

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 019

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100031.0

(22) Anmeldetag: 01.06.78

(51) Int. Cl.²: C 07 C 87/34, C 07 C 121/78,
//C 07 C 157/09,
C 07 C 127/19, A 01 N 9/12,
A 01 N 9/20

(30) Priorität: 03.06.77 JP 64633/77

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

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

(72) Erfinder: Saito, Junichi,
3-7-12, Mitaka-shi,
Tokyo (JP)

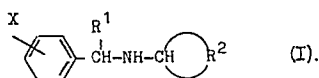
(72) Erfinder: Tamura, Tatsuo,
2800, Hane, Hamura-Cho, Nishiotama-gun,
Tokyo (JP)

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

(54) Neue N-Benzylcycloalkylamine und Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) N-Benzylcycloalkylamine und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen,
R² eine Polymethylengruppe mit 4 - 7 C-Atomen, die
gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen
substituiert ist, und

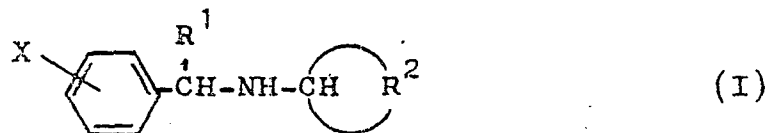
X Halogen, Nitro, Cyan oder Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen
bedeuten, werden erhalten, wenn man ein Benzylhalogenid mit einem Cycloalkylamin
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
demittels umsetzt oder wenn man ein Benzylamin
mit einem cyclischen Keton umsetzt und die erhal-
tene Schiff'sche Base reduziert.

Die Verbindungen der Formel (I) können als Zwischen-
produkte für die Herstellung bestimmter Harnstoff- und
Thioharnstoffverbindungen mit ausgezeichneten fungiziden
Eigenschaften verwendet werden.

Neue N-Benzylcycloalkylamine und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Die Erfindung betrifft neue N-Benzylcycloalkyl-
amine und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen
der allgemeinen Formel



worin

10 R^1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen,
 R^2 eine Polymethylengruppe mit 4 - 7 C-Atomen,
die gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 4
C-Atomen substituiert ist, und

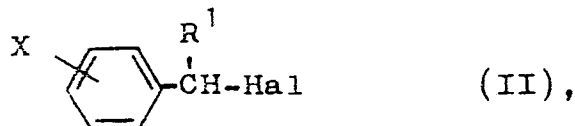
X Halogen, Nitro, Cyan oder Alkyl mit 1 - 4
C-Atomen bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) können als
Zwischenprodukte für die Herstellung bestimmter Harnstoff-
5 und Thioharnstoffverbindungen mit ausgezeichneten
fungiziden Eigenschaften verwendet werden.

Vorzugsweise bedeutet R^1 Wasserstoff oder
Methyl, R^2 eine gegebenenfalls durch Methyl substituierte
Tetramethylen- oder Pentamethylen-Gruppe oder eine Hexa-
10 methylen-Gruppe und X Chlor, Brom, Nitro, Cyan oder Methyl.
Bevorzugt steht der Substituent X in der 4-Position.

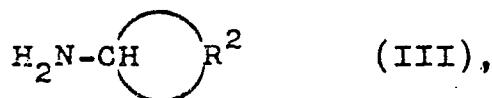
Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein
Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I),
bei dem man

15 a) ein Benzylhalogenid der allgemeinen Formel



worin

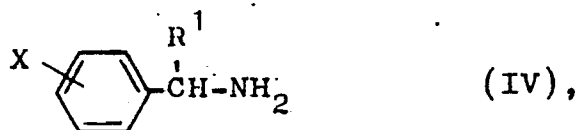
R^1 und X die vorstehend angeführte Bedeutung besitzen und
Hal Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet, mit einem
20 Cycloalkylamin der allgemeinen Formel



worin

R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzt, gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt, oder
25

b) ein Benzylamin der allgemeinen Formel



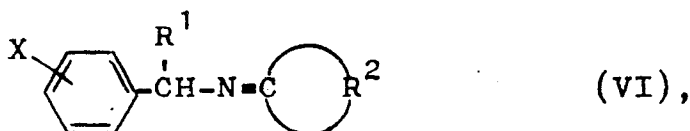
worin

R^1 und X die vorstehend angeführte Bedeutung aufweisen,
mit einem cyclischen Keton der allgemeinen
Formel



worin

R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzt umgesetzt,
und die so erhaltene Schiff'sche Base der
allgemeinen Formel



worin

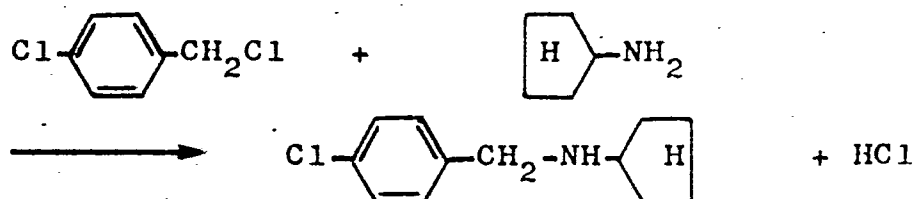
R^1, R^2 und X die oben angeführte Bedeutung besitzen,
reduziert.

Beispiele für als Ausgangsstoffe in der Verfah-
15 rensvariante a) geeignete Benzylhalogenide der allgemeinen
Formel (II) sind 4-Chlorbenzylchlorid, 4-Brombenzylchlorid,
4-Methylbenzylchlorid, 4-Nitrobenzylchlorid, 4-Cyanbenzyl-
chlorid, 4-Chlor- α -methylbenzylchlorid und die entsprechen-
den Bromide.

20 Als Beispiele für Cycloalkylamine der allgemeinen
Formel (III), die ebenfalls als Ausgangsstoffe in der Ver-
fahrensvariante a) eingesetzt werden können, seien Cyclo-
pentylamin, 3-Methylcyclopentylamin, Cyclohexylamin,
2-Methylcyclohexylamin, 3-Methylcyclohexylamin, 4-Methyl-
25 cyclohexylamin und Cycloheptylamin genannt.

Werden in der Verfahrensvariante a) 4-Chlorbenzyl-
chlorid und Cyclopentylamin als Ausgangsstoffe eingesetzt,

so kann die Umsetzung durch folgendes Schema dargestellt werden:



Bei Durchführung der Verfahrensvariante a) wird
 5 die Umsetzung vorzugsweise unter Verwendung der doppelten
 molaren Menge an Amin (bezogen auf Benzylhalogenid) durch-
 geführt. In diesem Fall dient der Überschuß an Amin
 dazu, die in der Umsetzung freigesetzte Säure zu binden.
 Es ist jedoch auch möglich, die molare Menge an Amin in
 10 Gegenwart einer äquimolaren Menge an Säurebindemittel ein-
 zusetzen.

Derartige Säurebindemittel sind die üblicherweise
 eingesetzten Säureakzeptoren, insbesondere die Hydroxide,
 Carbonate, Bicarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen
 15 sowie tertiäre Amine wie z.B. Triäthylamin, Diäthylanilin und
 Pyridin.

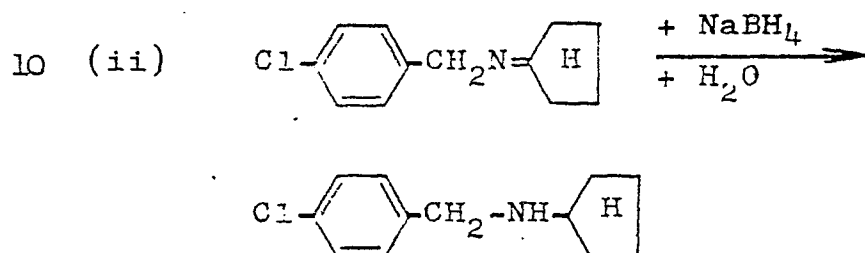
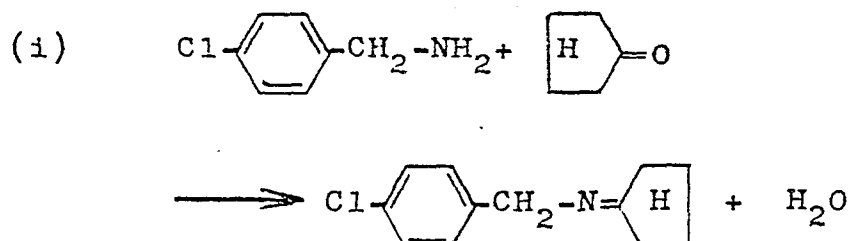
Beispiele für die als Ausgangsstoffe in der Ver-
 fahrensvariante b) einzusetzenden N-Benzylamine der allge-
 meinen Formel (IV) sind 4-Chlorbenzylamin, 4-Brombenzylamin,
 20 4-Methylbenzylamin, 4-Nitrobenzylamin, 4-Cyanobenzylamin
 und 4-Chlor- α -methylbenzylamin.

Als Beispiele für cyclische Ketone der Formel (V),
 welche ebenfalls als Ausgangsmaterialien in der Verfah-
 rensvariante b) geeignet sind, seien Cyclopentanon,
 25 3-Methylcyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon,
 3-Methylcyclohexanon, 4-Methylcyclohexanon und Cycloheptanon
 genannt.

Beispiele für Reduktionsmittel für die Schiff'schen

Basen der Formel (VI) sind Natriumborhydrid, Lithium-aluminiumhydrid, metallisches Natrium (in Alkohol) und metallisches Magnesium (in Alkohol).

Bei Verwendung von 4-Chlorbenzylamin und Cyclopentan-
 5 pentanon als Ausgangsstoffe in der Verfahrensvariante b) unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel kann die Umsetzung durch folgendes Schema dargestellt werden



Bei Durchführung der Verfahrensvariante b) kann die
 als Zwischenprodukt erhaltene Schiff'sche Base isoliert
 oder z.B. mittels Natriumborhydrid ohne Isolierung redu-
 15 ziert werden, um das gewünschte N-Benzylcycloalkylamin mit
 hoher Reinheit in guter Ausbeute zu erhalten.

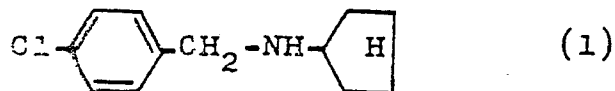
Die erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten a) und b)
 werden vorzugsweise unter Verwendung eines Lösungs- oder
 Verdünnungsmittels durchgeführt. Beispiele für derartige
 20 Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind Wasser und inerte orga-
 nische Lösungsmittel wie aliphatische, alicyclische und
 aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls chloriert
 sein können, wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Lig-
 roin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform,

Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Trichloräthylen und Chlorbenzol; Äther wie z.B. Diäthyläther, Methyläthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie z.B. Aceton, 5 Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie z.B. Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, tert. Butanol und Äthylenglycol; Ester wie z.B. Äthylacetat und Amylacetat; Säureamide wie z.B. Dimethylformamid und 10 Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide wie z.B. Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon; und Basen wie z.B. Pyridin.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten a) und b) können innerhalb eines weiten Temperaturbereichs durch- 15 geführt werden. Im allgemeinen wird das Verfahren innerhalb eines Temperaturbereichs von -20°C bis zum Siedepunkt des Gemisches, vorzugsweise bei Temperaturen von $0 - 100^{\circ}\text{C}$, vorgenommen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch bei 20 erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachstehenden Herstellungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel



25 Variante a)

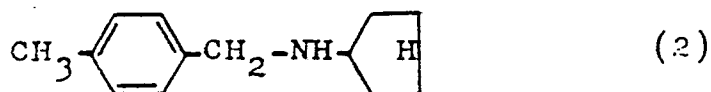
170 g Cyclopentylamin und 40 g Natriumhydroxid werden in 160 ml Wasser gelöst, dann werden unter Rühren und Kühlung 161 g 4-Chlorbenzylchlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung allmählich erhitzt und 30 bei $60 - 70^{\circ}\text{C}$ bis zum Ende der Umsetzung 3 Stunden lang gerührt. Die Mischung wird dann bis unter Raumtemperatur

gekühlt, die wässrige Phase wird abgetrennt und der
Überschuß an Cyclopentylamin bei vermindertem Druck
abdestilliert. Nach beendeter Destillation wird der
Rückstand mit 200 ml Toluol versetzt und das Gemisch
5 2 mal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen und darauf
über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol
wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand
unter vermindertem Druck destilliert, wobei 195 g
N-4-Chlorbenzylcyclopentylamin mit einem Siedepunkt von
10 109-110°C/0,2 mm Hg erhalten werden.

Variante b)

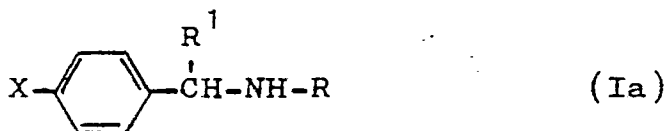
141,5 g 4-Chlorbenzylamin und 84 g Cyclopentanon
werden in 400 ml Toluol gelöst. Die Temperatur des
Gemisches wird allmählich erhöht, wobei sich Wasser bildet,
15 welches dann azeotrop mittels Toluol vollständig entfernt
wird, um die Umsetzung zu beenden. Das Toluol wird unter
vermindertem Druck entfernt, wobei als Kondensat die
Schiff'sche Base, erhalten wird.

Die Schiff'sche Base wird in 300 ml Methylalkohol
20 gelöst und 38 g Natriumborhydrid werden unter Eiskühlung
zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung bei
50°C 2 Stunden lang gerührt, um die Umsetzung durchzuführen.
Der Methylalkohol wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert,
der verbleibende Rest wird mit Wasser verdünnt, um das
25 Borhydrat zu zersetzen. Das erhaltene ölige Material wird
mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht wird über wasser-
freiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther unter vermindertem
Druck abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem
Druck destilliert, wobei 150 g-N-4-Chlorbenzylcyclopentylamin
30 mit einem Siedepunkt von 109-110°C/0,2 mm Hg erhalten
werden..

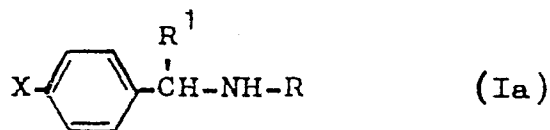
Beispiel 2

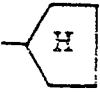
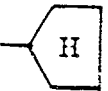
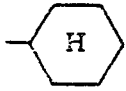
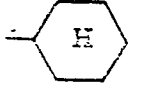
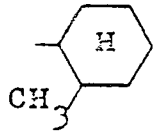
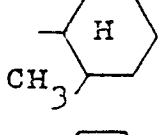
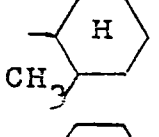
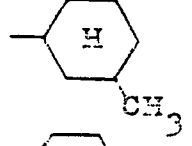
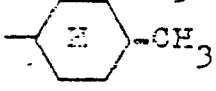
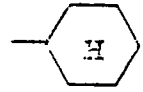
70 g 4-Methylbenzylchlorid werden unter Rühren zu 170 g Cyclopentylamin, welches eine Temperatur von 40°C aufweist, zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch allmählich erhitzt und bei 60°C 2 Stunden lang gerührt, um die Umsetzung zu vollenden. Das Gemisch wird dann auf etwa 15°C gekühlt und in eine Lösung von 24 g Natriumhydroxid in 400 ml Wasser gegossen. Nach gründlichem Rühren wird das gewünschte Produkt einmal mit 300 ml Toluol und zweimal mit jeweils 100 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei 91 g N-4-Methylbenzylcyclopentylamin mit einem Siedepunkt von 102-103°C/0,3 mm Hg erhalten werden.

Folgende Verbindungen wurden nach den in den vorstehenden Beispielen analogen Verfahren hergestellt:

Tabelle 1

20 Beispiel Nr.	R	R ¹	X	Siedepunkt
3		H	Cl	118-120°C/0,05 mm Hg
4		H	Br	117-120°C/0,4 mm Hg
5		-CH ₃	Cl	124-125°C/0,7 mm Hg

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel		R	R ¹	X	Siedepunkt
Nr.					
5	6		H	-NO ₂	128-131°C/0,06 mm Hg
	7		H	-CN	136-137°C/0,3 mm Hg
	8		H	Br	129-130°C/0,01 mm Hg
	9		H	-CH ₃	117-119°C/0,2 mm Hg
	10		H	Cl	118-120°C/0,2 mm Hg
10	11		H	Br	118-120°C/0,01 mm Hg
	12		H	-CH ₃	117-120°C/0,02 mm Hg
	13		H	Cl	108-113°C/0,01 mm Hg
	14		H	Cl	116-120°C/0,1 mm Hg
	15		H	Cl	127-130°C/0,15 mm Hg
15	16	Cyclo-C ₇ H ₁₃	H	Cl	-

Die durch Umsetzung der N-Benzylcycloalkylaminverbindungen der Formel (I) mit verschiedenen Isocyanaten oder Isothiocyanaten hergestellten Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen besitzen ausgezeichnete fungizide Eigenschaften.

Die genannten Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen können für die Kontrolle und Bekämpfung verschiedener, durch Pilze verursachter Pflanzenerkrankungen eingesetzt werden.

Die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellten Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen können gegen Pathogene, welche den über dem Erdreich gelegenen Teil der Pflanzen befallen, eingesetzt werden, ferner gegen Pathogene, welche durch Befall der unter dem Erdreich gelegenen Teile der Pflanzen der Samen oder des Erdreichs Tracheomycose verursachen. Sie sind nur geringfügig toxisch gegenüber Warmblütern und gut verträglich für höhere Pflanzen, d.h. daß sie bei normalen Anwendungskonzentrationen keine Phytotoxizität gegenüber Ackerbauprodukten aufweisen. Die erfindungsgemäßen Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen können daher mit gutem Erfolg gegen die Erreger von Pilzkrankungen an Pflanzen in der Landwirtschaft und im Gartenbau eingesetzt werden.

Derartige Harnstoffe und Thioharnstoffverbindungen können wirksam gegen Pflanzenerkrankungserreger wie Archimycetes, Phycomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Fungi Imperfecti eingesetzt werden. Insbesondere sind sie wirksam gegenüber Basidiomyceten wie z.B. *Pellicularia sasakii*, welche eine der wichtigsten Krankheiten bei Reispflanzen ist, und *Pellicularia filamentosa*, die bei verschiedenen Ackerbauprodukten auftritt. Außerdem besitzen sie ausgezeichnete Wirksamkeit gegenüber *Gortidium centrifugum* bei verschiedenen Ackerbauprodukten, *Pyricularia oryzae* und *Xanthomonas*

oryzae, welche Reispflanzen befallen, Erwinia aroideae an Chinakohl, Xanthomonas citri an Zitrusfrüchten, Cochliobolus miyabeanus an Reispflanzen, Mycosphaerella musicola an Bananen, Botrytis cinerea an verschiedenen Ackerbauprodukten
 5 einschließlich Erdbeeren, Plasmopara viticola an Weintrauben, Glomerella cingulata an Weintrauben, Äpfeln und Birnen, Sclerotinia sclerotiorum an Gemüsen, Colletotrichum lagenarium an Gurken, Diaporthe citri an Zitrusfrüchten, Podospaera leucotricha an Äpfeln, Sphaeroteca fuliginea an
 10 Gurken, Pilzerkrankungen, welche schwarzen Blattbrand verursachen, wie z.B. Alternaria mali an Äpfeln, Alternaria solani an Kartoffeln, Alternaria kikuchiana an Birnen und Pilzen welche Schorf verursachen, wie z.B. Venturia inaequalis an Äpfeln und Venturia pirina an Birnen.

15 Die fungizide Wirksamkeit der aus den erfindungsgemäßen N-Benzylcycloalkylaminverbindungen hergestellten Harnstoff- oder Thioharnstoffverbindungen geht aus den nachstehend angeführten Biotestbeispielen hervor.

Beispiel A

20 Bekämpfung von Blattscheidenbrand an Reispflanzen (Topftest)

Herstellung der Wirkstoffformulierung

Wirkstoff:	50 Gew.-Teile
Trägemittel:	45 Gew.-Teile eines 1 : 5 Gemisches aus Kieselgur und Kaolin
Emulgator:	5 Gew.-Teile eines Polyoxyäthylenalkylphenyläthers

25

Wirkstoff, Trägemittel und Emulgator wurden in den oben angeführten Mengen zu einem benetzbaren Pulver vermischt, welches mit Wasser auf die vorgeschriebene Konzentration verdünnt wird.

30 Testverfahren

Reispflanzen der Varietät Kinnampu wurden in Wag-

nertöpfen mit je 0,0002 Ar unter Überschwemmungsbedingungen gezogen. Bei der Bildung junger Ähren wurde die wie vorstehend beschrieben hergestellte Formulierung der Testverbindung in Mengen von 100 ml auf jeweils 3 Töpfe aufgesprüht.

Am folgenden Tag wurden die Reispflanzen an den Wurzeln mit *Pellicularia sasakii* beimpft, die vorher auf einem Gerstennährboden gezogen worden war und Sklerotien gebildet hatte. Die Beimpfung der Pflanzen wurde in einer Feuchtekammer bei 28-30°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % oder mehr 10 Tage lang fortgesetzt.

Nach Ablauf dieses Zeitraums wurden der Befallsgrad und das Ausmaß der Phytotoxizität bestimmt. Die Prüfung wurde durch Bemessen des Ausbreitungsgrades der Infektionsflecken von der Beimpfungsstelle von der Wurzel ausgehend vorgenommen und der Befallsgrad wurde wie folgt bewertet.

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

worin

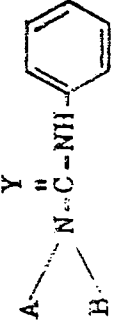
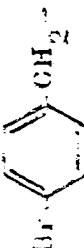
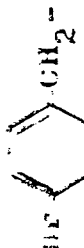
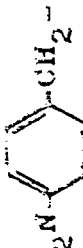
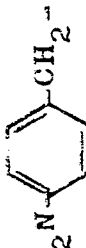
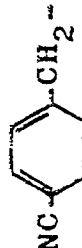
- N = Gesamtzahl der geprüften Reisstengel
 n_0 = Anzahl der Stengel ohne Anzeichen von Befall
 n_1 = Anzahl der Stengel, die von unten an bis zur ersten Blattscheide befallen waren
 n_2 = Anzahl der Stengel, die von unten an bis zur zweiten Blattscheide befallen waren
 n_3 = Anzahl der Stengel, die von unten an bis zur dritten Blattscheide befallen waren

Die Ergebnisse der Tests sind aus Tabelle A ersichtlich:

Tabelle A
Bekämpfung von Blattscheidenbrand an Reispflanzen



A	B	Y	Wirkstoff- konzentration in %	Befalls- grad in %	Phytotoxizität
		0	0,0125 0,025 0,05	0 0 0	- - -
		S	0,0125 0,025 0,05	0 0 0	- - -
		0	0,0125 0,025 0,05	11,7 0 0	- - -
		S	0,0125 0,025 0,05	7,3 0 0	- - -
		0	0,05	3,0	-
		S	0,05	0	-

Verbindung					Phytotoxizität
	A	B	Y	Wirkstoffkonzentration in %	
		O	0,025 0,05	3,5 0	- -
		S	0,025 0,05	1,0 0	- -
		O	0,05	3,0	-
		S	0,05	3,0	-
		O	0,05	10,3	-
		S	0,05	5,7	-
		O	0,05	3,7	-
		S	0,05	1,3	-



A	B	Y	Wirkstoffkonzentration in %	Befallsgrad in %	Phytotoxizität
		S	0,1	8,5	-
		O	0,05	2,7	-
		S	0,025 0,05	4,3 0	- -
	-C ₇ H ₁₃ -cyclo	S	0,1	12,7	-
Polyoxinkomplex keine Behandlung			0,0045 -	21,5 78,3	- -

Anmerkungen: 1) Der Polyoxinkomplex wurde als handelsübliche Vergleichs-
verbindung verwendet
2) "N" in der Phytotoxizitätsspalte bedeutet das vollständige
Fehlen von Phytotoxizität

Beispiel B

Bekämpfung von *Rhizopus oryzae* (Umfallkrankheit der Keimlinge)

Wirkstoffformulierung:

- 5 Wirkstoff: 10 Gew.-Teile
Lösungsmittel: 80 Gew.-Teile Dimethylformamid
Emulgator: 10 Gew.-Teile Polyoxyäthylenalkylphenyl-äther

Testverfahren:

- In einem Autoklaven sterilisiertes Hochland-
10 erdreich (organisches Erdreich) wurde mit *Rhizopus oryzae* beimpft, der auf Weizenkleienährboden 5 Tage lang gezogen worden war, der Mikroorganismus wurde durch Halten des Erdreichs in einer Feuchtkammer während 48 Stunden zum Vermehren gebracht, um das Erdreich zu infizieren. Das wie
15 vorstehend beschrieben infizierte Erdreich wurde in einen Setzkasten mit den Abmessungen 58 cm x 28 cm eingebracht und 2 cm tief verteilt, dann wurden etwa 350 ml ungeschälter Reis der Varietät Asahi, der 48 Stunden in Wasser angequollen und damit zur beginnenden Keimung
20 gebracht worden war, in den Kasten gesät und mit Erdreich bedeckt..

- Das Erdreich wurde darauf mit einer verdünnten, wässerigen Lösung der Wirkstoffformulierung in der vorgeschriebenen Konzentration in Mengen von 500 ml pro
25 Kasten berieselt. Die Setzkästen wurden in einer Feuchtkammer 4 Tage lang bei Temperaturen von 33-35°C gehalten, um die Keimung einzuleiten. Nach Entnahme aus der Feuchtkammer wurden die Setzlinge auf herkömmliche Weise zum Ergrünen und Erhärten gebracht und in einem Treibhaus mit der
30 üblichen Sorgfalt gezogen. 15 Tage nach Beginn der Keimung wurden insgesamt 100 Setzlinge von zwei Stellen in der Mitte jedes Setzkastens entnommen und der Wurzelbefall und der

Befallsgrad mit Umfallkrankheit der Keimlinge wurde nach der nachstehenden Norm bewertet:

- 5 (A) schwerer Befall: alle Wurzeln abgestorben oder verkümmertes Wurzelwachstum, oder alle Wurzelhauben gehemmt.
- (B) leichter Befall: normales Wachstum 1-2 Wurzelhauben und Hauptwurzeln.
- (C) gesund: normales Wachstum von 3 oder mehr Wurzelhauben und Hauptwurzeln.

10 Der Befallsgrad wurde gemäß nachstehender Gleichung berechnet:

$$\text{Befallsgrad} = \frac{3 A_n + B_n}{3N} \times 100$$

worin

- 15 An die Zahl der schwer befallenen Stengel
- Bn die Zahl der leicht befallenen Stengel
- Cn die Zahl der gesunden Stengel
- bedeutet und

N : $A_n + B_n + C_n = 100$ ist.

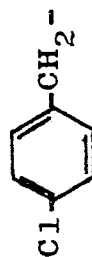
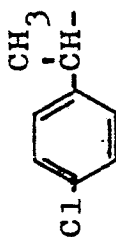
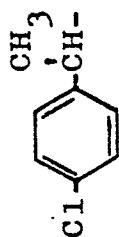
20 Die Testergebnisse sind aus der nachstehenden Tabelle B ersichtlich.

Tabelle B

Bekämpfung von Rhizopus oryzae



A	B	Y	Z	Wirkstoffkonzentration in %	Befallsgrad in %	Phytotoxizität
		S	H	0,1	3,5	-
		S	4-Cl	0,1	0,5	-
		S	4-Cl	0,1	4,5	-
Daconil						
Keine Behandlung (mit Beimischung)						
Keine Behandlung (ohne Beimischung)						
Anmerkungen: 1) Daconil wird als handelsübliche Vergleichsverbindung eingesetzt (Tetrachlorisophthalonitril 75 % benetzbares Pulver)						
2) "-" in der Phytotoxizitätsspalte bedeutet vollständiges Fehlen der Phytotoxizität						



P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. N-Benzylcycloalkylamine der allgemeinen

Formel



5 worin

 R^1 R^2

Wasserstoff oder Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen,
eine Polymethylengruppe mit 4 - 7 C-Atomen, die
gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen
substituiert ist, und

10 X

Halogen, Nitro, Cyan oder Alkyl mit 1 - 4
C-Atomen bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von N-Benzylcyclo-
alkylaminen, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) ein Benzylhalogenid der allgemeinen Formel

15



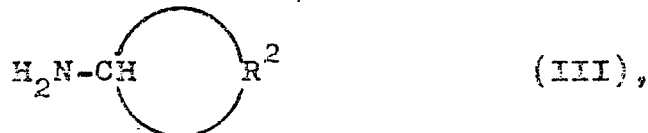
worin

 R^1 und X

Hal

die vorstehend angeführte Bedeutung besitzen und
Halogen, vorzugsweise Chlor, bedeutet, mit einem
Cycloalkylamin der allgemeinen Formel

20

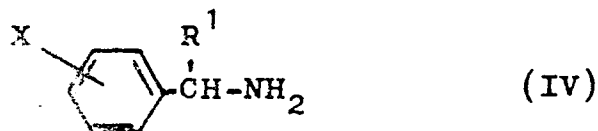


worin

 R^2

die oben angeführte Bedeutung besitzt, gege-
benenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt oder

b) ein Benzylamin der allgemeinen Formel



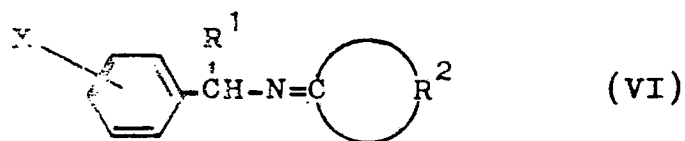
worin

R^1 und X die vorstehend angeführte Bedeutung aufweisen,
mit einem cyclischen Keton der allgemeinen
Formel



worin

R^2 die oben angeführte Bedeutung besitzt umsetzt
und die so erhaltene Schiff'sche Base der
allgemeinen Formel



worin

R^1 , R^2 und X die oben angeführte Bedeutung besitzen,
reduziert.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	TETRAHEDRON LETTERS, Januar 1976, Oxford, ATTA-ur-RAHMAN, A.BASHA und N.WAHEED, "A new method for the reduction of amides to amines with sodium borohydride", Seiten 219-222 * Seite 221 *	1	C 07 C 87/34 C 07 C 121/78 //C 07 C 127/19 C 07 C 157/09 A 01 N 9/12 A 01 N 9/20
X	EXPERIENTIA, vol. 33, Januar 1977, Basel, A.BASHA und A.RAHMAN "A new method for the reduction of amides with zinc ethanol", Seiten 101-102 * Seite 101 *	1	
P	FR - A - 2 359 123 (NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO) * Seite 2, Zeilen 8-11; Seite 5, Zeilen 1-8; Seiten 17-18 *	1	C 07 C 87/34 C 07 C 121/78
	DE - A - 2 403 138 (HOECHST) * Patentansprüche 1, 24, 25 *	1-2	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund C: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes