

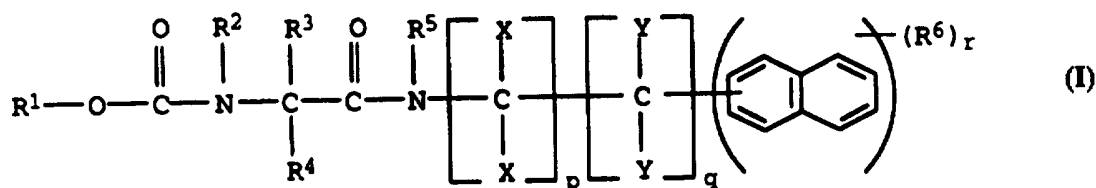


WO 9607638A1

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:<br/><b>C07C 271/22, A01N 47/10</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p><b>A1</b></p> | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/07638</b></p> <p>(43) Internationales<br/>Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)</p>                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03303</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. August 1995 (19.08.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>P 44 31 467.1 3. September 1994 (03.09.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WETTERICH, Frank [DE/DE]; Am Steinern Kreuz 16, D-64297 Darmstadt (DE). WAGNER, Oliver [DE/DE]; Siemensstrasse 1, D-66450 Bexbach (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> |                  | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht<br/>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p> |

(54) Title: CARBAMOYL CARBOXYLIC ACID AMIDES

(54) Bezeichnung: CARBAMOYL CARBONSÄUREAMIDE



(57) Abstract

Carbamoyl carboxylic acid amides of general formula (I) and salts thereof are disclosed. In said formula (I), R<sup>1</sup> represents optionally substituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl or an optionally substituted non-aromatic carbo- or heterocycle; R<sup>2</sup> represents H or optionally substituted alkyl or cycloalkyl; R<sup>3</sup> represents optionally halogenated alkyl, cycloalkyl or phenylalkyl; R<sup>4</sup> represents H or one of the groups R<sup>3</sup>; or R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, together with the C atom to which they are attached, represent an optionally substituted carbo- or heterocycle; R<sup>5</sup> independently of the latter represents one of the groups R<sup>2</sup>; X represents independently of one another hydrogen or optionally substituted alkyl and/or alkenyl; Y represents independently of each other and of the latter one of the groups X; p and q independently of one another are 0, 1 or 2; R<sup>6</sup> represents halogen, cyano, nitro, or optionally substituted alkyl, alkoxy, alkylthio, or an optionally substituted phenyl group bound by oxygen or sulphur; r is 0, 1, 2 or 3. Also disclosed are agents containing these compounds, processes for producing them and the use of formula (I) compounds and of said agents.

#### (57) Zusammenfassung

Carbamoylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel (I), sowie deren Salze ( $R^1$  ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder einen gegebenenfalls substituierten nichtaromatischen Carbo- oder Heterocyclus;  $R^2$  H oder ggf. halogeniertes Alkyl oder Cycloalkyl;  $R^3$  ggf. substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Phenylalkyl;  $R^4$  H oder einen der Reste  $R^3$  oder  $R^3$  und  $R^4$ , gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen ggf. substituierten Carbo- oder Heterocyclus;  $R^5$  unabhängig von diesen einen der Reste  $R^2$ ; X unabhängig voneinander Wasserstoff, ggf. substituiertes Alkyl und/oder Alkenyl; Y unabhängig voneinander und von diesen einen der Reste X; p,q unabhängig voneinander 0, 1, 2;  $R^6$  Halogen, Cyano, Nitro oder ggf. substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder eine über Sauerstoff oder Schwefel gebundene ggf. substituierte Phenylgruppe; r 0, 1, 2, 3), sowie sie enthaltende Mittel, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung der Verbindungen (I) und der Mittel.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

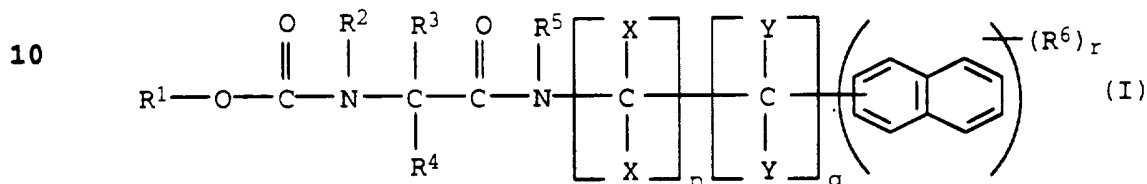
|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

## Carbamoylcarbonsäureamide

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Carbamoylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel I



15 sowie deren Salze, in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- R<sup>1</sup>: C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine
- 20 bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen und aromatischen Ringe dieser Gruppen einen bis drei der folgenden
- 25 Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl,
- 30 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- 35 Aryl, Aryloxy und Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, wobei die aromatischen Ringe dieser Gruppen ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- 40 Aryl und Aryloxy,

einen nicht-aromatischen 4- bis 8-gliedrigen Ring, welcher als Ringglieder neben Kohlenstoff noch eines oder zwei der Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten

45 kann, wobei die Kohlenstoffatome im Ring eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,

## 2

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy und wobei das zweite und jedes weitere Stickstoffatom als Heteroatom im Ring Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe trägt;

- 5
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, welche partiell oder vollständig halogeniert sein können;
- 10 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, wobei dieser Rest eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, wobei die Ringe dieser Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy;
- 15
- R<sup>4</sup> Wasserstoff oder einen der Reste R<sup>3</sup> oder
- 20 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring, welcher als Ringglieder neben Kohlenstoff noch ein oder zwei der Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei die Kohlenstoffatome im Ring eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy und wobei Stickstoff als Heteroatom Wasserstoff oder eine
- 25 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe trägt;
- 30 R<sup>5</sup> unabhängig von diesen einen der Reste R<sup>2</sup>;
- X unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und/oder
- 35 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy;
- 40 Y unabhängig voneinander und von diesen einen der Reste X;
- p,q unabhängig voneinander 0, 1, 2;
- 45 R<sup>6</sup> Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio oder eine über Sauer-

## 3

stoff oder Schwefel gebundene Phenylgruppe, welche unsubstituiert ist oder einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wobei R<sup>6</sup> für r > 1 für verschiedene der genannten Reste stehen kann;

5

r 0, 1, 2, 3.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I. Die Erfindung betrifft weiterhin Mittel, welche  
10 die Verbindungen I oder ihre Salze enthalten, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I, ihrer Salze oder der Mittel hierzu.

15 Verbindungen vom Typ I mit fungizider Wirkung sind bereits aus folgenden Druckschriften bekannt: vor allem EP-A 554 729 und DE-A 43 21 897, daneben EP-A 398 072, EP-A 425 925, EP-A 472 996, EP-A 477 639, EP-A 485 794, EP-A 493 683, EP-A 496 239, EP-A 550 788 und EP-A 587 110). Die bekannten Verbindungen befriedigen je-  
20 doch hinsichtlich ihrer fungiziden Wirkung noch nicht.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher neue Carbamoylcarbonsäureamide mit verbesserter Wirkung gegen Schadpilze als Aufgabe zugrunde.

25

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I, ihre Salze, sowie sie enthaltende Mittel gefunden.

Ferner wurden Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und  
30 der sie enthaltenden Mittel gefunden und des weiteren ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I ihrer Salze oder der Mittel hierzu.

Der Gegenstand der zur vorliegenden Erfindung gehörigen deutschen  
35 Patentanmeldung P 44 31 467.1 ist hiermit einbezogen.

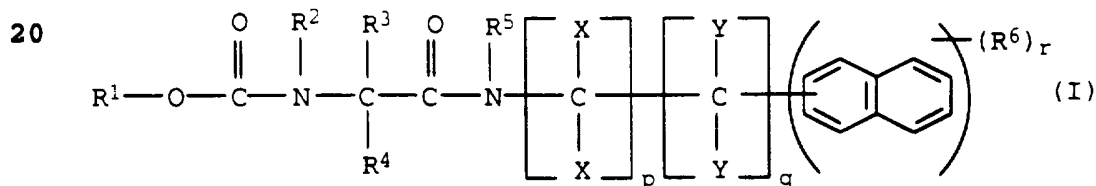
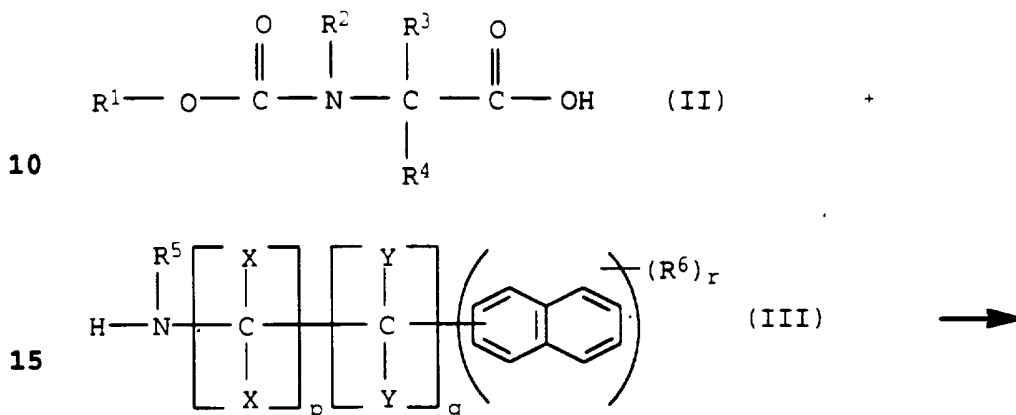
Die Verbindungen I können in an sich bekannter Weise ausgehend von den entsprechenden Carbamoylcarbonsäuren II hergestellt werden. Bevorzugt erhält man die Verbindungen I nach den im folgenden beschriebenen Verfahren A bzw. B (die Literaturzitate  
40 "Houben-Weyl" beziehen sich auf: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart).

45

## Verfahren A

Die Carbamoylcarbonsäureamide I erhält man, indem man die Carbamoylcarbonsäuren II mit den Aminen III umsetzt.

5



Die Carbamoylcarbonsäuren II sind bekannt oder können nach bekannten Methoden, vor allem ausgehend von den zugrundeliegenden Aminosäuren, hergestellt werden (vgl. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 46 bis Seite 305, vor allem Seite 117 bis Seite 125).

30

Die Amine III sind ebenfalls bekannt oder können leicht erhalten werden (vgl. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 610 ff.; "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 648-665; Indian J. Chem. 10, Seite 366 (1972)).

35

Vorzugsweise arbeitet man in diesem Verfahren A so, daß man zunächst die Carbamoylcarbonsäuren II in carboxyaktivierte Derivate, vor allem in Acylcyanide oder Anhydride, überführt (vgl. Tetrahedron Letters, Band 18, Seite 1595 bis Seite 1598 (1973), bzw. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 28 bis Seite 32). Diese Derivate werden dann mit den Aminen III in Gegenwart von Basen zur Reaktion gebracht.

45

## 5

Zur Herstellung der carboxyaktivierten Acylcyanide eignet sich z.B. die Reaktion der Carbamoylcarbonsäuren II mit Cyanphosphonsäurediethylester, vor allem in einem inerten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Toluol.

5

Zur Herstellung der carboxyaktivierten Anhydride ist die Umsetzung der Carbamoylcarbonsäure II mit Kohlensäurechloriden wie Chlorameisensäure-iso-butylester in Gegenwart von Basen und gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol oder Tetra-

10 hydrofuran bevorzugt.

Die Umsetzung der Amine III mit den carboxyaktivierten Carbamoylcarbonsäuren II erfolgt vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol.

15

Als Basen können insbesondere die Amine III selbst dienen, wobei man sie üblicherweise aus dem Rohprodukt zurückgewinnt.

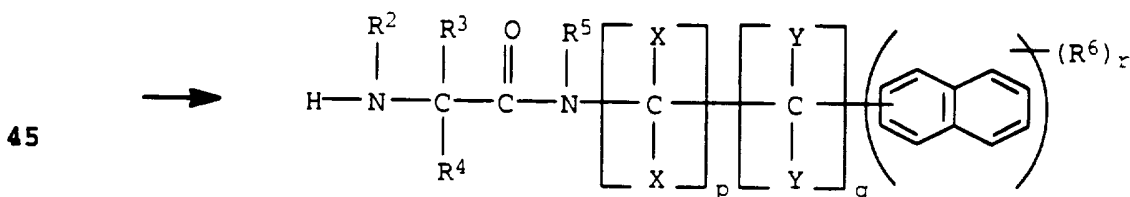
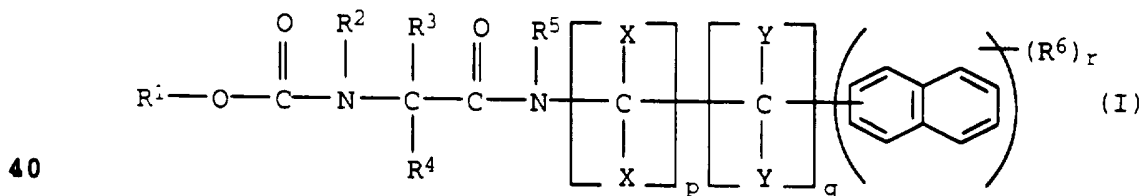
In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Verfahrensstufe werden die Carbamoylcarbonsäure II, das Amin III, das zur Erzeugung des carboxyaktivierten Derivates der Carbamoylcarbonsäure II geeignete Reagens und die Base im Eintopfverfahren, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, zur Reaktion gebracht und das Rohprodukt anschließend in an sich bekannter Weise auf das

25 Carbamoylcarbonsäureamid I aufgearbeitet.

## Verfahren B

Die Carbamoylcarbonsäureamide I, erhält man, indem man die Carbamoylcarbonsäureamide I, in denen die Gruppe  $R^1-O-(CO)$  für eine Schutzgruppe steht, die in an sich bekannter Weise abgespalten werden kann, in Aminosäureamide IV überführt und diese mit Chlorameisensäureestern V in Gegenwart einer Base umsetzt.

35 Stufe Ba: Herstellung der Aminosäureamide IV



(IV)

## 6

Die Abspaltung der Gruppe  $R^1-O-(CO)$  aus den Carbamoylcarbonsäureamiden I kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden (vgl. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 46 bis Seite 305, vor allem Seite 126 bis Seite 129).

5

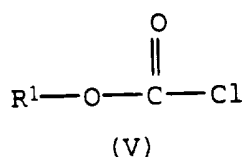
Geeignete abspaltbare Gruppen enthalten als Rest  $R^1$  eine tert.-Butyl- oder die Benzylgruppe.

Im Falle von  $R^1 = \text{tert.-Butyl}$  beispielsweise erfolgt die Abspaltung üblicherweise durch Umsetzung mit einer Säure, insbesondere einer Protonensäure wie z.B. Salzsäure oder Trifluoressigsäure (ibid., Seite 126 bis Seite 129).

Die als Ausgangsstoffe geeigneten Carbamoylcarbonsäureamide I können nach bekannten Verfahren (vgl. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 28 bis Seite 32) oder insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren A gewonnen werden.

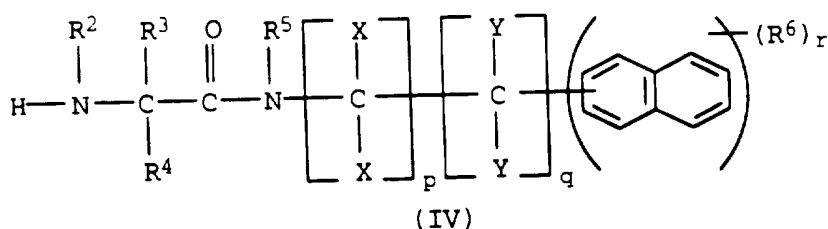
Stufe Bb: Herstellung der Carbamoylcarbonsäureamide I

20



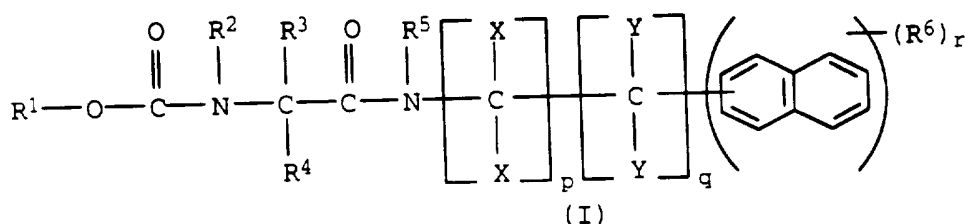
+

25



30

35



Die aus der Synthesestufe (Ba) resultierenden Aminosäureamide IV werden mit den Chlorameisensäureestern V in Gegenwart von Basen umgesetzt.

Die Chlorameisensäureester V sind allgemein bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

45

## 7

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, vor allem Toluol, Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran, oder Gemischen dieser Lösungsmittel durchgeführt.

5 Als Basen kommen anorganische und organische Basen gleichermaßen in Betracht, wobei organische Basen und hierunter wiederum tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin und N-Methylpiperidin bevorzugt sind.

10 Die Umsetzung wird in der Regel bei Temperaturen von (-40) bis 50, vorzugsweise (-10) bis 20°C durchgeführt.

Im übrigen ist die Durchführung dieser Reaktion dem Fachmann geläufig, so daß es keiner weiteren Ausführungen hierzu bedarf

15 (vgl. "Houben-Weyl", Band 15/1, Seite 117 bis Seite 139).

Die nach den Verfahren A bzw. B erhaltenen Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische

20 Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit werden können. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann  
25 die Reinigung auch beispielsweise durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Die Verbindungen der Formel I können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder

30 optische Isomere oder Isomerengemische anfallen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Gemische der Isomeren weisen die fungizide Wirkung auf.

Teil der Erfindung sind auch die Salze vor allem der säurebeständigen Verbindungen I, welche basische Zentren, vor allem basische Stickstoffatome enthalten, insbesondere mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure oder Lewis-Säuren wie Zinkchlorid. Üblicherweise kommt es hierbei auf die Art des Salzes nicht an. Im Sinne der Erfindung sind solche Salze bevorzugt, die  
40 die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume nicht schädigen und die Wirkung der Verbindungen I nicht beeinträchtigen. Besonders bedeutsam sind derartige landwirtschaftlich brauchbare Salze.

45 Die Salze der Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise zugänglich, vor allem durch Umsetzen der entsprechenden Carbamoyl-carbonsäureamide I mit den genannten Säuren in Wasser oder einem

## 8

inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von (-80) bis 120°C, vorzugsweise 0 bis 60°C.

Die Herstellung der Salze ist in der Regel vom Druck unabhängig,  
5 weshalb man vor allem bei Atmosphärendruck arbeitet.

Bei der eingangs angegebenen Definition der Verbindungen I wurden  
Sammelbegriffe verwendet, die repräsentativ für die folgenden  
Substituenten stehen:

10

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8  
Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl,

- 15 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl,  
1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,  
3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,  
1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl,  
2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethyl-  
20 butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl,  
1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methyl-  
propyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- 25 Halogenalkyl bzw. partiell oder vollständig halogeniertes Alkyl:  
geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 bzw. 8  
Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Grup-  
pen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogen-  
atome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B.

- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl,  
Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl,  
Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluor-  
ethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluor-  
ethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl,  
35 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis  
4 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy wie Methyloxy, Ethyloxy,  
Propyloxy und 1-Methylethyloxy;

40

Alkoxyalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis  
8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche in einer be-  
liebigen Position eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe  
(wie vorstehend genannt) mit im Falle von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl 1 bis

- 45 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-

Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxyethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-n-Propoxyethyl und 2-Butoxyethyl;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio und tert.-Butylthio;

Alkoxycarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl,

## 10

- 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 5 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Alkynylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen 10 Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 15 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 20 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

- Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, 25 Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

- Cycloalkenyl: monocyclische Alkylgruppen mit 5 bis 7 Kohlenstoffringgliedern die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten z.B. C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cyclo- 30 heptenyl;

- nicht-aromatische 4- bis 8-gliedrigen Ringe, welcher als Ringglieder neben Kohlenstoff noch ein oder zwei Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthalten wie gesättigte 5- oder 35 6-gliedrige Ringe mit 1 oder 2 Stickstoff- und/oder Sauerstoffatomen wie 3-Tetrahydrofuranyl, 1-Piperidinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 2-Tetrahydropyranyl, 3-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Morpholinyl und 3-Morpholinyl;

- 40 Aryl: monocyclische oder polycyclische aromatische Gruppen mit 6 bis 10 C-Atomen wie Phenyl und Naphthyl;

- Arylalkyl: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche im Falle von Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl über Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff- 45 atomen (wie vorstehend genannt) an das Gerüst gebunden sind, z.B.

## 11

Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl wie Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, 1-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl und 1-Phenylbutyl;

Aryloxy: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche über ein  
5 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind wie Phenoxy, 1-Naphthoxy und 2-Naphthoxy;

Heteroaryl: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche  
neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatome  
10 oder 1 bis 3 Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein  
Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten  
können, z.B.:

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome:  
15 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1  
bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B.  
2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl,  
5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl  
und 1,3,4-Triazol-2-yl;

20

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome  
oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefelatom oder Sauer-  
stoffatom oder 1 Sauerstoff- oder 1 Schwefelatom: 5-Ring-  
Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4  
25 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel-  
oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder Schwefelatom als  
Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl,  
2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isioxazolyl,  
4-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl,  
30 5-Isythiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxa-  
zolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl,  
5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-  
3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,  
1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-  
35 2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl;

- benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis  
3 Stickstoffatome oder 1 Stickstoffatom und/oder ein Sauer-  
stoff- oder Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche  
40 neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis  
3 Stickstoffatome und 1 Schwefel- oder Sauerstoffatom oder 1  
Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten  
können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder  
oder 1 Stickstoff- und 1 benachbartes Kohlenstoffringglied  
45 durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein kön-  
nen;

## 12

- 5      - über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome bzw. 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 10      - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;
- 15      - benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin.
- 20      -
- 25      -

Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome, wie vorstehend genannt, ersetzt sein können.

30

Im Hinblick auf ihre Wirkung gegen Schadpilze sind Verbindungen I bevorzugt, in denen die Reste die folgenden Bedeutungen haben, und zwar für sich allein oder in Kombination. Die in den Restebedeutungen im folgenden genannten Gruppen können auch anspruchsgemäß substituiert sein.

35

- 40      R<sup>1</sup>    C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;
- R<sup>2</sup>    Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl;
- R<sup>3</sup>    C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und insbesondere C<sub>3</sub>-Alkyl, vorzugsweise iso-Propyl;
- 45

## 13

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und vor allem Wasserstoff;

R<sup>5</sup> Wasserstoff;

5 X unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

Y unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vor allem Wasserstoff;

10

p 0 oder 1, vor allem 1

q 0 oder 1, vor allem 0;

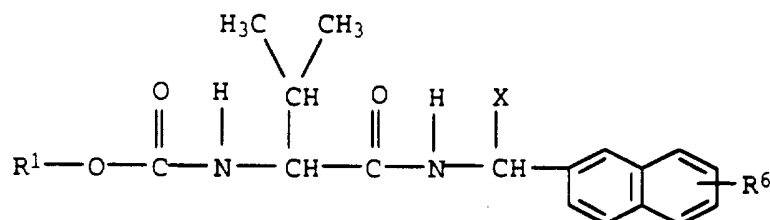
15 R<sup>6</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vor allem Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

r 0 oder 1, vor allem 0.

Ganz besonders bevorzugt sind im Hinblick auf ihre Verwendung die  
20 in den anschließenden Tabellen 1 bis 5 zusammengestellten Verbindungen I.

Tabelle 1

25



30

35

40

45

| Nr.  | R <sup>1</sup>                   | X                               | R <sup>6</sup>     |
|------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 1.1  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                  |
| 1.2  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 1-Cl               |
| 1.3  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl               |
| 1.4  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 4-Cl               |
| 1.5  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl               |
| 1.6  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 6-Cl               |
| 1.7  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 7-Cl               |
| 1.8  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 8-Cl               |
| 1.9  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 1-OCH <sub>3</sub> |
| 1.10 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 3-OCH <sub>3</sub> |
| 1.11 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub> |
| 1.12 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 5-OCH <sub>3</sub> |
| 1.13 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 6-OCH <sub>3</sub> |

|    | Nr . | R <sup>1</sup>                                       | X                               | R <sup>6</sup>                       |
|----|------|------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 5  | 1.14 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 1.15 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 1.16 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 1.17 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 1-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.18 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub>                    |
| 10 | 1.19 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.20 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 5-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.21 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 7-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.22 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 1.23 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 15 | 1.24 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub>                 | 1-OH                                 |
|    | 1.25 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                    |
|    | 1.26 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 1-Cl                                 |
|    | 1.27 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl                                 |
|    | 1.28 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 4-Cl                                 |
| 20 | 1.29 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl                                 |
|    | 1.30 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 6-Cl                                 |
|    | 1.31 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 7-Cl                                 |
|    | 1.32 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 8-Cl                                 |
|    | 1.33 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 1-OCH <sub>3</sub>                   |
| 25 | 1.34 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 3-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 1.35 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 1.36 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 1.37 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 1.38 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 30 | 1.39 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 1.40 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 1-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.41 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.42 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.43 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5-CH <sub>3</sub>                    |
| 35 | 1.44 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 7-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 1.45 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 1.46 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 1.47 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 1-OH                                 |
|    | 1.48 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                    |
| 40 | 1.49 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 1-Cl                                 |
|    | 1.50 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl                                 |
|    | 1.51 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 4-Cl                                 |
|    | 1.52 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl                                 |
|    | 45   |                                                      |                                 |                                      |

## 15

| Nr.     | R <sup>1</sup>                                       | X               | R <sup>6</sup>                       |
|---------|------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1.53    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 6-Cl                                 |
| 1.54    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 7-Cl                                 |
| 5 1.55  | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 8-Cl                                 |
| 1.56    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 1-OCH <sub>3</sub>                   |
| 1.57    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 3-OCH <sub>3</sub>                   |
| 1.58    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 4-OCH <sub>3</sub>                   |
| 10 1.59 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5-OCH <sub>3</sub>                   |
| 1.60    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 6-OCH <sub>3</sub>                   |
| 1.61    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
| 1.62    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 1.63    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 15 1.64 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 1-CH <sub>3</sub>                    |
| 1.65    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 3-CH <sub>3</sub>                    |
| 1.66    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 4-CH <sub>3</sub>                    |
| 1.67    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5-CH <sub>3</sub>                    |
| 20 1.68 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 7-CH <sub>3</sub>                    |
| 1.69    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 1.70    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 1.71    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 1-OH                                 |
| 25 1.72 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 6-CN                                 |
| 1.73    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 6-CN                                 |
| 1.74    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 6-CN                                 |
| 1.75    | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 5-CN                                 |
| 1.76    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 5-CN                                 |
| 30 1.77 | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | CH <sub>3</sub> | 5-CN                                 |

35

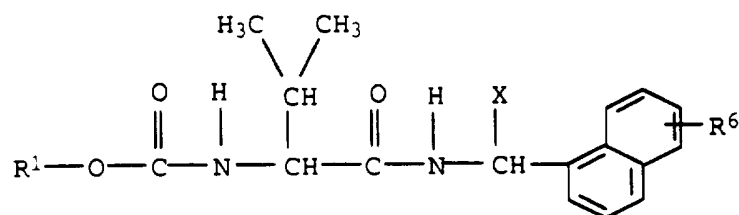
40

45

## 16

Tabelle 2

5



| 10 | Nr.  | R <sup>1</sup>                    | X                               | R <sup>6</sup>                       |
|----|------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
|    | 2.1  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                    |
|    | 2.2  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 2-Cl                                 |
|    | 2.3  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl                                 |
|    | 2.4  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl                                 |
| 15 | 2.5  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 6-Cl                                 |
|    | 2.6  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 7-Cl                                 |
|    | 2.7  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 8-Cl                                 |
|    | 2.8  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 2-OCH <sub>3</sub>                   |
| 20 | 2.9  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 3-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.10 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.11 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.12 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 6-OCH <sub>3</sub>                   |
| 25 | 2.13 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.14 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 2.15 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 2.16 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 2-CH <sub>3</sub>                    |
| 30 | 2.17 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.18 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.19 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.20 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 6-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.21 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 7-CH <sub>3</sub>                    |
| 35 | 2.22 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 2.23 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 2.24 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | 2-OH                                 |
|    | 2.25 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                    |
| 40 | 2.26 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 2-Cl                                 |
|    | 2.27 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl                                 |
|    | 2.28 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl                                 |
|    | 2.29 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 6-Cl                                 |
| 45 | 2.30 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 7-Cl                                 |
|    | 2.31 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 8-Cl                                 |
|    | 2.32 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 | 2-OCH <sub>3</sub>                   |

## 17

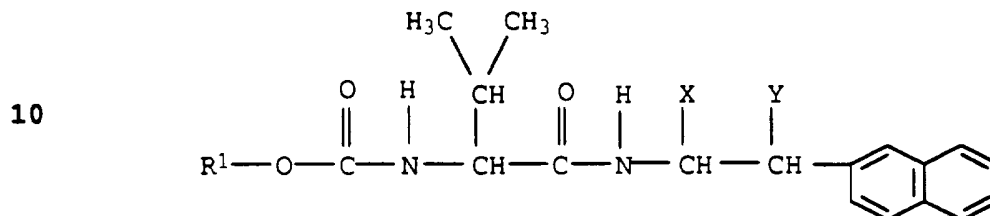
|    | Nr.  | R <sup>1</sup>                                       | X                               | R <sup>6</sup>                       |
|----|------|------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 5  | 2.33 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 3-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.34 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.35 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.36 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 6-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.37 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
| 10 | 2.38 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 2.39 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 2.40 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 2-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.41 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.42 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub>                    |
| 15 | 2.43 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.44 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 6-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.45 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 7-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.46 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
|    | 2.47 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 20 | 2.48 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 2-OH                                 |
|    | 2.49 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                    |
|    | 2.50 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 2-Cl                                 |
|    | 2.51 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 3-Cl                                 |
|    | 2.52 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5-Cl                                 |
| 25 | 2.53 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 6-Cl                                 |
|    | 2.54 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 7-Cl                                 |
|    | 2.55 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 8-Cl                                 |
|    | 2.56 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 2-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.57 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 3-OCH <sub>3</sub>                   |
| 30 | 2.58 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 4-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.59 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.60 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 6-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.61 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 7-OCH <sub>3</sub>                   |
|    | 2.62 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 35 | 2.63 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5,7-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|    | 2.64 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 2-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.65 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 3-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.66 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 4-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.67 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5-CH <sub>3</sub>                    |
| 40 | 2.68 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 6-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.69 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 7-CH <sub>3</sub>                    |
|    | 2.70 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub>                 | 5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |

## 18

| Nr.  | R <sup>1</sup>                                       | X               | R <sup>6</sup>                      |
|------|------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 2.71 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| 2.72 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 2-OH                                |

5

Tabelle 3



| 15 | Nr. | R <sup>1</sup>                                       | X               | Y               |
|----|-----|------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
|    | 3.1 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | H               | H               |
|    | 3.2 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | H               | CH <sub>3</sub> |
|    | 3.3 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | H               | H               |
| 20 | 3.4 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | H               | CH <sub>3</sub> |
|    | 3.5 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | H               | H               |
|    | 3.6 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | H               |
|    | 3.7 | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | H               | CH <sub>3</sub> |

25

Die neuen Verbindungen der Formel I und deren Salze eignen sich zur Bekämpfung von Schadpilzen.

- Die neuen Verbindungen I oder ihre Salze können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- Normalerweise werden bei der Pflanzenbehandlung die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

- Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs-

## 19

lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fett-  
10 alkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,  
15 Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate  
20 mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylen-  
25 oxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

30 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate  
35 können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Loß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel,  
40 wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

## 20

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist; 5
- II. eine Mischung aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 70 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion. 10
- III. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen iso-Butanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl; 15 20
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 55 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl; 25
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise einer festen erfindungsgemäßen Verbindung I, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Di-isobutylnaphthalin-2-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe; 30 35
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff; 40
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 62 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit; 45

## 21

- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 5
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 50 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.
- 10
- 15 Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Deuteromyceten, Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide
- 20 eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee,

25 Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pilze oder die

30 vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der

35 Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die neuen Verbindungen zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 40 Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia
- 45 inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse,

## 22

*Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen, Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen, *Plasmopara viticola* 5 an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst.

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt werden, z.B. gegen *Paecilomyces variotii*.

- 10 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,025 und 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg Wirkstoff pro ha.

15

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

- 20 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

- 25 Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die

- 30 Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen- 35 diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfid, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

40

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;

45

## 23

heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,  
 5 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-  
 10 phthalimid,

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,  
 15 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,  
 20 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,  
 25 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,  
 30 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,  
 40 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

45 verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,

## 24

- DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-  
 ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrol-  
 acton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethyl-  
 ester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxa-  
 5 zolidin, 3-[(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxy-  
 methyl]-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-pro-  
 pylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclo-  
 propan-1,2-dicarbonssäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylamino-  
 carbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlor-  
 10 phenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-tri-  
 azolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-tri-  
 fluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,  
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,  
 15 Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[ $\alpha$ -(o-tolyloxy)-  
 o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-(2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yl-  
 oxy]phenyl)-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[ $\alpha$ -(2,5-di-  
 methyloxy)-o-tolyl]acetamid.
- 20 Anilino-Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin,  
 N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-  
 6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.
- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-  
 25 3-carbonitril.
- Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-  
 phenyl)acrylsäuremorpholid.

30

35

40

45

## 25

## Synthesebeispiel

Die im nachstehenden Synthesebeispiel wiedergegebene Vorschrift kann unter Abwandlung der Ausgangsverbindung zur Gewinnung weiterer Vertreter der Verbindungen I benutzt werden. Die physikalischen Daten der demgemäß hergestellten Produkte sind in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben.

N-(iso-Propyloxycarbonyl)-L-valin-(1-( $\beta$ -naphthyl)-ethyl)-amid  
10 (Verbindung Nr. 4.2 in Tabelle 4)

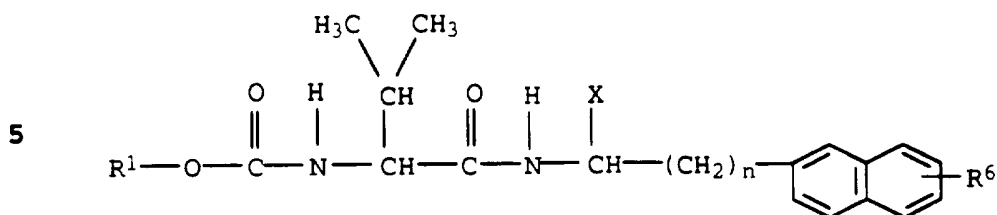
Zu einer Lösung von 14,2 g (65 mmol) tert.-Butoxycarbonyl-L-valin und 13,6 g (65 mmol) 1-Amino-1-( $\beta$ -naphthyl)-ethan in 300 ml Tetrahydrofuran wurden 13,3 g (65 mmol) Cyanphosphorsäurediethyl-  
15 ester gegeben. Es wurde eine Stunde bei 0°C und 15 Stunden bei 20°C nachgerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 300 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Die organische Phase wurde mit jeweils 200 ml 5 gew.-%iger Natronlauge, 10 %iger Salzsäure, 10 gew.-%iger Natriumhydrogen-  
20 carbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Es verblieben 18,0 g (49 mmol) N-(tert.-Butyloxycarbonyl)-L-valin-(1-( $\beta$ -naphthyl)-ethyl)-amid (Fp. 97°C).

Zu 17,0 g (46 mmol) dieser Verbindung wurden unter Kühlung 50 ml  
25 Trifluoressigsäure gegeben und die Mischung 1 Stunde bei 0°C gerührt. Anschließend wurde auf 20°C erwärmt, die Trifluoressigsäure weitgehend abdestilliert, der Rückstand in 300 ml Dichlormethan aufgenommen und dieser mit je 200 ml 2 N Natronlauge, 5 gew.-%iger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Wasser ge-  
30 waschen. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phase verblieben 10,7 g (40 mmol) L-Valin-(1-( $\beta$ -naphthyl)-ethyl)-amid als gelbes zähflüssiges Öl.

0,54 g (2,0 mmol) dieser Verbindung und 0,22 g (2,2 mmol) Tri-  
35 ethylamin in 40 ml Toluol wurden bei 0°C mit 0,24 g (2,1 mmol) Chlorameisensäure-iso-propylester versetzt und 15 Stunden bei 20°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 50 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit jeweils 40 ml 10 gew.-%iger Salzsäure, 10 gew.-%iger Natriumhydrogencarbonat-  
40 lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase wurde das Lösungsmittel entfernt. Es verblieben 0,58 g (1,6 mmol) der Titelverbindung als farbloser kristalliner Rückstand (Fp. 127°C).

26

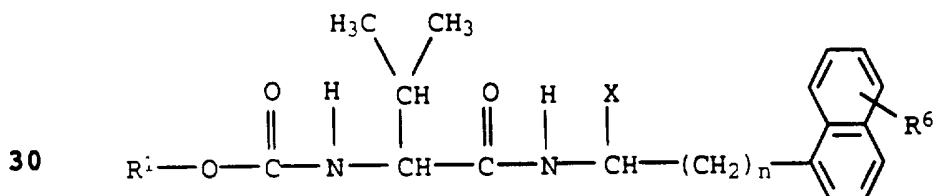
Tabelle 4



10

| Nr.    | R <sup>1</sup>                                       | X               | n | R <sup>6</sup>            | Fp. (°C)<br>IR (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------|------------------------------------------------------|-----------------|---|---------------------------|------------------------------------|
| 4.1    | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 0 | H                         | 97                                 |
| 4.2    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | H                         | 127                                |
| 4.3    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 0 | H                         | 134-142                            |
| 15 4.4 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 0 | 6-CH <sub>3</sub>         | 118-21                             |
| 4.5    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | 6-CH <sub>3</sub>         | 175-88                             |
| 4.6    | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | CH <sub>3</sub> | 0 | 6-CH <sub>3</sub>         | 168-76                             |
| 4.7    | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 1 | H                         | 65-70                              |
| 20 4.8 | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 1 | H                         | Harz                               |
| 4.9    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | 6-OCH <sub>3</sub>        | Harz                               |
| 4.10   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 0 | 1-CH <sub>3</sub> , 4-OMe | 75-7                               |
| 4.11   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | 1-CH <sub>3</sub> , 4-OMe | 127-8                              |

25 Tabelle 5



35

| Nr.    | R <sup>1</sup>                                       | X               | n | R <sup>6</sup> | Fp. (°C)<br>IR (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------|------------------------------------------------------|-----------------|---|----------------|------------------------------------|
| 5.1    | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 0 | H              | 122-30                             |
| 5.2    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | H              | 172-80                             |
| 5.3    | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | CH <sub>3</sub> | 0 | H              | 138-44                             |
| 40 5.4 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                     | CH <sub>3</sub> | 0 | 4-Cl           | 72-9                               |
| 5.5    | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 0 | 4-Cl           | 196-8                              |
| 5.6    | CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | CH <sub>3</sub> | 0 | 4-Cl           | 166-9                              |

45

## 27

## Anwendungsbeispiele

Für die folgenden Versuche, welche die fungizide Wirkung der Verbindungen I zeigen sollen, wurde eine Emulsion verwendet, welche zu 10 Gew.-% aus dem Wirkstoff, und zu 80 Gew.-% aus einem Gemisch aus

- 70 Gew.-% Cyclohexanol,
- 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und
- 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole)

15 bestand. Die gewünschte Wirkstoff-Konzentration wurde durch Verdünnen dieser Emulsion mit Wasser eingestellt.

## Plasmopara viticola

- 20 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 Gew.-% Wirkstoff und 20 Gew.-% Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 8 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von Plasmopara viticola (Rebenperonospora) infiziert. Die Reben wurden zunächst für 48 Stunden in einer Kammer mit wasserdampfgesättigter Luft bei 24°C und anschließend für 5 Tage in einem Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgte die visuelle Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruchs auf den Blattunterseiten.
- 35 In diesem Test zeigten die Blätter von Pflanzen, die mit einer 250 ppm oder 63 ppm enthaltenden wässrigen Aufbereitung jeweils einer der Verbindungen Nr. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 und 5.6 behandelt worden waren, im Falle von 250 ppm Wirkstoff einen Pilzbefall auf 0 bis
- 40 5 % der Blattfläche und bei 63 ppm auf 0 bis 25 % der Blattfläche. Die Blätter der unbehandelten Pflanzen waren hingegen zu 80 % befallen.

## 28

## Phytophthora infestans

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 Gew.-% Wirkstoff und 20 Gew.-%  
5 Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht. Nach 24 Stunden wurden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen wurden dann in einer Kammer mit wasserdampfgesättigter Luft bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich  
10 der Befall auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen visuell beurteilt werden konnte.

In diesem Test zeigten die Blätter von Pflanzen, die mit einer  
15 250 ppm oder 63 ppm enthaltenden wäßrigen Aufbereitung jeweils einer der Verbindungen Nr. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.8, 4.9, 5.2, 5.4, 5.5 und 5.6 behandelt worden waren, einen Pilzbefall auf 0 bis 15 % der Blattfläche. Die Blätter der unbehandelten Pflanzen waren hingegen zu 90 % befallen.

20

25

30

35

40

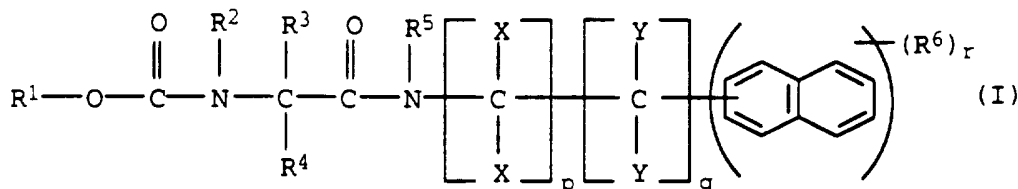
45

## Patentansprüche

## 1. Carbamoylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel I

5

10



sowie deren Salze, in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 15  $\text{R}^1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkenyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -Alkynyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cyclo-
- 20 alkenyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl, wobei die cyclischen und aromatischen Ringe dieser Gruppen ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Heteroaryl,

- $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder
- 30 eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy und Aryl- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-alkyl, wobei die aromatischen Ringe dieser
- 35 Gruppen ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy,

40

45

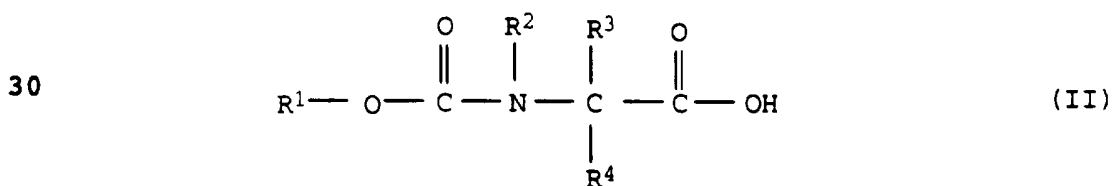
## 30

- 5 einen nicht-aromatischen 4- bis 8-gliedrigen Ring, welcher als Ringglieder neben Kohlenstoff noch eines oder zwei der Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei die Kohlenstoffatome im Ring eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy und wobei das zweite und jedes weitere Stickstoffatom als Heteroatom im Ring Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe trägt;
- 10
- R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, welche partiell oder vollständig halogeniert sein können;
- 15 R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, wobei dieser Rest eine bis drei der folgenden Gruppen tragen kann: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- 20 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, wobei die Ringe dieser Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy;
- 25
- R<sup>4</sup> Wasserstoff oder einen der Reste R<sup>3</sup> oder
- 30 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4- bis 8-gliedrigen Ring, welcher als Ringglieder neben Kohlenstoff noch ein oder zwei der Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wobei die Kohlenstoffatome im Ring eine oder zwei der folgenden Gruppen tragen können: Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy und wobei Stickstoff als Heteroatom Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe trägt;
- 35
- 40 R<sup>5</sup> unabhängig von diesen einen der Reste R<sup>2</sup>;
- 45

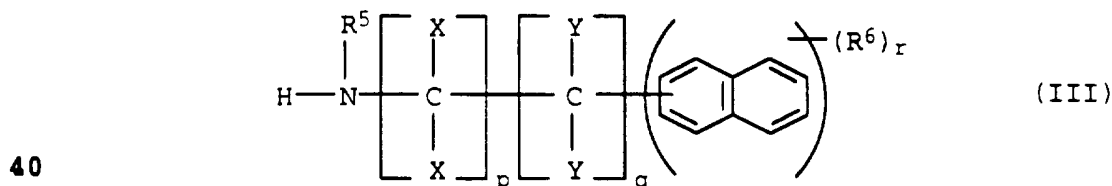
## 31

- X unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und/oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl und Aryloxy;
- Y unabhängig voneinander und von diesen einen der Reste X;
- p, q unabhängig voneinander 0, 1, 2;
- R<sup>6</sup> Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio oder eine über Sauerstoff oder Schwefel gebundene Phenylgruppe, welche unsubstituiert ist oder einen bis drei der folgenden Substituenten tragen kann: Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wobei R<sup>6</sup> für r > 1 für verschiedene der genannten Reste stehen kann;
- r 0, 1, 2, 3.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Carbamoylcarbonsäure der allgemeinen Formel II



- mit einem Amin der allgemeinen Formel III

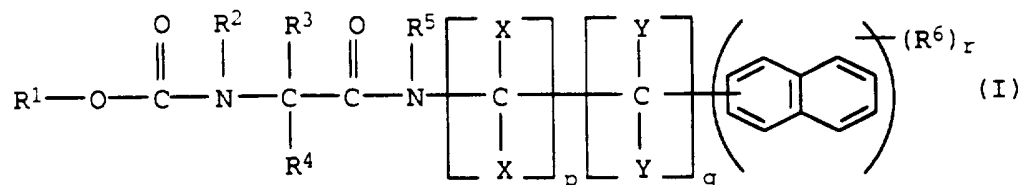


umsetzt.

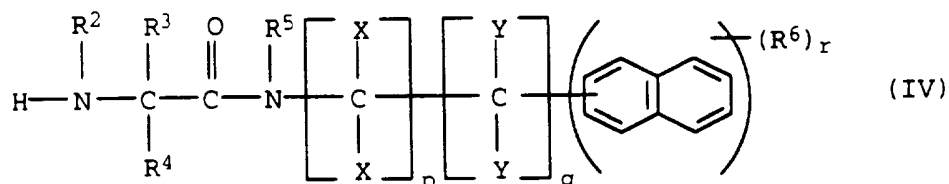
## 32

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Carbamoylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel I



in der die Gruppe  $\text{R}^1-\text{O}-(\text{CO})$  für eine Schutzgruppe steht, die in an sich bekannter Weise abgespalten werden kann, in ein Aminosäureamid IV



überführt und

b) das so erhaltene Aminosäureamid IV mit einem Chlorameisensäureester der allgemeinen Formel V



in Gegenwart einer Base umsetzt.

4. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignete Mittel, enthaltend mindestens einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Salzes von I gemäß Anspruch 1.
5. Verfahren zur Herstellung von zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines Salzes von I gemäß Anspruch 1 und mindestens einen inerten flüssigen oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens ein Adjuvans mischt.

## 33

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1 behandelt.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens eines Mittels gemäß Anspruch 4 behandelt.
8. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I oder ihrer Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
9. Verwendung der Mittel gemäß Anspruch 4 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C271/22 A01N47/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X       | DE, A, 43 21 897 (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 12 January 1995<br>cited in the application<br>see page 9-49; claims<br>--- | 1-9                   |
| A          | EP, A, 0 398 072 (BAYER AG) 22 November 1990<br>cited in the application<br>see claims<br>-----                             | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 1996

Date of mailing of the international search report

15.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03303

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE-A-4321897                              | 12-01-95            | NONE                       |                     |
| EP-A-0398072                              | 22-11-90            | DE-A- 3915755              | 29-11-90            |
|                                           |                     | DE-D- 59008394             | 16-03-95            |
|                                           |                     | ES-T- 2067589              | 01-04-95            |
|                                           |                     | IL-A- 94348                | 12-04-94            |
|                                           |                     | JP-A- 3005451              | 11-01-91            |
|                                           |                     | US-A- 5411987              | 02-05-95            |
|                                           |                     | US-A- 5210084              | 11-05-93            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03303

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C271/22 A01N47/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| P, X       | DE, A, 43 21 897 (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH) 12. Januar 1995<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 9-49; Ansprüche<br>--- | 1-9                |
| A          | EP, A, 0 398 072 (BAYER AG) 22. November 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>-----                             | 1-9                |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Januar 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

15. 01. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sánchez García, J.M.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03303

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE-A-4321897                                       | 12-01-95                      | KEINE                             |                               |
| EP-A-0398072                                       | 22-11-90                      | DE-A- 3915755                     | 29-11-90                      |
|                                                    |                               | DE-D- 59008394                    | 16-03-95                      |
|                                                    |                               | ES-T- 2067589                     | 01-04-95                      |
|                                                    |                               | IL-A- 94348                       | 12-04-94                      |
|                                                    |                               | JP-A- 3005451                     | 11-01-91                      |
|                                                    |                               | US-A- 5411987                     | 02-05-95                      |
|                                                    |                               | US-A- 5210084                     | 11-05-93                      |