°/ 0,03 Torr
156	CH ₃	Cl	H	4-Cl	-CH=CH-CH ₃	Kp. 187-190°/ 0,01 Torr
157	CH ₃	Cl	H	4-Br	-CH=CH-CH ₃	Kp. 193-195°/ 0,02 Torr

Forbindelsene av formel I kan anvendes for å gjøre deres virsomme spektrum videre med andre egnede pesticider eller virksomme stoffer som stimulerer planteveksten.

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

Innholdet av virksomt stoff i kommersielle midler ligger mellom 0,1 - 90%.

Til applikasjon kan forbindelsene av formel I foreligge i de følgende opparbeidede former (hvorved vekt-% -angivelsen i parentes viser fordelaktige mengder av virksomt stoff):

Faste opparbeidede former: Støvningsmidler og strømidler (opp til 10%), granulater, omhyllingsgranulater, impregneringsgranulater og homogengranulater (1 - 80%),

Flytende opparbeidede former:

- a) i vann dispergerbare konsentrater av virksomt stoff:
Sprøytepulver (wetable powder) og pastaer (25-90% i handelspakningen, 0,01 - 15% i bruksferdig oppløsning), emulsjons- og oppløsningskonsentrater (10 - 50%, 0,01 - 15% i bruksferdig oppløsning),
- b) Oppløsninger (0,1 - 20%),

De virksomme stoffene av formel I ifølge foreliggende oppfinnelse kan eksempelvis formuleres som følger:

Stövemidler: For fremstilling av et a) 5%'ig og b) 2%'ig stövemiddel blir de følgende stoffer anvendt:

- a) 5 deler virksomt stoff
95 deler talkum,
- b) 2 deler virksomt stoff
1 del høydispers kiselsyre,
97 deler talkum.

De virksomme stoffer blir blandet med bærerstoffene og malt og kan forstøves for anvendelse i denne form.

Granulat: For fremstilling av et 5%'ig granulat blir de følgende stoffer anvendt:

- 5 deler virksomt stoff
- 0,25 deler epiklorhydrin
- 0,25 deler cetylpolglykoleter,
- 3,50 deler polyetylglykol
- 91 deler kaolin (partikkelstørrelse 0,3 - 0,8 mm).

Aktivsubstansen blir blandet med epiklorhydrin og oppløst med 6 deler aceton, heretter blir polyetylglykol og cetylpolglykoleter tilsatt. Den således erholdte oppløsning blir sprøytet på kaolin og deretter blir acetonet fordampet i vakuum. Et slikt mikrogranulat blir fordelaktig anvendt for bekjempelse av jordsopp.

Sprøytepulver: For fremstilling av et a) 70%'ig b) 40%'ig c) og d) 25%'ig e) 10%'ig sprøytepulver blir de følgende bestanddeler anvendt:

- a) 70 deler virksomt stoff
5 deler natriumdibutylnaftylsulfonat
3 deler naftalinsulfonsyre-fenolsulfonsyre-formaldehyd-kondensat 3:2:1
10 deler kaolin
12 deler champagne-kritt,

- b) 43 deler virksomt stoff
5 deler ligningsulfonsyre-natriumsalt
1 del dibutylnaftalinsulfonsyre-natriumsalt
54 deler kiselsyre
- c) 25 deler virksomt stoff
4,5 deler kalsium-ligninsulfonat
1,9 deler champagne-kritt/hydroksyetylcellulose-
blanding (1:1)
1,5 deler natrium-dibutyl-naftalinsulfonat
19,5 deler kiselsyre
19,5 deler champagne-kritt
28,1 deler kaolin
- d) 25 deler virksomt stoff
2,5 deler isooktylfenoksy-polyoksyetylen-etanol
1,7 deler champagne-kritt/hydroksyetylcellulose-
blanding (1:1)
8,3 deler natriumaluminiumsilikat
16,5 deler kiselgur
46 deler kaolin
- e) 10 deler virksomt stoff
3 deler blanding av natriumsalter av mettet fettalkohol-
sulfater
5 deler naftalinsulfonsyre/formaldehyd-kondensat
82 deler kaolin.

De virksomme stoffene blir grundig blandet med tilsetningsstoffene i egnede blandere og malt på de tilsvarende møller og valser. Man erholder sprøytepulver av fortreffelig nettbarehet og sveveegenskaper, som lar seg fortynne med vann til suspensjoner av enhver ønsket konsentrasjon og lar seg spesielt anvende for bladapplikasjon.

Emulgerbare konsentrater:

For fremstilling av et 25'ig emulgerbart konsentrat blir følgende stoffer anvendt:

- 25 deler virksomt stoff
2,5 deler epoksydert planteolje
10 deler av en alkylarylsulfonat/fettalkoholpoly-

glykoleter-blanding

5 deler dimetylformamid

57,5 " xylol.

Fra slike konsentrater kan emulsjoner av enhver ønsket konsentrasjon fremstilles ved fortykning med vann, som er spesielt egnet for bladapplikasjon.

EKSEMPEL 4

Virkning mot *Phytophthora infestans* på *Solanum lycopersicum* (= tomater).

Ia) Residual-preventiv virkning.

Solanum lycopersicum-planter av arten "Roter Gnom" blir infisert etter 3-ukers kultur etter besprøytning med en 0,05% aktivsubstansinnholdende suppe (fremstilt av substansen av det virksomme stoff opparbeidet til et sprøytepulver) og dennes tørking med en zoosporesuspensjon av *Phytophthora infestans*. De blir så i et klimakammer ved 18 - 20° og høy luftfuktighet, som blir laget ved hjelp av en kunstig sprøytetåke, i 6 dager. Etter denne tiden viser seg typiske bladflekker. Deres antall og størrelse er bedømmelsesnorm for de prøvede substanser.

Ib) Kurativ virkning.

Tomatplanter av arten "Roter Gnom" blir etter tre ukers kultur sprøytet med en zoosporesuspensjon av sopp inkubert i en kabin ved 18 - 20° og mett luftfuktighet. Avbrytelse av fuktingen etter 24 timer. Etter avtørking av plantene blir disse sprøytet med en suppe, som inneholder virkesubstanser som sprøytepulver i en konsentrasjon på 0,05%. Etter avtørking av sprøytebelegget blir plantene igjen oppstilt i fuktighetskabinen i 4 dager. Antall og størrelse på de typiske bladflekkene som opptrår etter denne tiden er bedømmelsesnorm for virksomheten til de prøvede substanser.

II) Preventiv-systemisk virkning.

Virkesubstanser formulert som en sprøytesubstans blir gitt i en konsentrasjon på 0,05% (med ref. til bunnvolumet) på jordoverflaten til 3 uker gamle pottede tomatplanter av arten

"Roter Gnom". Etter tre dagers ventetid blir undersiden av bladene til plantene sprøytet med zoosporesuspensjon av *Phytophthora infestans*. De blir deretter holdt i en sprøytekabin ved 18 - 20° og mettet luftfuktighet i 5 dager. Etter denne tiden dannes det typiske bladflekker, hvilke antall og størrelse tjener til vurdering av virksomheten til de prøvede substanser.

I disse tre forsøkene viser forbindelsene av formel I sterk bladfungicid virkning. Ved applikasjon av forbindelsene av undergruppen Ia blir det iaktatt et soppangrep på under 20% (gjennomsnittsverdier). Med forbindelsene 1,2,7,12,22,37,39,49,66,81,144,148,127,130,131,132,138,139,140,141,142 og andre blir soppangrepet hemmet så og si fullstendig.

EKSEMPEL 5

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

a) Residual-preventiv virkning.

I drivhus ble vinrankestiklinger av arten "Chasselas" kultivert. I lo-blad-stadiet ble 3 planter sprøytet med en virkesubstans formulert fra sprøypulverert lavet som en suppe (0,05% virksomt stoff). Etter tørking av sprøytebelegget, blir plantene infisert jevnt på bladundersiden med sporesuspensjonen av soppen. Plantene ble deretter holdt i 8 dager i et fuktighetskammer. Etter denne tiden viste seg tydelig sykdomssymptomer på kontrollplantene. Mengde og størrelse av infeksjonsstedene på de behandlede planter tjente som bedømmelsesnorm for virksomheten til de prøvede substanser.

b) Kurativ virkning.

Vinrankestiklinger av arten "Chasselas" ble kultivert i drivhus og i lo-blad-stadiet infisert med en sporesuspensjon av *Plasmopara viticola* på bladundersiden. Etter 24 timers opphold i fuktighetskabinen ble plantene sprøytet med en 0,05% ig virkestoffsuppe, som var fremstilt av et sprøypulver av det virksomme stoff. Deretter ble plantene holdt ytterligere 7 dager i fuktighetskabinen. Etter denne tid viste det seg sykdomssymptomer på kontrollplantene. Antall og størrelse på infeksjonsstedene

på de behandlede plantene tjente som bedømmelsesnorm for virksomheten av de prøvede substanser.

Forbindelsene av formel I viste sterke bladfungicide virkninger i høgge disse forsøkene. Med forbindelsene av undergruppen Ia (R' = metyl) ble soppangrepet over alt redusert til under 20%, delvis, som f.eks. ved forbindelsene 1, 2, 7, 10, 12, 13, 22, 37, 39, 40, 48, 49, 66, 81, 82, 150, 127, 128, 130, 131, 132, 136, 142, 143 og andre, optrådte nesten ikke noe belegg (0-5%).

EKSEMPEL 6

Virkning mot *Erysiphe graminis* på *Hordeum vulgare* (bygg)
Residual-protektiv virkning.

Ca 8 cm høye byggplanter ble sprøytet med en sprøytesuppe fremstilt fra sprøytepulver av det virksomme stoffet. Etter 48 timer ble de behandlede planter bestøvet med konidier av soppen. De infiserte byggplanter ble plassert i et drivhus ved ca. 22°C og soppangrepet vurdert etter 10 dager.

En del av forbindelsene av formel I, f.eks. forbindelsene nr. 33, 58, 69 og andre viste i dette forsøk en reduksjon av soppangrepet på < 20%.

EKSEMPEL 7

Virkning mot *Pythium debaryanum* på *Beta vulgaris* (sukkerroe).
a) virkning etter jordbunnapplikasjon.

Soppen ble kultivert på sterile havrekorn og tilsatt til en jord-sand-blanding. Den således infisert jord blir fylt i blomsterpotter og sådd med sukkerroefrø. Rett etter utsåingen ble forsøkspreparatene formulert som sprøytepulver som vandig suspensjon hellt over jorden (20 ppm virksomt stoff med ref. til jordvolumet). Pottene blir deretter satt i drivhus ved 20 - 24°C i 2 - 3 uker. Jorden ble holdt jevnt fuktig ved lett besprøytning med vann. Ved vurdering av forsøkene ble oppvokringen av sukkerroeplantene samt andelen av sunde og syke planter bestemt.

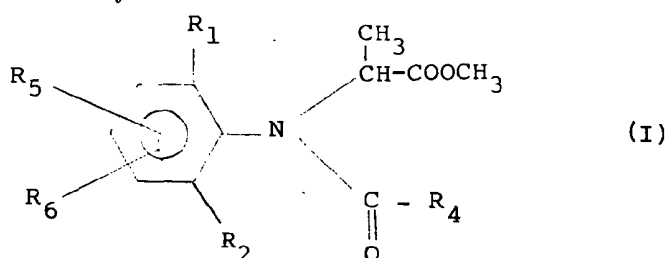
b) Virkning etter beiseapplikasjon.

Soppen ble kultivert på sterile havrekorn og tilsatt en jord-sand-blanding. Den således infiserte jorden blir fylt i blomsterpottes og sådd med sukkerroefrø, som er blitt beiset med forsøkspreparater formulert som beisepulver (1000 ppm virksomt stoff med ref. til såkornvekten). Pottene med såkorn blir oppstilt i drivhus ved 20-24°C i 2 - 3 uker. Jorden blir holdt jevnt fuktig ved lett besprøyting med vann. Ved vurderingen blir oppvokringen av sukkerroepantene samt andelen av sunde og syke planter bestemt.

Etter behandlingen med de virksomme stoffer ifølge formel I vokste, såvel under forsøksbetingelsene a) som b), mer enn 85% av sukkerroepantene opp og hadde et sunt utseende. Ved de ubehandlede kontroller vokse mindre enn 20% av plantene opp med tildels sykkelig utseende.

P a t e n t k r a v

N-acyl-anilineddiksyreestere for anvendelse som fungicider,
karakteriseret ved formel I



hvor

R_1 betyr C_1 - C_4 -alkyl,

R_2 betyr C_1 - C_3 -alkyl eller halogen,

R_5 betyr hydrogen, C_1 - C_3 -alkyl eller halogen

R_6 hydrogen eller metyl, hvorved det samlede antall C-atomer til substituentene R_1 , R_2 , R_5 og R_6 i fenylringen ikke overstiger tallet 6 og

R_4 betyr C_1 - C_6 -alkyl som eventuelt er substituert med en rhodanogruppe, C_2 - C_6 -alkenyl eller C_3 - C_7 -cykloalkyl.