



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 78100317.3


 Int. Cl.²: **C07C127/00, C07C157/02,**
A01N9/12, A01N9/20


 Anmeldetag: 06.07.78


 Priorität: 12.07.77 JP 82602/77


 Anmelder: **NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,**
No.8, 2-chome, Nihonbashi Muromachi, Chuo-Ku,
Tokyo (JP)


 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79
 Patentblatt 79/2

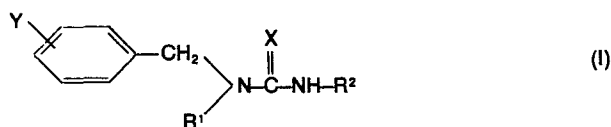

 Erfinder: **Yamada, Yasuo, 5-15-9, Nishihirayama Hino-**
shi, Tokyo (JP)
Saito, Junichi, 3-7-12, Osawa Mitaka-shi, Tokyo (JP)
Tamura, Tatsuo, 2800, Hane, Hamura-cho Nishitama-
gun, Tokyo (JP)
Kurahashi, Yoshio, 47-15, Oya-machi Hachioji-shi,
Tokyo (JP)


 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB LU NL


 Vertreter: **Gremm, Joachim, Dr., Bayer AG c/o**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk, D-5090 Leverkusen (DE)


Neue Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.


 Die Erfindung betrifft neue Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen der allgemeinen Formel



in welcher R¹, R², X und Y die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen werden erhalten, wenn man ein N-Benzyl-N-cycloalkylamin mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat umsetzt, oder wenn man ein N-Benzyl-N-cycloalkylcarbamoyl (oder -thiocarbamoyl)-halogenid der allgemeinen Formel mit einem Amin zur Reaktion bringt.

Die Verbindungen besitzen fungizide Wirkung.

EP 0 000 376 A1

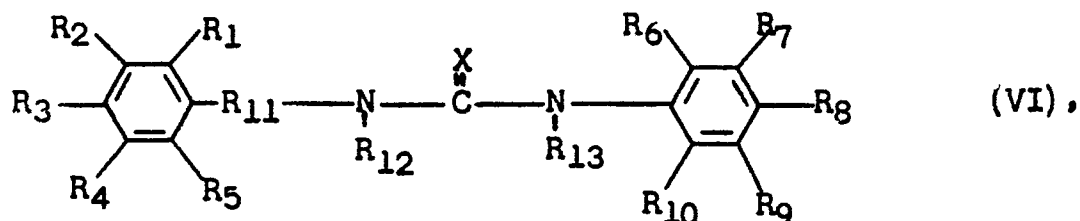
0000376

Neue Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
als Fungizide

Die Erfindung betrifft neue Harnstoff- und Thioharnstoff-
verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Fungizide.

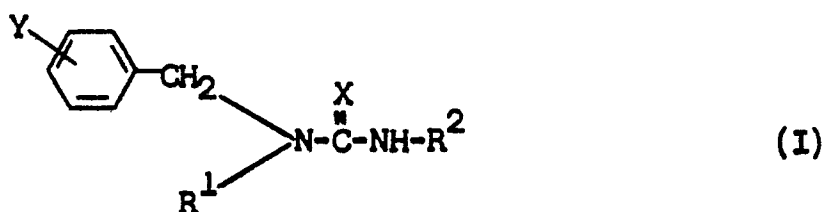
In der Japanischen Patentveröffentlichung Nr. 29252/1969

ist beschrieben, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



worin $R_1 - R_{10}$, die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder NO_2 bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Substituenten $R_1 - R_5$ und wenigstens zwei der Substituenten $R_6 - R_{10}$ nicht Wasserstoff bedeuten, R_{11} geradkettiges Alkyl bedeutet, R_{12} und R_{13} jeweils Wasserstoff oder Niederalkyl darstellen und X für Sauerstoff oder Schwefel steht, insektizide, akarizide, fungizide und herbizide Wirksamkeit besitzen.

Gemäß der Erfindung werden neue Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen der allgemeinen Formel



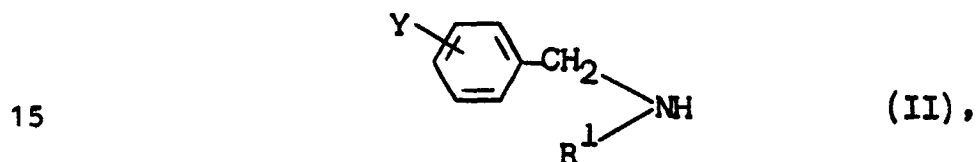
geschaffen, worin R^1 Cycloalkyl mit 5 - 8 C-Atomen im Ring bedeutet, das gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen substituiert ist, R^2 Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 - 8 C-Atomen im Ring oder Phenyl bedeutet, X für Sauerstoff oder Schwefel steht und Y Halogen, Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen, Cyan oder Nitro darstellt.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel (I) ausgezeichnete fungizide Wirkung besitzen.

Vorzugsweise bedeutet R^1 ein gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere Methyl, substituiertes Cycloalkyl mit 5 - 7 C-Atomen im Ring, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R^2 steht für Äthyl, n-Propyl, n-Butyl, sec. Butyl, Amyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Phenyl und Y bedeutet Chlor, Brom, Cyan, Nitro oder Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere Methyl. Besonders bevorzugt steht der Rest Y in 4-Stellung.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung von neuen Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) ein N-Benzyl-N-cycloalkylamin der allgemeinen Formel

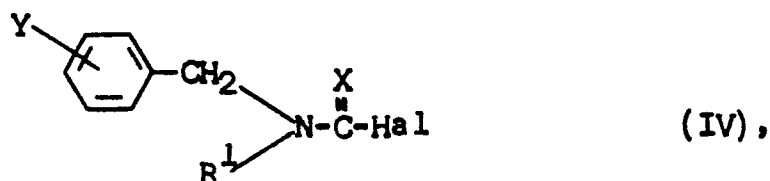


worin R^1 und Y die oben angeführte Bedeutung besitzen, mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der allgemeinen Formel



20 worin R^2 und X die oben angeführte Bedeutung besitzen, oder

b) ein N-Benzyl-N-cycloalkylcarbamoyl(oder -thiocarbamoyl)-halogenid der allgemeinen Formel



worin R^1 , X und Y die oben angeführte Bedeutung haben und Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bedeutet, mit einem Amin der allgemeinen Formel



5

umgesetzt wird, worin R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzt.

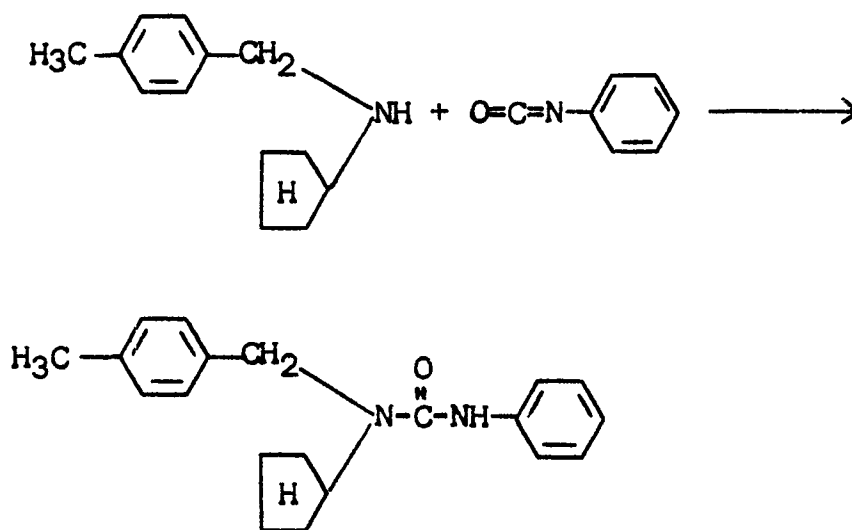
Beispiele für die als Ausgangsmaterialien gemäß Verfahrensvariante a) einzusetzenden N-Benzyl-N-cycloalkylamine der allgemeinen Formel (II) sind: N-4-Methylbenzyl-N-cyclopentylamin, N-4-Methylbenzyl-N-3-methylcyclopentylamin; N-4-Methylbenzyl-N-cyclohexylamin, N-4-Methylbenzyl-N-2-methylcyclohexylamin, N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentylamin, N-4-Chlorbenzyl-N-3-methylcyclopentylamin, N-4-Chlorbenzyl-N-cyclohexylamin, N-4-Chlorbenzyl-N-2-methylcyclohexylamin, N-4-Brombenzyl-N-cyclopentylamin, N-4-Brombenzyl-N-2-methylcyclohexylamin, N-4-Cyanbenzyl-N-cyclopentylamin und N-4-Nitrobenzyl-N-chlorpentylamin.

Beispiele für die ebenfalls als Ausgangsstoffe gemäß Verfahrensvariante a) geeigneten Isocyanate und Isothiocyanate der allgemeinen Formel (III) sind: Phenylisocyanat, Phenylisothiocyanat, Cyclopentylisocyanat, Cyclopentylisothiocyanat, Cyclohexylisocyanat, Cyclohexylisothiocyanat, Cycloheptylisocyanat, Cycloheptylisothiocyanat, Äthylisocyanat, Äthyl-

isothiocyanat, Propylisocyanat, Propylisothiocyanat, Butylisocyanat, Butylisothiocyanat, sec. Butylisocyanat, sec. Butylisothiocyanat, Amylisocyanat und Amylisothiocyanat.

Wenn als Ausgangsstoffe gemäß Verfahrensvariante a)

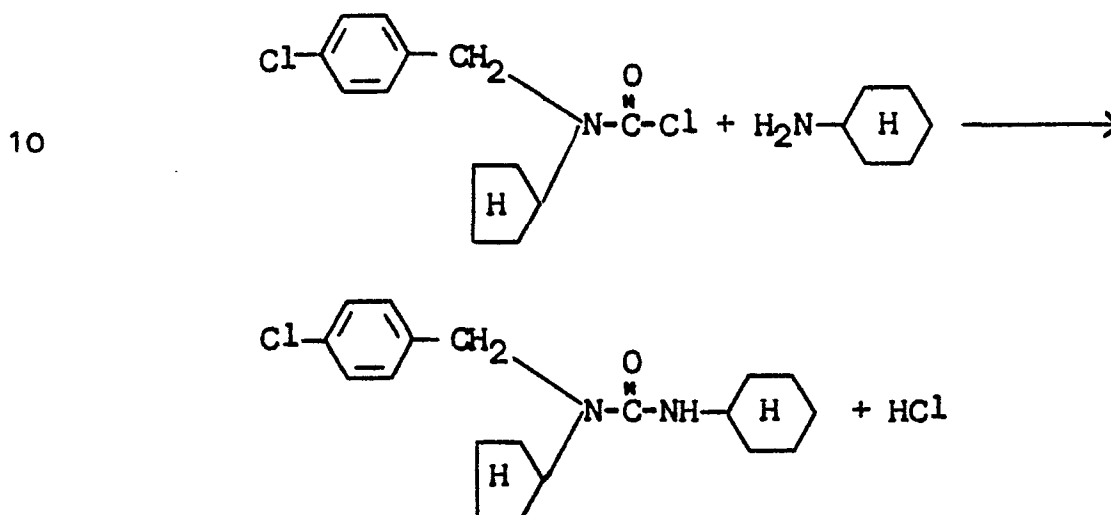
- 5 N-4-Methylbenzyl-N-cyclopentylamin und Phenylisocyanat eingesetzt werden, so kann die Reaktion durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



- 10 Beispiele für die gemäß Verfahrensvariante b) als Ausgangsstoffe einzusetzenden N-Benzyl-N-cycloalkylcarbamoyl- (und -thiocarbamoyl)-halogenide der allgemeinen Formel (IV) sind N-4-Methylbenzyl-N-cyclopentyl-, N-4-Methylbenzyl-N-3-methylcyclopentyl-, N-4-Methylbenzyl-N-cyclohexyl-, N-4-Methylbenzyl-N-2-methylcyclohexyl-, N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-, N-4-Chlorbenzyl-N-3-methylcyclopentyl-, N-4-Chlorbenzyl-N-cyclohexyl-, N-4-Chlorbenzyl-N-2-methylcyclohexyl-, N-4-Brombenzyl-N-cyclopentyl-, N-4-Brombenzyl-N-2-methylcyclohexyl-, N-4-Cyanbenzyl-N-cyclopentyl-, und N-4-Nitrobenzyl-N-cyclopentyl-carbamoyl- (oder -thiocarbamoyl)-chloride und die entsprechenden Bromide.
- 15
- 20

Beispiele für die Amine der allgemeinen Formel (V), die ebenfalls für den Einsatz als Ausgangsstoffe gemäß Verfahrensvariante b) geeignet sind, sind Anilin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cycloheptylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, sec. Butylamin und Amylamin.

Wenn gemäß Verfahrensvariante b) 4-N-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-carbamoylchlorid und Cyclohexylamin als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, kann die Reaktion durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante b) kann in Gegenwart eines Säurebindemittels vorgenommen werden. Zu diesem Zweck ist jeder beliebige, herkömmliche Säureakzeptor, wie z.B. Alkalihydroxid, Alkalikarbonat, Alkalibikarbonat, Alkali-alkoholat oder tertiäre organische Basen, wie z.B. Triäthylamin, Dimethylanilin oder Pyridin, geeignet.

Die Varianten a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungs- und/oder

Verdünnungsmittels durchgeführt. Beispiele für geeignete inerte Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel sind Wasser und inerte organische Lösungsmittel aus der Gruppe der aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls chloriert sein können, wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Trichloräthylen und Chlorbenzol, Äther, wie z.B. Diäthyläther, Methyläthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie z.B. Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril, Alkohole, wie z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol und Äthylenglykol, Ester, wie z.B. Äthylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie z.B. Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfone und Sulfoxide, wie z.B. Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon sowie organische Basen, wie z.B. Pyridin.

Die Varianten a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durchgeführt werden. Im allgemeinen wird das Verfahren innerhalb eines Temperaturbereichs von -20°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 100°C , durchgeführt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder verringertem Druck vorgenommen werden.

Die Verbindungen der Formel (I) besitzen ausgezeichnete fungizide Wirkung und wachstumshemmende Wirksamkeit gegenüber phytopathogenen Pilzen, sie können für die Bekämpfung und Ausrottung verschiedener, durch phytopathogene Pilze hervorgerufener Erkrankungen eingesetzt werden. Sie sind besonders wirksam gegen phytopathogene Pilze aus der Klasse der

Basidiomyceten, die z.B. Blattscheiden-Trockenfäule bei Reispflanzen verursachen. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegen parasitäre Pilze, welche den über dem Boden gelegenen Teil der Pflanzen befallen, gegen pathogene Pilze, 5 die die Pflanzen im Erdreich befallen und Tracheomycose verursachen, sowie von Samen und vom Erdreich getragene pathogene Pilze eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe werden vorteilhaft als land- und gartenwirtschaftliche Chemikalien bei der Bekämpfung 10 von Pilzerkrankungen an Pflanzen eingesetzt, da sie nur geringe Toxizität gegenüber Warmblütern und ausgezeichnete Verträglichkeit gegenüber höheren Pflanzen besitzen, d.h. daß sie bei Verwendung in üblichen Konzentrationen keine nachteilige Wirkung auf Kulturpflanzen ausüben.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können daher mit gutem Erfolg als Fungizide bei der Bekämpfung verschiedener, durch pathogene Pilze wie z.B. Archimycetes, Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Fungi Imperfecti verursachte Erkrankungen verwendet werden.

20 Besonders wirksam sind die Wirkstoffe gegenüber Pilzen, welche Trockenfäule bzw. Brand (*Pellicularia sasakii*) und Sämlingfäule (*Pellicularia filamentosa*) beides ernstzunehmende Erkrankungen von Reispflanzen verursachen. Außerdem sind die Wirkstoffe nützlich für die Bekämpfung folgender Krankheiten 25 bei Kulturpflanzen: sklerotische Trockenfäule (*Corticium centrifugum*), Meltau (*Pyricularia oryzae*), bakterielle Trockenfäule (*Xanthomonas oryzae*) an den Blättern der Reispflanzen, bakterielle Weichfäule bei Chinakohl (*Erwinia aroideas*), Zitrus-Krebs (Rost) (*Xanthomonas citri*), Grindfäule (*Helminthosporium*) (*Cochliobolus miyabeanus*) bei Reispflanzen, Bananen- 30

blätter befallende Grind-Fäule (*Mycosphaerella musicola*),
Erdbeeren befallender Grau-Schimmel-Pilz (*Botrytis cinerea*),
Meltau an Weinstöcken (*Plasmopara viticola*), Anthraknose
(Schwarzer Brenner) (*Glomella cingulata*), bei Wein , Apfel-
5 und Birnbäumen, Gemüsepflanzen befallende sklerotische Fäule
(*Sclerotinia sclerotiorum*), Anthraknose bei Melonen
(*Colletotrichum lagenarium*), Melanose (*Diaporthe citri*) bei
Zitrusbäumen, Pulvermeltau bei Apfelbäumen (*Podosphaera*
leucotricha), Pulvermeltau an Gurken (*Sphaerotheca fuliginea*),
10 Korkflecken auf Äpfeln durch *Alternaria mali*, Frühfäule der
Kartoffelpflanzen durch *Alternaria solani*, Schwarzfäule an
Birnen durch *Alternaria kikuchiana*, Apfelschorf (*Venturia*
inaequalis) und Birnenschorf (*Venturia pirina*).

Aufgrund der vorstehend erwähnten, ausgezeichneten fungi-
15 ziden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe
mit gutem Erfolg bei der Bekämpfung von durch phytopathogene
Pilze verursachten Erkrankungen eingesetzt werden, die bisher
mit Fungiziden bekämpft wurden, welche Schwermetalle, Arsen
oder Quecksilber enthalten und für Mensch und Tier schädlich
20 sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen
Formulierungen wie Lösungen, Emulsionen, benetzbare Pulver,
Suspensionen, Pulver, Stäube, Schäume, Pasten, lösliche Pulver,
Granulate, Aerosole, konzentrierte Suspensionen und Emulsionen,
25 Samen-Behandlungspulver, natürliche und synthetische, mit dem
Wirkstoff imprägnierte Materialien, sehr feine Kapseln in
polymeren Substanzen und Beschichtungskompositionen für den
Einsatz auf Samen und Formulierungen für den Einsatz mittels
Räucherausrüstungen wie z.B. Verräucherungspatronen, -kanister
30 und -schlangen, sowie in Ultra-Low-Volume-(ULV)-Kaltnebel
und Warmnebel-Formulierungen übergeführt werden.

Die Formulierungen können nach bekannten Verfahren wie z.B. durch Vermischen des Wirkstoffs mit Streckmitteln, d.h. flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungs- oder Trägermitteln, gegebenenfalls unter Verwendung
5 von oberflächenaktiven Mitteln, d.h. Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumbildnern hergestellt werden. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel als Hilfsstoffe eingesetzt werden.

Als Beispiele für flüssige Verdünnungs- oder Trägermittel,
10 insbesondere Lösungsmittel, sind vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Cyclohexan, oder Paraffine, wie z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie z.B. Butanol oder Glykol und deren Äther und Ester, Ketone, wie z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, oder stark polare
15 Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie Wasser zu nennen.
20

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermitteln sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normalen Temperaturen und formalen Drucken gasförmig sind, wie z.B. Aerosoltreibmittel, z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, und
25 Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid.

Als feste Trägermittel sind vermahlene, natürliche Mineralien, wie z.B. Kaoline, Tone, Talk, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Kieselgur und vermahlene synthetische Mineralien, wie z.B. hochdisperse Kieselsäure,
30 Aluminiumoxid und Silikate, geeignet. Als feste Trägermittel

für Granulate können zerkleinerte und fraktionierte natürliche Gesteine, wie z.B. Kalzit, Marmor, Bimsstein, Sepiolit und Dolomit, sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulate aus organischen Materialien wie z.B. Sägespänen bzw. Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln, verwendet werden.

Beispiele für geeignete Emulgatoren und/oder Schaumbildner sind nichtionische und anionische Emulgatoren, wie z.B. Polyoxyäthylenfettsäureester, Polyoxyäthylenfettalkoholäther, wie z.B. Alkylarylpolyglykoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albuminhydrolyseprodukte. Als geeignete Dispergiermittel sind Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose zu nennen.

In den Formulierungen können Kleber wie Carboxymethylzellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulaten oder Latices, wie z.B. Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, eingesetzt werden.

Es können Färbemittel, wie z.B. anorganische Pigmente, wie z.B. Eisenoxid, Titanoxid und Preußischblau und organische Farbstoffe, wie z.B. Alizarinfarbstoffe, Azofarbstoffe oder Metallphthalcyaninfarbstoffe und Spuren-Nährstoffe, wie z.B. die Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen vermischt mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematoziden, Herbiziden, Abschreckungsmitteln für Vögel, Wachstumsregulatoren, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln eingesetzt werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 - 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 90 Gew.-%, an Wirkstoff.

Die Wirkstoffe können so, wie sie sind, oder in Form von aus den Formulierungen durch weitere Verdünnung hergestellten gebrauchsfertigen Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulvern, Pasten und Granulaten eingesetzt werden. Auch ihre Anwendung kann auf übliche Weise z.B. durch Bewässern, Versprühen, Zerstäuben, Bestäuben, Verstreuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen und Naßbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren erfolgen.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den Gebrauchs-Formen können innerhalb eines weiten Bereiches variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,0001 und 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 10 Gew.-%.

Im allgemeinen werden 0,03 - 10 kg, vorzugsweise 0,3 - 6 kg, Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung schafft auch eine fungizide Komposition, die als Wirkstoff eine erfindungsgemäße Verbindung (I) vermischt mit einem festen oder verflüssigten, gasförmigen Verdünnungs- oder Trägermittel oder vermischt mit einem flüssigen, ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden Verdünnungs- oder Trägermittel enthält.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, welches darin besteht, daß auf die Pilze oder deren Lebensraum eine erfindungsgemäße Verbindung allein oder in Form einer Komposition, die als Wirkstoff eine erfindungsgemäße Verbindung vermischt mit einem Verdünnungs- oder Trägermittel enthält, aufgebracht wird.

Die Erfindung betrifft ferner Acker- und Gartenbau-
Produkte, die vor Pilzbefall dadurch geschützt sind, daß sie
in Gebieten gezogen werden, auf welche unmittelbar vor und/oder
während des Wachstums der Pflanzen eine erfindungsgemäße Ver-
5 bindung allein oder vermischt mit einem Verdünnungs- oder
Trägemittel aufgebracht worden ist.

Die üblichen Verfahren zur Erzielung von Ernten an Acker-
und Gartenbau-Produkten können durch die vorliegende Erfindung
verbessert werden.

- 10 Die Erfindung wird an Hand der nachstehenden Beispiele
näher erläutert. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden
jeweils mit der Zahl des entsprechenden Herstellungsbeispiels
bezeichnet. Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel (i) (Benetzbares Pulver)

- 15 50 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1, 45 Gew.-Teile eines
Gemisches (1 : 5) aus Kieselgur und Kaolin und 5 Teile eines
Emulgators (Polyoxyäthylenalkylphenyläther) werden pulverisiert
und zu einem benetzbaren Pulver vermischt, das vor dem Auf-
sprühen mit Wasser auf eine Konzentration von 0,05 % verdünnt
20 wird.

Beispiel (ii) (Emulgierbares Konzentrat)

- 30 Teile der Verbindung Nr. 3, 30 Teile Xylol, 30 Teile Methyl-
naphthalin und 10 Teile eines Polyoxyäthylenalkylphenyläthers
werden unter Rühren in ein emulgierbares Konzentrat übergeführt,
25 das vor dem Versprühen mit Wasser auf eine Konzentration von
0,05 % verdünnt wird.

Beispiel (iii) (Staub)

2 Teile der Verbindung Nr. 21 und 98 Teile eines Gemisches

(1 : 3) aus Talk und Ton werden pulverisiert und zu einem Staub vermischt, der verstäubt wird.

Beispiel (iv) (Staub)

1,5 Teile der Verbindung Nr. 23, 0,5 Teile Isopropylhydrogen-
5 phosphat und 98 Teile eines Gemisches (1 : 3) aus Talk und Ton
werden pulverisiert und zu einem Staub vermischt.

Beispiel (v) (Granulat)

10 10 Teile der Verbindung Nr. 27, 10 Teile Bentonit, 78 Teile
eines Gemisches (1 : 3) aus Talk und Ton und 2 Teile Lignin-
sulfonat werden vermischt und mit 25 Teilen Wasser versetzt.
Das gründlich vermengte Gemisch wird mittels Extrusionsgranulator
zu einem Granulat mit einer Teilchengröße von 350-700 μm (20-40 mesh)
verarbeitet, das bei 40 - 50°C getrocknet wird.

Beispiel (vi) (Granulat)

15 95 Teile Tonpulver mit einer Korngrößenverteilung von 0,2 bis
2 mm werden in einen Rotationsmischer eingebracht. Während
der Rotation werden die Teilchen gleichmäßig mit einer Lösung
von 5 Teilen der Verbindung Nr. 29 in einem organischen
Lösungsmittel besprüht. Durch Trocknen bei 40 - 50°C wird die
20 Mischung in ein Granulat übergeführt.

Beispiel (vii) (Öliges Präparat)

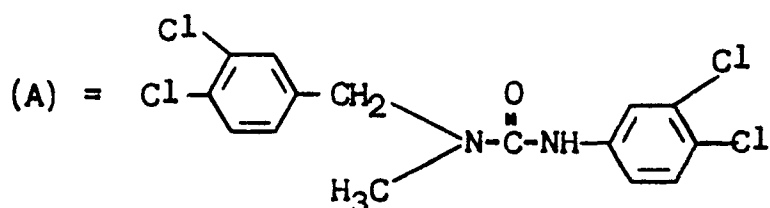
0,5 Teile der Verbindung Nr. 30, 20 Teile einer hochsiedenden
aromatischen Verbindung und 79,5 Teile Kerosin werden unter
Rühren zu einem öligen Präparat vermischt.

25 Die fungizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen ist aus dem nachstehenden Biotestbeispiel ersichtlich.

In diesem Beispiel werden die erfindungsgemäßen Verbin-

dungen jeweils mit der (in Klammern angeführten) Zahl des entsprechenden Herstellungsbeispiels bezeichnet, das später in der Beschreibung folgt.

Die bekannten Vergleichsverbindungen werden wie folgt
5 definiert:



(in der japanischen Patentveröffentlichung
Nr. 29252/1969 beschrieben)

- (B) = ein Polyoxinkomplex (handelsüblich)
10 (C) = Bis-(dimethylthiocarbamoylthio)-methyl-arsin

Beispiel A

Test auf Wirksamkeit gegen *Pellicularia sasakii* (Blattscheiden-trockenfäule), Topftest.

Zubereitung der fungiziden Komposition:

- 15 Wirkstoff: 50 Gew.-Teile
Trägemittel: 45 Gew.-Teile eines Gemisches (1 : 5) aus
Kieselgur und Kaolin
Emulgator: 5 Gew.-Teile Polyoxyäthylenalkylphenyläther

- Die vorstehend angeführten Mengen Wirkstoff, Trägemittel und
20 Emulgator wurden zu einem benetzbaren Pulver vermahlen, welches
mit Wasser auf die vorgeschriebene Konzentration verdünnt
wurde.

Testverfahren:

Reispflanzen (Varietät: Kinmaze) wurden in Wagnertöpfen (0,0002 a) unter Überschwemmungsbedingungen gezogen. Wenn die Reispflanze das frühe Ährenstadium erreicht hatte, wurde ein flüssiges Präparat, das wie oben beschrieben hergestellt worden war und einen Wirkstoff in vorgeschriebener Konzentration enthielt, in Mengen von 100 ml/pro 3 Töpfe auf diese aufgebracht.

Einen Tag nach dem Aufbringen des Wirkstoffs wurden die unteren Teile der Pflanzen mit dem Fungus *Pellicularia sasakii* (der 10 Tage lang auf einem Gerstennährboden gezogen worden war, um Sklerotien zu bilden), beimpft. Die Pflanzen wurden in einem Gewächshaus bei 28 - 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 95 % gehalten. Dann wurde der Befallsgrad bewertet und die Phytotoxizität des Wirkstoffs bestimmt. Bei der Bewertung wurde die Ausdehnung der befallenen Teile vom Beimpfungspunkt (am unteren Teil der Pflanzen) aus bestimmt und wie folgt berechnet:

$$\text{Befallsgrad: } \frac{3n_3 + 2n_2 + n_1 + n_0}{3 N} \times 100$$

worin

- N die Gesamtzahl der untersuchten Pflanzenstengel,
- n_0 die Zahl der nicht befallenen Stengel,
- n_1 die Zahl der Stengel, an welchen sich der Befall vom unteren Teil der Pflanze bis zum ersten Blattscheidenabschnitt erstreckt,
- n_2 die Zahl der Stengel, an welchen sich der Befall vom unteren Teil der Pflanze bis zum zweiten Blattscheidenabschnitt erstreckt und
- n_3 die Anzahl der Stengel bedeutet, an welchem sich der Befall vom unteren Teil der Pflanze bis zum dritten

Blattscheidenabschnitt erstreckt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle A ersichtlich. Das Symbol
"-“ in der letzten Spalte bedeutet, daß keine Phytotoxizität
beobachtet wurde.

Tabelle A

Ergebnisse des Tests auf Wirksamkeit gegen *Pellicularia sasakii*

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in %	Befallsgrad	Phytotoxi- zität
(1)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(2)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(3)	0,0125	5,3	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(4)	0,05	11,5	-
	0,1	2,3	-
(5)	0,0125	7,3	-
	0,025	0,5	-
	0,05	0	-
(6)	0,025	9,8	-
	0,05	0	-
(7)	0,025	5,2	-
	0,05	0	-
(8)	0,05	20,0	-
	0,1	10,4	-

Tabelle A

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in %	Befallsgrad	Phytotoxizität
(9)	0,05	18,5	-
	0,1	9,8	-
(10)	0,05	13,3	-
	0,1	5,7	-
(11)	0,05	7,3	-
	0,1	0	-
(12)	0,0125	11,2	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(13)	0,0125	9,4	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(14)	0,025	9,0	-
	0,05	3,5	-
(15)	0,05	12,3	-
	0,1	7,7	-
(16)	0,05	10,9	-
	0,1	4,3	-
(17)	0,0125	3,5	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(18)	0,025	7,3	-
	0,05	0,5	-
(19)	0,0125	9,5	-
	0,025	0,5	-
	0,05	0	-
(20)	0,025	7,8	-
	0,05	0,7	-
(21)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-

Tabelle A

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in %	Befallsgrad	Phytotoxizität
(22)	0,0125	4,3	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(23)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(24)	0,05	15,5	-
	0,1	7,5	-
(25)	0,05	18,9	-
	0,1	10,0	-
(27)	0,025	10,3	-
	0,05	4,1	-
(28)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(29)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(30)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(31)	0,0125	3,7	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(32)	0,0125	5,3	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(33)	0,0125	5,3	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-

Tabelle A

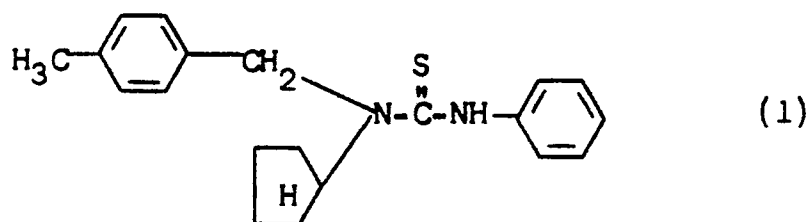
Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in %	Befallsgrad	Phytotoxizität
(34)	0,0125	4,7	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(35)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(36)	0,025	8,7	-
	0,05	0	-
(37)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(38)	0,025	10,3	-
	0,05	0,5	-
(39)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(40)	0,025	12,5	-
	0,05	1,0	-
(41)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(42)	0,025	3,7	-
	0,05	0	-
(43)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(44)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(45)	0,025	14,7	-
	0,05	9,4	-

Tabelle A

Wirkstoff	Wirkstoff- konzentration in %	Befallsgrad	Phytotoxizität
(46)	0,0125	3,6	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(47)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(48)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(49)	0,05	7,3	-
	0,1	0	-
(50)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(51)	0,0125	0	-
	0,025	0	-
	0,05	0	-
(A)	0,05	73,5	-
	0,1	53,0	-
(B)	0,0045	25,7	-
(C)	0,008	2,3	±
Kontrolle	-	75,4	-

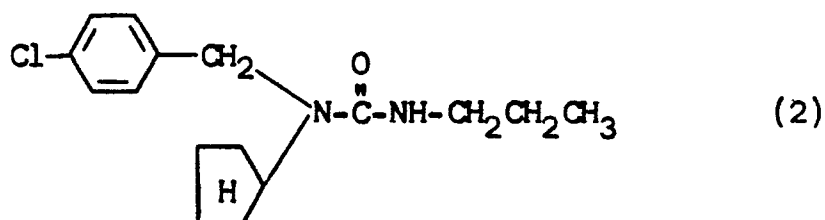
Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird an Hand der nachstehenden Herstellungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1



Unter Kühlung und Rühren wurde eine Lösung von 14 g Phenyl-
isothiocyanat in 50 ml Hexan zu 19 g N-4-Methylbenzyl-N-
5 cyclopentylamin in 400 ml Hexan zugetropft. Nach beendeter
Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich
erhöht, die Lösung wurde bei 40°C etwa 5 Stunden lang gerührt.
Das Gemisch wurde sodann gekühlt und filtriert. Umkristalli-
sieren aus einem Gemisch von Hexan und Äthylalkohol ergab
10 30 g N-4-Methylbenzyl-N-cyclopentyl-N'-phenylthioharnstoff
mit einem Schmelzpunkt von 109 - 111°C.

Beispiel 2

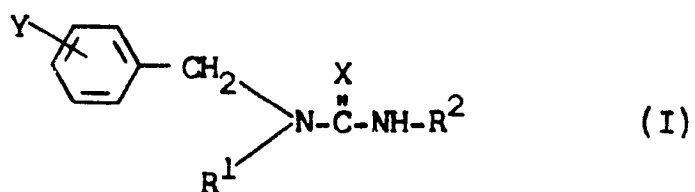


Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wurden
15 31 g N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentylamin mit 13 g Propyliso-
cyanat umgesetzt und es wurden 32 g N-4-Chlorbenzyl-N-cyclo-
pentyl-N'-propylharnstoff mit einem Schmelzpunkt von
103 - 105°C erhalten.

Andere gemäß den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen
20 Methoden hergestellte, erfindungsgemäße Verbindungen sind

in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1



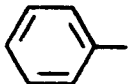
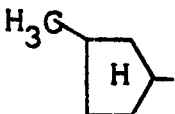
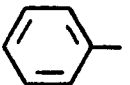
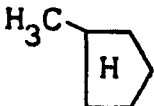
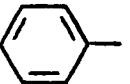
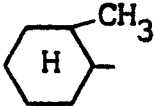
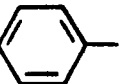
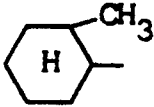
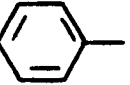
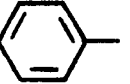
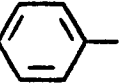
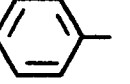
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungsindex oder Schmelz- punkt in °C
3			O	4-CH ₃	125 - 127
4			O	4-CH ₃	124 - 125
5			S	4-CH ₃	55 - 63
6			O	4-CH ₃	138 - 139
7			S	4-CH ₃	141 - 146
8			O	4-CH ₃	159 - 160
9			S	4-CN	85 - 90
10			O	4-NO ₂	168 - 171

Tabelle 1

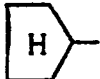
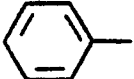
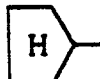
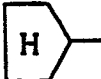
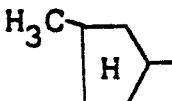
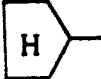
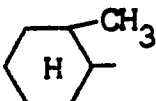
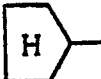
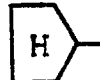
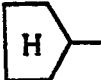
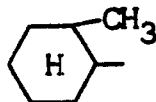
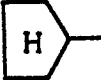
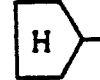
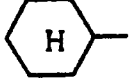
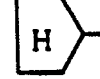
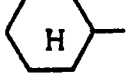
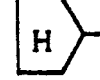
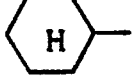
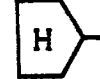
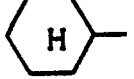
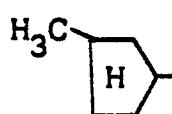
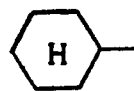
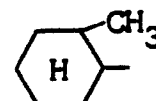
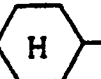
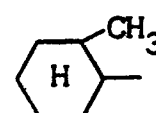
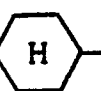
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungsindex oder Schmelz- punkt in °C
11			S	4-NO ₂	124 - 129
12			O	4-Cl	91 - 92
13			O	4-Cl	63 - 73
14			O	4-Cl	131 - 133
15			O	4-Br	95 - 96
16			O	4-Br	127 - 128
17			O	4-Cl	99 - 101
18			S	4-Cl	115 - 120
19			O	4-Br	107 - 108
20			S	4-Br	123 - 124
21			O	4-Cl	86 - 88
22			C	4-Cl	147 - 148
23			S	4-Cl	135 - 136

Tabelle 1

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungsindex oder Schmelzpunkt in °C
24			O	4-Br	140 - 141
25			S	4-Br	131 - 133
26			O	4-Cl	81 - 82
27			O	4-Cl	128 - 131
28			O	4-Cl	85 - 86
29			O	4-Br	96 - 97
30			O	4-CH3	47 - 54
31			O	4-Cl	69 - 72
32			O	4-Br	114 - 115
33			O	4-Cl	88 - 91
34			O	4-Cl	88 - 89
35			O	4-Cl	95 - 98
36			O	4-CH3	77 - 79

Tabelle 1

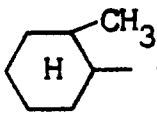
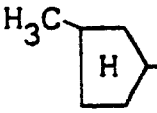
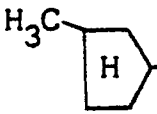
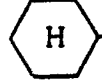
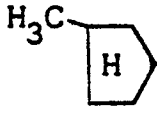
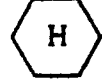
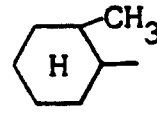
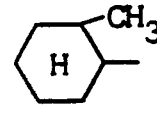
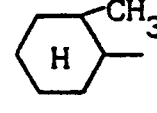
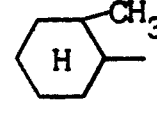
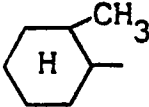
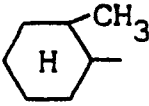
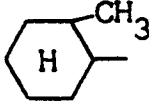
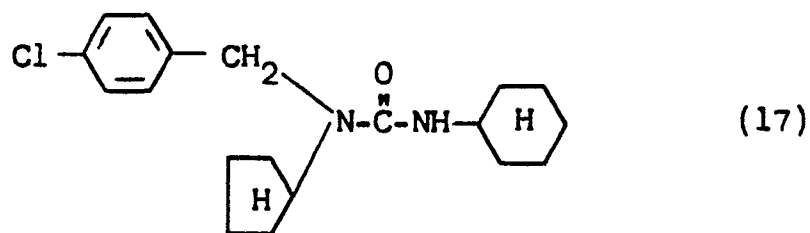
Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungsindex oder Schmelzpunkt in °C
37		C ₂ H ₅	0	4-CH ₃	62 - 64
38		C ₃ H ₇ -n	0	4-Cl	82 - 84
39		C ₃ H ₇ -n	0	4-CH ₃	n _D ²⁰ = 1,5255
40		C ₃ H ₇ -n	0	4-CH ₃	75 - 76
41		C ₄ H ₉ -n	0	4-Br	65 - 67
42		C ₄ H ₉ -n	0	4-Cl	53 - 58
43		C ₄ H ₉ -n	0	4-Cl	88 - 89
44		C ₄ H ₉ -n	0	4-Cl	99 - 101
45		C ₄ H ₉ -n	0	4-CH ₃	40 - 53
46		C ₄ H ₉ -sec	0	4-Cl	99 - 103
47		C ₄ H ₉ -sec	0	4-Cl	120 - 125
48		C ₄ H ₉ -sec	0	4-Br	130 - 133

Tabelle 1

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Brechungsindex oder Schmelzpunkt i
49		C ₅ H ₁₁ -n	O	4-Cl	119 - 120
50		C ₄ H ₉ -n	S	4-Cl	143 - 145
51		C ₄ H ₉ -n	S	4-CH ₃	101 - 103

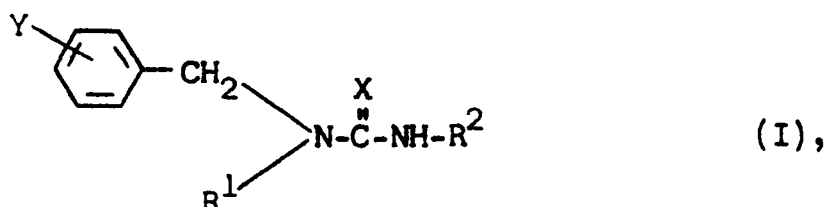
Beispiel 17 (Alternativverfahren)

Eine Lösung aus 27 g N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-carbamoylchlorid in 100 ml Toluol wurde zu 20 g Cyclohexylamin in 5 400 ml Toluol unter Kühlung und Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches allmählich erhöht und das Gemisch bei 70 - 80°C etwa 10 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Cyclohexylaminhydrochlorid abfiltriert. Die Toluolschicht wurde mit Wasser, 1 %igem, wässrigem Natriumcarbonat, 1 %iger Salzsäure und Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus einem Gemisch von Hexan

und Äthylalkohol umkristallisiert, und es wurden 25 g
N-4-Chlorbenzyl-N-cyclopentyl-N'-cyclohexylharnstoff mit
einem Schmelzpunkt von 99 - 101°C erhalten.

P a t e n t a n s p r ü c h e:

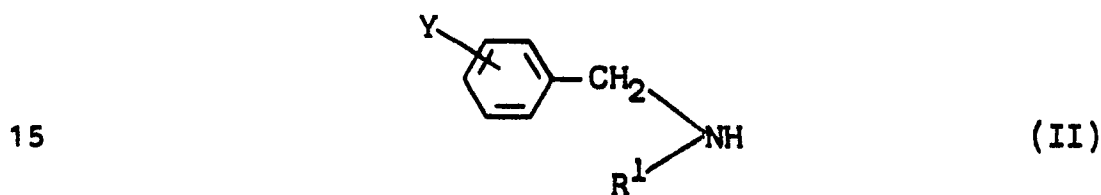
1. Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen der allgemeinen Formel



5 worin R^1 Cycloalkyl mit 5 - 8 C-Atomen im Ring bedeutet, das gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen substituiert ist, R^2 Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 - 8 C-Atomen im Ring oder Phenyl bedeutet, X für Sauerstoff oder Schwefel steht und Y Halogen, Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen, Cyan
10 oder Nitro darstellt.

2. Verfahren zur Herstellung von neuen Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein N-Benzyl-N-cycloalkylamin der allgemeinen Formel



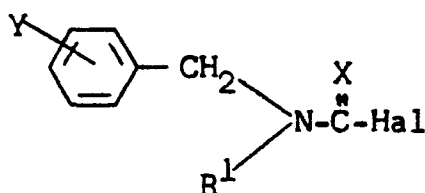
worin R^1 und Y die im Anspruch 1 angeführte Bedeutung besitzen, mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der allgemeinen Formel



(III),

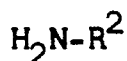
worin R^2 und X die im Anspruch 1 angeführte Bedeutung besitzen, oder

- b) ein N-Benzyl-N-cycloalkylcarbamoyl(oder -thiocarbamoyl)-
5 halogenid der allgemeinen Formel



(IV),

worin R^1 , X und Y die im Anspruch 1 angeführte Bedeutung haben und Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bedeutet, mit einem Amin der allgemeinen Formel



(V).

10

umgesetzt wird, worin R^2 die im Anspruch 1 angeführte Bedeutung besitzt.

3. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen gemäß Anspruch 1.

- 15 4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

- 20 5. Verwendung von Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.

6. Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Harnstoff- und Thioharnstoffverbindungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0317
0000376

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>NL - A - 77 08088</u> (NIHON TOKUSHU..) * Ansprüche *	1-6	C 07 C 127/00 C 07 C 157/02 A 01 N 9/12 A 01 N 9/20
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 127/00 C 07 C 157/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-09-1978	GAUTIER	