



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 672 875 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

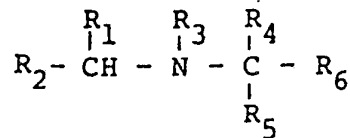
⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: A 01 N 33/04  
A 01 N 43/00  
A 61 K 31/135  
A 61 K 31/33

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 244/87</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 23.01.1987</p> <p>㉓ Priorität(en): 29.01.1986 DE 3602579 19.03.1986 DE 3609123 26.05.1986 DE 3617635 26.05.1986 DE 3617637</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.01.1990</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.01.1990</p>	<p>㉗ Inhaber: Sandoz AG, Basel</p> <p>㉘ Erfinder: Stütz, Anton, Dr., Wien (AT) Nussbaumer, Peter, Dr., Maria Enzersdorf (AT)</p>
---	--

⑤④ Aminderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

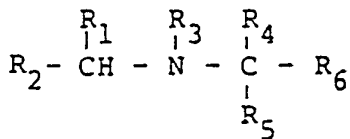
⑤⑦ Die Verbindungen der Formel



worin die Substituenten die in Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, eignen sich als Fungizide und zur Herstellung von antimykotischen und fungiziden Mitteln. Man erhält sie durch verschiedene Verfahren.

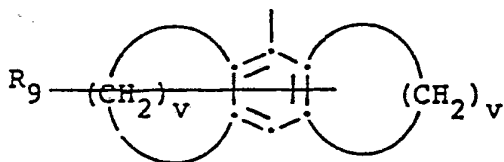
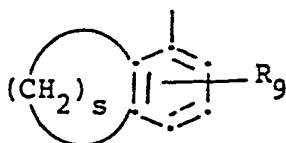
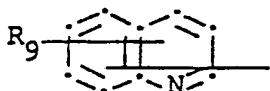
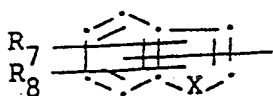
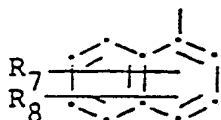
PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Verbindungen der Formel

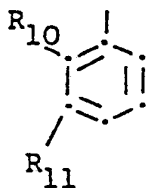


worin

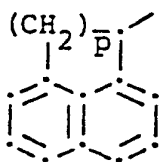
a) R<sub>1</sub> eine Gruppe der Formeln



oder



und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder eine niedrigere Alkylgruppe bedeuten oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit der in Formel I enthaltenen Gruppe -CH- eine Gruppe der Formel

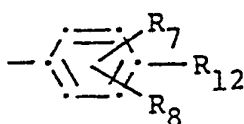


bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niedrigere Alkyl oder niedrigere Alkoxy und R<sub>9</sub> für Wasserstoff, Halogen, niedrigere Alkyl oder niedrigere Alkoxy stehen, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub>

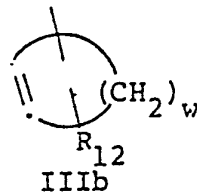
I

unabhängig Wasserstoff, niedrigere Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niedrigere Alkoxy oder niedrigere Alkylthio bedeuten, wobei, wenn R<sub>10</sub> oder R<sub>11</sub> für Wasserstoff, Halogen oder eine niedrigere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niedrigere Alkylimino oder ein Radikal der Formel -(CH<sub>2</sub>)- oder -(O·CH<sub>2</sub>)-, p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel II d ein oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedrigere Alkylgruppe stehen, R<sub>3</sub> für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und R<sub>6</sub> eine Gruppe der Formeln

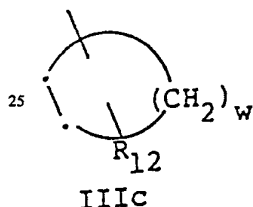
IIa



IIb

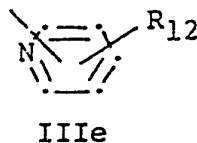


IIc



IIId

oder



IIIf

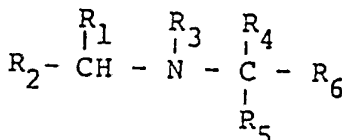
bedeutet, wobei R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> obige Bedeutung besitzen, w für eine ganze Zahl von 2 bis 6, Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine NR<sub>3</sub>-Gruppe, worin R<sub>3</sub> obige Bedeutung besitzt, und R<sub>12</sub> für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedrigere Alkoxy-, eine niedrigere Alkoxyalkyl-, eine niedrigere Alkylthio-, eine Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niedrigere Alkoxy, niedrigere Alkylthio, Phenylalkoxy, niedrigere Alkoxyphenyl, niedrigere Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder

b) R<sub>1</sub> eine Gruppe der Formeln IIa bis IIIf, wie unter a) definiert, bedeutet, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Gruppe bilden, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> obige Bedeutung besitzen, zur Herstellung von antimykotischen und fungiziden Mitteln.

2. Fungizide Zusammensetzungen, enthaltend eine Verbindung der Formel I, wie in Anspruch 1 definiert, in freier Form oder in einer für die Landwirtschaft geeigneten Salzform und einen inerten fungiziden Träger oder ein Lösungsmittel.

IIg

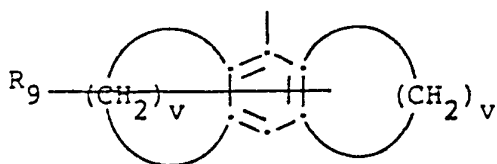
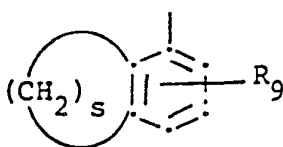
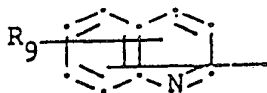
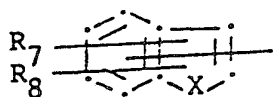
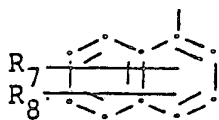
3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



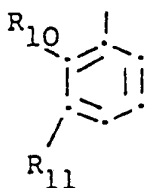
worin

I

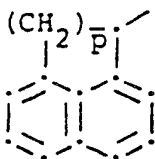
a)  $R_1$  eine Gruppe der Formeln



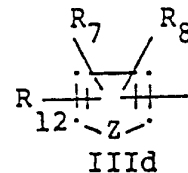
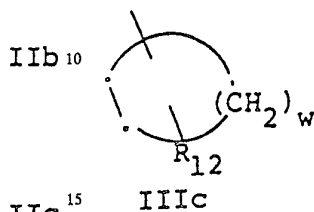
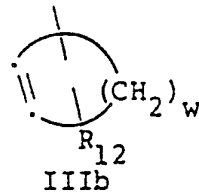
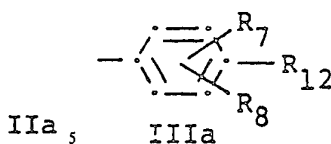
oder



und  $R_2$  Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit der in Formel I enthaltenen Gruppe  $-\text{CH}-$  eine Gruppe der Formel

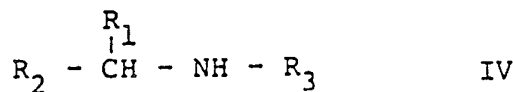


bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und  $R_9$  für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel  $-(\text{CH}_2)-$  oder  $-(\text{O}\cdot\text{CH}_2)-$ , p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel IIId ein oder zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können,  $R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen,  $R_3$  für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und  $R_6$  eine Gruppe der Formeln

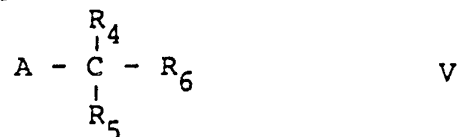


bedeutet, wobei  $R_7$  und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen, w für eine ganze Zahl von 2 bis 6, Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $\text{NR}_3$ -Gruppe, worin  $R_3$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder

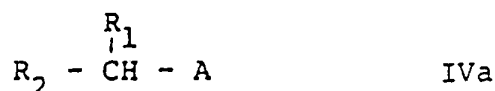
b)  $R_1$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIIf, wie unter a) definiert, bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen eine  $-(\text{CH}_2)_u$ -Gruppe bilden, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



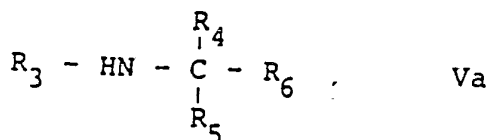
worin  $R_1$  bis  $R_3$  obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



worin A eine abspaltbare Gruppe ist und  $R_4$  bis  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, oder eine Verbindung der Formel

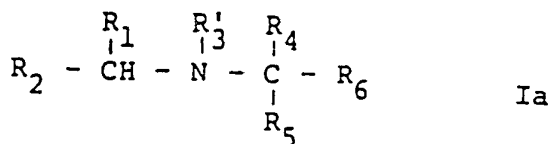


worin  $R_1$ ,  $R_2$  und A obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel

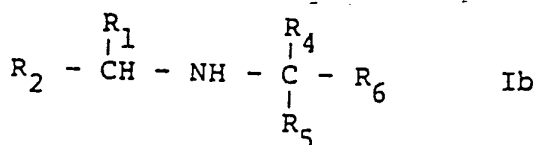


worin  $R_3$  bis  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, umsetzt.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

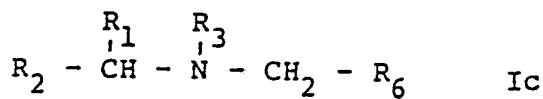


worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen und  $R_3'$  für eine Cycloalkyl-, Halogenalkyl- oder niedere Alkylgruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man in eine Verbindung der Formel

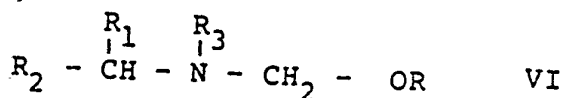


worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, die Gruppe  $R_3'$  einführt.

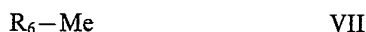
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin  $R_1, R_2, R_3$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

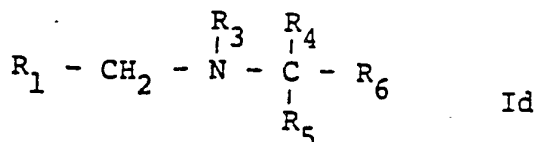


worin  $R_1$  bis  $R_3$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen und  $R$  für eine niedere Alkylgruppe steht, mit einer Verbindung der Formel

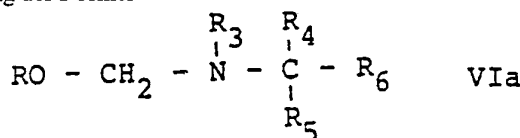


worin  $R_6$  obige Bedeutung besitzt und  $Me$  für ein Metalläquivalent steht, umsetzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin  $R_1, R_3, R_4, R_5$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

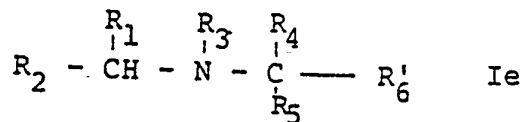


worin  $R$  die in Anspruch 5 und  $R_3$  bis  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel

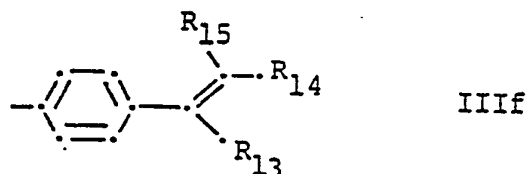


worin  $R_1$  und  $Me$  obige Bedeutung besitzen, umsetzt.

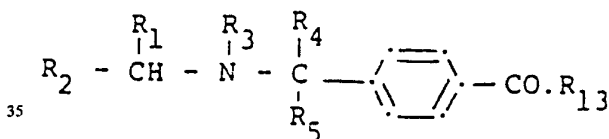
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



15 worin  $R_1$  bis  $R_3$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben und  $R_6'$  für eine Gruppe der Formel

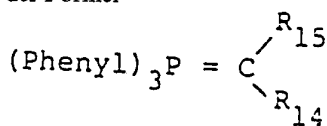


25 steht, wobei  $R_{13}, R_{14}$  und  $R_{15}$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, Phenyl-, Phenylalkoxy-, niedere Alkoxyphenyl-, niedere Alkylphenyl-, Halogenphenylgruppe, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

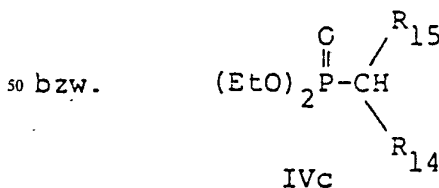


VIb

worin  $R_1$  bis  $R_5$  die in Anspruch 3 und  $R_{13}$  die in diesem Anspruch angegebene Bedeutung besitzen, mit einem Wittig-Reagens der Formel

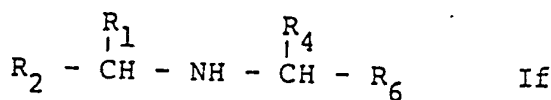


IVb

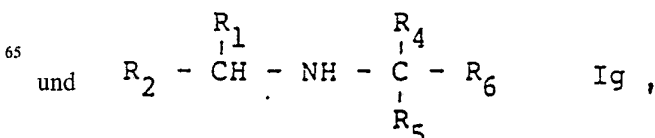


55 worin  $R_{14}$  und  $R_{15}$  die in diesem Anspruch angegebene Bedeutung besitzen, umsetzt.

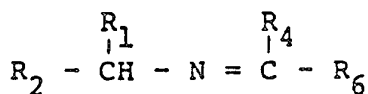
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



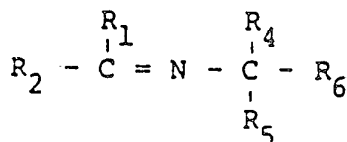
60



worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Schiff'sche Base der Formel

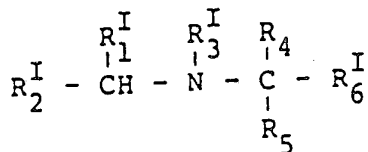


bzw.



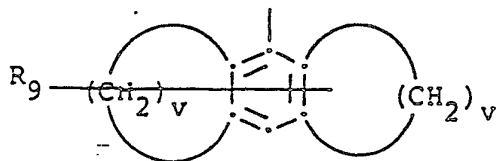
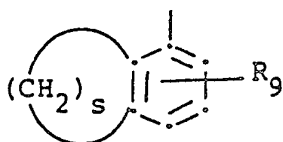
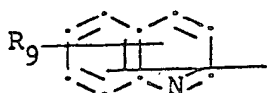
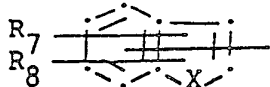
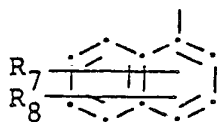
worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen, reduziert.

### 9. Verbindungen der Formel

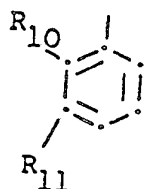


worin

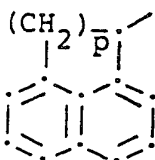
a)  $R_1^I$  eine Gruppe der Formeln



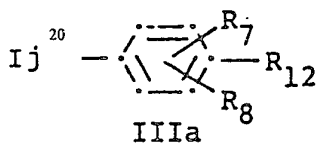
oder



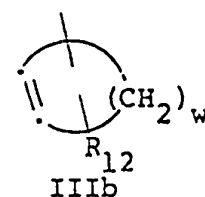
und  $R_2^I$  Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten oder  $R_1^I$  und  $R_2^I$  zusammen mit der in Formel Ij enthaltenen Gruppe



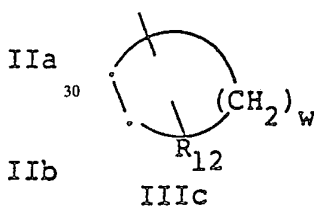
bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und  $R_9$  für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel  $-(\text{CH}_2)-$  oder  $-(\text{O}\cdot\text{CH}_2)-$ , p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel IIId ein oder zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können,  $R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen,  $R_3^I$  für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und  $R_6^I$  eine Gruppe der Formeln



20



25



30

35

40

45

50

55

60

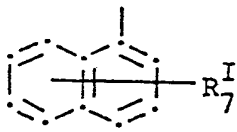
65

bedeutet, wobei  $R_7$  und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen, w für eine ganze Zahl von 2 bis 6, Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $\text{NR}_3^I$ -Gruppe, worin  $R_3^I$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder

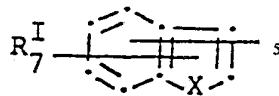
b)  $R_1^I$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIIf, wie unter a) definiert, bedeutet,  $R_2^I$  und  $R_3^I$  zusammen eine  $-(\text{CH}_2)_u-$  Gruppe bilden, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4, R_5$  und  $R_6^I$  obige Bedeutung besitzen, mit der Massgabe, dass,

a) wenn  $R_1^I$  für den Naphthylrest,  $R_2^I, R_4$  und  $R_5$  für Wasserstoff,  $R_3^I$  für Wasserstoff und  $R_6^I$  für eine Gruppe der Formel IIIa, worin  $R_8$  Wasserstoff bedeutet, stehen,  $R_{12}$  und  $R_7$  nicht gleichzeitig Halogen bedeuten und  $R_{12}$  nicht für Halogen oder Methyl steht, wenn  $R_7$  Wasserstoff bedeutet, und

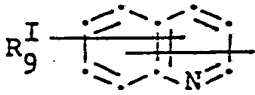
b) wenn R<sub>1</sub><sup>I</sup> für eine Gruppe der Formeln



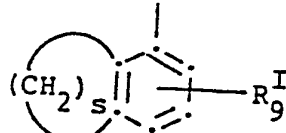
IIa'



IIb'

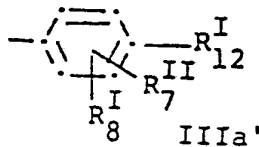


IIc'



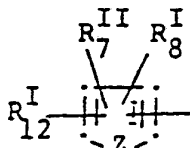
IIId'

worin R<sub>7</sub><sup>I</sup> und R<sub>9</sub><sup>I</sup> Wasserstoff, eine niedere Alkyl-, eine niedere Alkoxygruppe oder Halogen bedeuten und s obige Bedeutung besitzt, R<sub>2</sub><sup>I</sup> für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe, X für Sauerstoff, Schwefel oder Imino, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> für Wasserstoff stehen, R<sub>6</sub><sup>I</sup> nicht für eine Gruppe der Formeln



IIIa'

oder



IIIId'

worin Z<sup>I</sup> Sauerstoff oder Schwefel, R<sub>7</sub><sup>II</sup> Wasserstoff, R<sub>8</sub><sup>I</sup> Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkylgruppe und R<sub>12</sub><sup>I</sup> Wasserstoff, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkylgruppe oder Halogen bedeuten, steht.

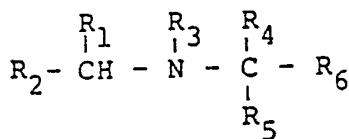
10. Das N-Methyl-N-(1-naphthylmethyl)-4-(2-phenyl-2-propyl)benzylamin als Verbindung der Formel I nach Anspruch 9 in freier Form oder in Salzform.

11. Die Verbindung der Formel I nach Anspruch 9, in der R<sub>1</sub> 1-Naphthyl, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoff, R<sub>3</sub> Methyl und R<sub>6</sub> 4-tert-Butylphenyl bedeuten, in freier Form oder in Salzform.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Aminderivaten zur Herstellung von Antimykotiken und Fungiziden.

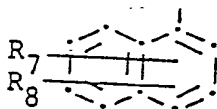
Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von Verbindungen der Formel



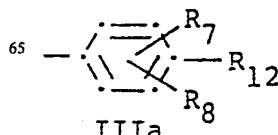
I

worin

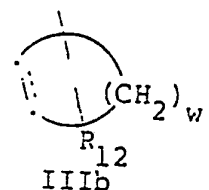
a) R<sub>1</sub> eine Gruppe der Formeln



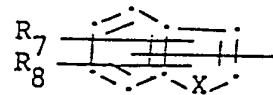
IIa



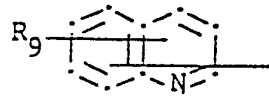
IIIa



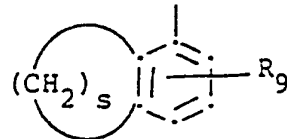
IIb



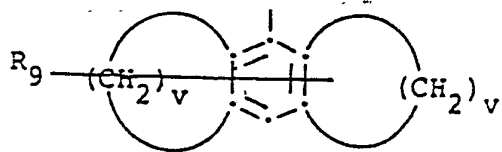
IIb



IIc

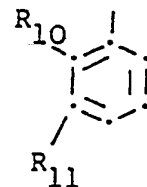


IIId



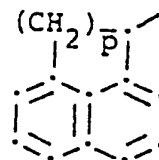
IIe

oder



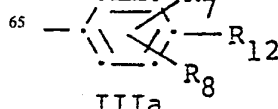
IIIf

und R<sub>2</sub> Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit der in Formel I enthaltenen Gruppe -CH- eine Gruppe der Formel

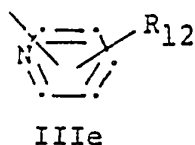
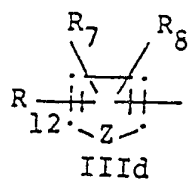
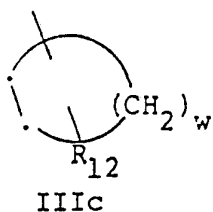


IIIf

bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und R<sub>9</sub> für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn R<sub>10</sub> oder R<sub>11</sub> für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel -(CH<sub>2</sub>)- oder -(O·CH<sub>2</sub>)-, p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel IIId ein oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen, R<sub>3</sub> für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und R<sub>6</sub> eine Gruppe der Formeln



IIIa



oder

bedeutet, wobei  $R_7$  und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen, w für eine ganze Zahl von 2 bis 6, Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $NR_3$ -Gruppe, worin  $R_3$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder

b)  $R_1$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIc, wie unter a) definiert, bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen eine  $-(CH_2)_u$ -Gruppe bilden, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, als Antimykotika und Agrofungizide.

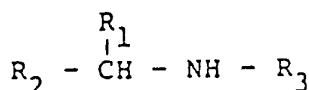
Jeder niedere Alkyl- oder niedere Alkoxyrest besitzt 1 bis 4 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 oder 1 Kohlenstoffatom. Alkyleinheiten haben 1 bis 12 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome. Jeder Alkenyl- oder Alkynylrest besitzt 3 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatome, beispielsweise Allyl, Propenyl oder Propinyl. Diese Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Ein bevorzugter Cycloalkylidenrest ist Cyclohexyliden. Der Ausdruck Cycloalkyl muss so verstanden werden, dass er Polycyclogruppen einschließt, wie Bornyl oder Adamantyl, vorzugsweise ist er aber Cyclohexyl, Cyclopentyl oder Cyclopropyl.

Zweckdienlicher Weise sind  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  Wasserstoff oder Halogen. X ist zweckdienlicher Weise Schwefel, Imino oder niederes Alkylimino.  $R_1$  ist vorzugsweise ein Rest der Formeln IIc oder IIId, oder insbesondere IIa und IIb.  $R_2$  ist vorzugsweise Wasserstoff und  $R_3$  zweckdienlicher Weise niederes Alkyl.

Die Werte für p, s, u, v und w werden zweckdienlicher Weise so gewählt, dass ein sieben-, vorzugsweise ein fünf- oder sechsgliedriger Ring entsteht. Halogen steht für Fluor, Chlor oder Brom.

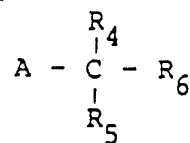
Die vorliegende Erfindung umfasst auch Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel



IV

worin  $R_1$  bis  $R_3$  obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



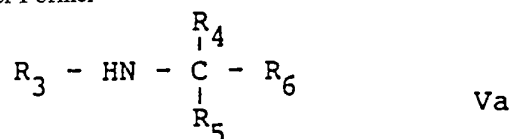
V

worin A eine abspaltbare Gruppe ist und  $R_4$  bis  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, oder eine Verbindung der Formel



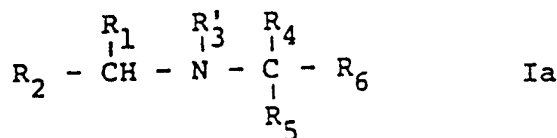
IVa

worin  $R_1$ ,  $R_2$  und A obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



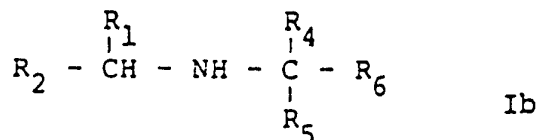
Va

worin  $R_3$  bis  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, umsetzt oder b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel



Ia

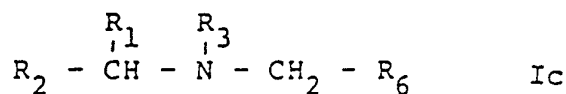
worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen und  $R_3'$  für eine Cycloalkyl-, Halogenalkyl- oder niedere Alkylgruppe steht, in eine Verbindung der Formel



Ib

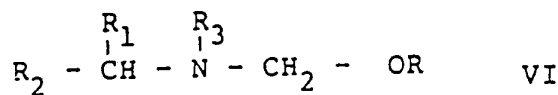
worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, die Gruppe  $R_3'$  einführt oder

c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel



Ic

worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, eine Verbindung der Formel



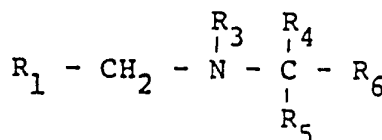
VI

worin  $R_1$  bis  $R_3$  obige Bedeutung besitzen und R für eine niedere Alkylgruppe steht, mit einer Verbindung der Formel



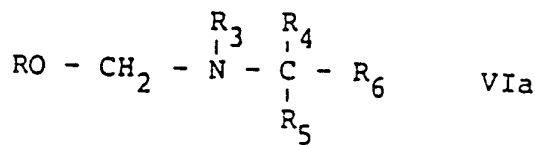
VII

worin  $R_6$  obige Bedeutung besitzt und Me für ein Metalläquivalent steht, oder zur Herstellung von Verbindungen der Formel

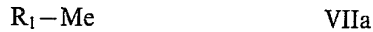


Id

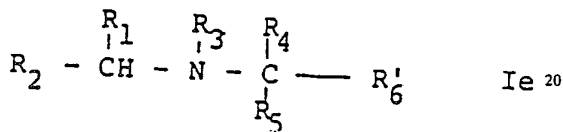
worin  $R_1, R_3, R_4, R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, eine Verbindung der Formel



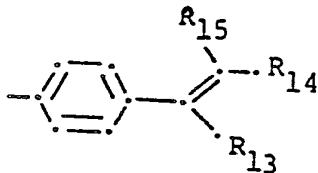
worin  $R$  und  $R_3$  bis  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



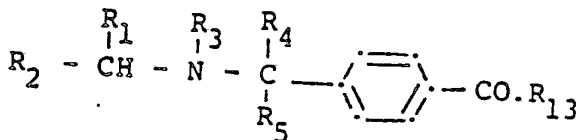
worin  $R_1$  und  $\text{Me}$  obige Bedeutung besitzen, umgesetzt oder d) zur Herstellung von Verbindungen der Formel



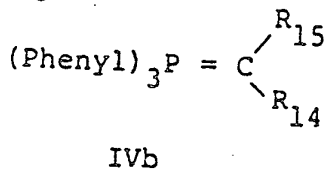
worin  $R_1$  bis  $R_3$  obige Bedeutung haben und  $R_6'$  für eine Gruppe der Formel



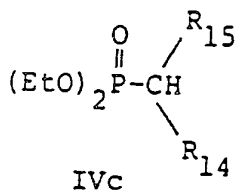
steht, wobei  $R_{13}, R_{14}$  und  $R_{15}$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, eine niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, Phenyl-, Phenylalkoxy-, niedere Alkoxyphenyl-, niedere Alkylphenyl-, Halogenphenylgruppe, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen, eine Verbindung der Formel



worin  $R_1$  bis  $R_5$  und  $R_{13}$  obige Bedeutung besitzen, mit einem Wittig-Reagens der Formel

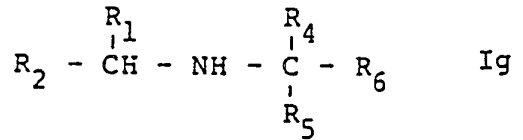
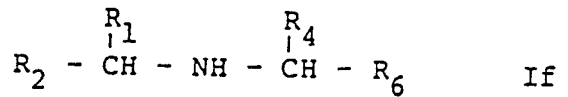


bzw.

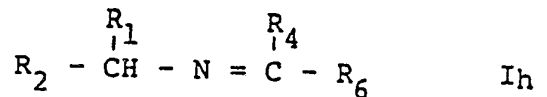


worin  $R_{14}$  und  $R_{15}$  obige Bedeutung besitzen, in an sich bekannter Weise umgesetzt, oder

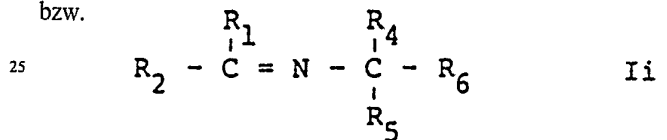
e) zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, eine Schiffische Base der Formel



bzw.



worin  $R_1, R_2, R_4, R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen, reduziert.

Verfahren a) kann in für die Herstellung tertiärer Amine konventioneller Weise durch Kondensation von analogen Ausgangsmaterialien durchgeführt werden. Das Verfahren kann in einem inerten Lösungsmittel wie einem niederen Alkanol, beispielsweise Ethanol, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol oder Toluol, einem cyclischen Ether wie Dioxan, oder einem Carbonsäuredialkylamid wie Dimethylformamid, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt zweckdienlicher Weise zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Das Verfahren wird zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Säurebindemittels, beispielsweise Alkalimetallcarbonat wie Natriumcarbonat, durchgeführt. Die Abgangsgruppe A ist zweckdienlicher Weise Jod oder vorzugsweise Brom oder Chlor oder ein organischer Sulfonyloxyrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Alkylsulfonyloxy, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Mesityloxy, oder Alkylphenylsulfonyloxy, vorzugsweise mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Tosyloxy.

Verfahren b) kann in für Alkylierung von sekundären Aminen konventioneller Weise ausgeführt werden, z. B. durch direkte Alkylierung mit einem Alkylierungsmittel, z. B. mit einem Halogenid oder Sulfat, oder durch reduktive Alkylierung, insbesondere durch Reaktion mit einem geeigneten Aldehyd und darauffolgende oder gleichzeitige Reduktion. Reduktive Alkylierung kann geeigneterweise ausgeführt werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel Ib in einem inerten Lösungsmittel, z. B. in einem niederen Alkanol wie Methanol mit dem entsprechenden Aldehyd. Die Reduktion kann beispielsweise mit einem komplexen Metallhydrid als Reduktionsmittel wie  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{NaCNBH}_3$  durchgeführt werden. Die Reduktion kann auch beispielsweise durch wässrige  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ -Lösung (H. Loibner et al., Tetrahedron Letters 1984, 2535) oder durch Verwendung von Ameisensäure, die gleichzeitig als Reduktionsmittel und Reaktionsmedium dienen kann, durchgeführt werden.

Verfahren c) kann in für Organometallreaktionen konventioneller Weise durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, z. B. in einem Ether, zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Verfahren d) kann in für Wittigreaktionen konventioneller Weise, vorzugsweise in einem aprotischen Lösungsmittel wie einem cyclischen Ether, z. B. Tetrahydrofuran oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt werden.

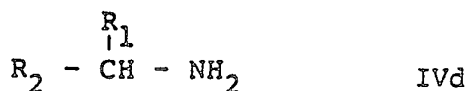
Die Reduktion nach Verfahren e) kann beispielsweise mit einem komplexen Hydrid, wie  $\text{NaBH}_4$  ausgeführt werden. Vorzugsweise wird in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel, z. B. in einem niederen Alkohol wie Methanol und bei Raumtemperatur reagieren gelassen.

Aus dem Reaktionsgemisch können die Endverbindungen in an sich bekannter Weise isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden.

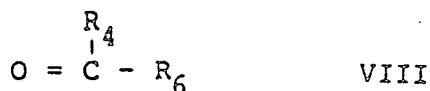
Freie Basenformen der Verbindungen der Formel I können in Salzformen überführt werden und umgekehrt. Geeignete Säureadditionssalze sind z. B. Hydrochlorid, Hydrogenfumarat oder Naphthalin-1,5-disulfonat.

Die Ausgangsverbindungen der Formel VI und VIa können durch Umsetzung der entsprechenden Amine der Formel IV bzw. Va mit Formaldehyd und einem niederen Alkohol der Formel ROH erhalten werden.

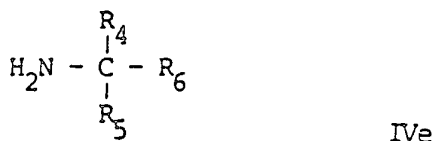
Die Verbindungen der Formel Ih können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



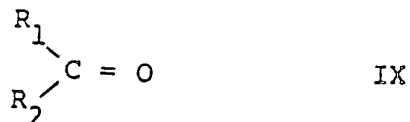
worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



worin  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_6$  obige Bedeutung besitzen, die Ausgangsverbindungen der Formel II durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



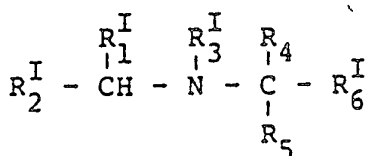
worin  $\text{R}_4$  bis  $\text{R}_6$  obige Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  obige Bedeutung besitzen, erhalten werden.

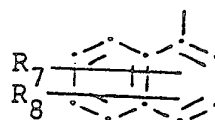
Die übrigen Ausgangsverbindungen sind bekannt oder können analog zu bekannten Verfahren bzw., analog wie in den Beispielen beschrieben, hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft auch Verbindungen der Formel

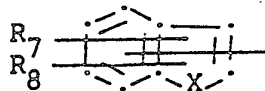


worin

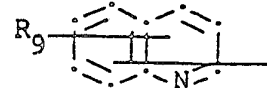
a)  $\text{R}_1^{\text{I}}$  eine Gruppe der Formeln



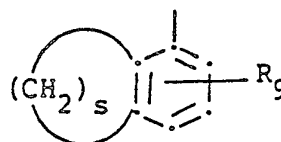
IIa



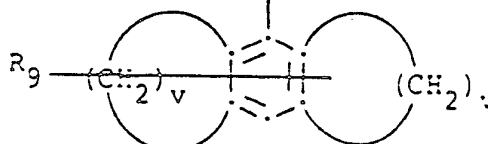
IIb



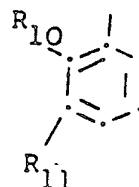
IIc



IIId



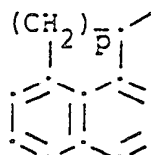
IIe



IIIf

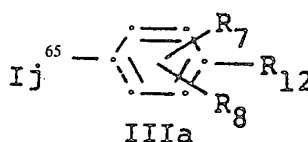
oder

und  $\text{R}_2^{\text{I}}$  Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten oder  $\text{R}_1^{\text{I}}$  und  $\text{R}_2^{\text{I}}$  zusammen mit der in Formel IIj enthaltenen Gruppe  $-\text{CH}-$  eine Gruppe der Formel

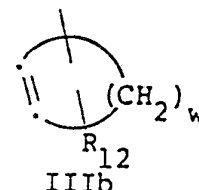


IIj

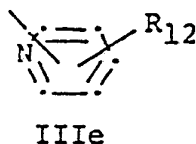
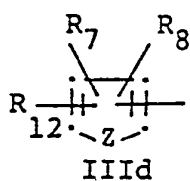
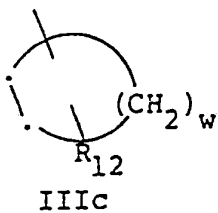
bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und  $\text{R}_9$  für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn  $\text{R}_{10}$  oder  $\text{R}_{11}$  für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel  $-(\text{CH}_2)-$  oder  $-(\text{O}\cdot\text{CH}_2)-$ , p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel IIId ein oder zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen,  $\text{R}_3^{\text{I}}$  für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und  $\text{R}_6^{\text{I}}$  eine Gruppe der Formeln



IIj



IIIB



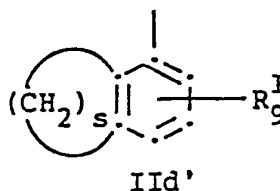
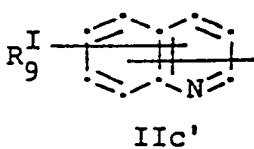
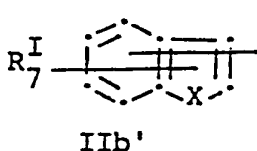
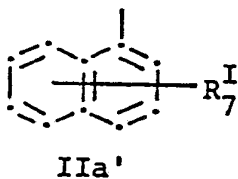
oder

bedeutet, wobei  $R_7$  und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen,  $w$  für eine ganze Zahl von 2 bis 6,  $Z$  für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $NR_3^I$ -Gruppe, worin  $R_3$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder

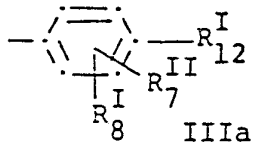
b)  $R_1^I$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIe, wie unter a) definiert, bedeutet,  $R_2^I$  und  $R_3^I$  zusammen eine  $-(CH_2)_u$ -Gruppe bilden, wobei  $u$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6^I$  obige Bedeutung besitzen, mit der Massgabe, dass,

a) wenn  $R_1^I$  für den Naphthylrest,  $R_2^I$ ,  $R_4$  und  $R_5$  für Wasserstoff,  $R_3^I$  für Wasserstoff und  $R_6^I$  für eine Gruppe der Formel IIIa, worin  $R_8$  Wasserstoff bedeutet, stehen,  $R_{12}$  und  $R_7$  nicht gleichzeitig Halogen bedeuten und  $R_{12}$  nicht für Halogen oder Methyl steht, wenn  $R_7$  Wasserstoff bedeutet, und

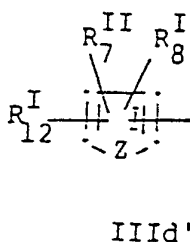
b) wenn  $R_1^I$  für eine Gruppe der Formeln



worin  $R_7^I$  und  $R_9^I$  Wasserstoff, eine niedere Alkyl-, eine niedere Alkoxygruppe oder Halogen bedeuten und  $s$  obige Bedeutung besitzt,  $R_2^I$  für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe,  $X$  für Sauerstoff, Schwefel oder Imino,  $R_4$  und  $R_5$  für Wasserstoff stehen,  $R_6^I$  nicht für eine Gruppe der Formeln



oder



worin  $Z^I$  Sauerstoff oder Schwefel,  $R_7^{II}$  Wasserstoff,  $R_8^I$  Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkylgruppe und  $R_{12}^I$  Wasserstoff, eine Alkyl-, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkylgruppe oder Halogen bedeuten, steht.

5 Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen zur Verwendung als Antimykotika und Agrofungizide sind die Verbindungen der Formel Ij.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind solche, worin  $R_1$  für eine Gruppe der Formeln

10 IIa bis IIe und  $R_2$  für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen eine Gruppe der Formel IIg bedeuten, wobei in den Formeln IIa bis IIg  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und  $R_9$  für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere

15 Substituent nicht Wasserstoff bedeutet,  $X$  für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel  $-(CH_2)-$ ,  $p$  für 1, 2 oder 3,  $s$  für 3, 4 oder 5 und  $v$  für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel II d ein oder zwei  $CH_2$ -Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel

20 ersetzt sein können,  $R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen,  $R_3$  für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und  $R_6$  eine Gruppe der Formeln IIIa, IIIb, IIIc, IIIId oder IIIe bedeutet, wobei  $R_7$

25 und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen,  $w$  für eine ganze Zahl von 2 bis 6,  $Z$  für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $NR_3$ -Gruppe, worin  $R_3$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch niederes Alkoxy substituiert sein und eine Carbonylgruppe

30 enthalten können, oder

b)  $R_1$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIe, wie unter a) definiert, bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen eine  $-(CH_2)_u$ -Gruppe bilden, wobei  $u$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen.

35 Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind solche, worin

40 a)  $R_1$  für eine Gruppe der Formeln IIa oder IIb  
b)  $R_2$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl, insbesondere für Wasserstoff  
c)  $R_3$  für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere für niederes Alkyl und  
d)  $R_6$  für eine Gruppe der Formel IIIa stehen, wobei  $R_7$  und  $R_8$  für Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy, insbesondere für Wasserstoff,  $X$  für Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere für Schwefel,  $R_4$  und  $R_5$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl, insbesondere für Wasserstoff, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen stehen, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können.

45 Formel I sind solche, worin

50 a)  $R_1$  für eine Gruppe der Formeln IIa oder IIb  
b)  $R_2$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl, insbesondere für Wasserstoff  
c)  $R_3$  für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere für niederes Alkyl und  
d)  $R_6$  für eine Gruppe der Formel IIIa stehen, wobei  $R_7$  und  $R_8$  für Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy, insbesondere für Wasserstoff,  $X$  für Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere für Schwefel,  $R_4$  und  $R_5$  für Wasserstoff oder niederes Alkyl, insbesondere für Wasserstoff, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkynyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen stehen, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können.

55 Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind solche, worin  $R_1$  für eine Gruppe der Formeln IIa, IIb, IIc, II d oder IIe und  $R_2$  für Wasserstoff oder eine

60

65

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I sind solche, worin  $R_1$  für eine Gruppe der Formeln IIa, IIb, IIc, II d oder IIe und  $R_2$  für Wasserstoff oder eine

niedere Alkylgruppe stehen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen eine Gruppe der Formel IIg bedeuten, wobei  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig für Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy und  $R_9$  für Wasserstoff, Halogen, niederes Alkyl oder niederes Alkoxy stehen,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, Halogen, Trifluormethyl, niederes Alkoxy oder niederes Alkylthio bedeuten, wobei, wenn  $R_{10}$  oder  $R_{11}$  für Wasserstoff, Halogen oder eine niedere Alkoxygruppe steht, der andere Substituent nicht Wasserstoff bedeutet, X für Sauerstoff, Schwefel, Imino, niederes Alkylimino oder ein Radikal der Formel  $-(CH_2)-$  oder  $-(O \cdot CH_2)-$ , p für 1, 2 oder 3, s für 3, 4 oder 5 und v für 3, 4, 5 oder 6 stehen und in der Gruppe der Formel II d ein oder zwei  $CH_2$ -Gruppen durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können,  $R_4$  und  $R_5$  gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe stehen,  $R_3$  für Wasserstoff, eine Cycloalkyl-, eine Halogenalkyl- oder eine Alkylgruppe steht und  $R_6$  eine Gruppe der Formeln IIIa, IIIb, IIIc, IIId oder IIIe bedeutet, wobei  $R_7$  und  $R_8$  obige Bedeutung besitzen, w für eine ganze Zahl von 2 bis 6, Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine  $NR_3$ -Gruppe, worin  $R_3$  obige Bedeutung besitzt, und  $R_{12}$  für eine Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl-, eine Cycloalkyl-, eine Cycloalkylalkyl-, eine niedere Alkoxy-, eine niedere Alkoxy-carbonyl-, eine niedere Alkylthio-, die Phenyl-, eine Phenylalkyl-, eine Trialkylsilyl-, eine Dialkylphenylsilylgruppe oder für Halogen steht, wobei die Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Phenyl- und Phenylalkylgruppen durch Phenyl, niederes Alkoxy, niederes Alkylthio, Phenylalkoxy, niederes Alkoxyphenyl, niederes Alkylphenyl, Halogenphenyl, Halogen oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus substituiert sein und eine Carbonylgruppe enthalten können, oder  $R_1$  eine Gruppe der Formeln IIa bis IIe bedeutet,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen eine  $-(CH_2)_n$ -Gruppe bilden, wobei u eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  obige Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel I besitzen vorteilhafte chemotherapeutische Eigenschaften, insbesondere zeigen sie bei lokaler oder oraler Anwendung eine antimykotische Wirkung. Diese Wirkung konnte durch Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Gattungen und Arten von Myceten, z. B. von *Trichophyton* spp, *Aspergillus* spp, *Microsporum* spp, *Sporothrix schenckii* und *Candida* spp, sowohl in vitro im Röhrchenverdünnungstest bei Konzentrationen von 0,003 bis 50  $\mu\text{g/ml}$  wie auch in vivo im experimentellen Hautmykose-Modell am Meerschweinchen und durch intravaginale-intrauterine bzw. disseminierte Infektion nachgewiesen werden. Beim Hautmykose-Modell wird die Substanz in Polyäthylenglykol aufgenommen und 7 Tage hindurch einmal täglich auf der infizierten Hautoberfläche verrieben. Die antimykotische Wirkung konnte ab einer Konzentration von 0,1 bis 2% festgestellt werden. Die orale Wirksamkeit wurde in vivo am Meerschweinchen-Trichophytie-Modell in einem Dosisbereich ab ca. 2 bis 70 mg/kg Körpergewicht nachgewiesen.

Für die Anwendung hängt die zu verabreichende Dosis von der verwendeten Verbindung und der Verabreichungsart sowie der Behandlungsart ab. Man erhält bei grösseren Säugtieren zufriedenstellende Ergebnisse bei Verabreichung einer täglichen Dosis von ca. 70 bis 2000 mg. Diese Menge kann gegebenenfalls in entsprechend kleineren Dosen zweibis viermal täglich oder in Retardform gegeben werden. Die Verbindungen der Formel I können in ähnlicher Weise wie die für diesen Verwendungszweck bekannten Präparate, z. B. Griseofulvin angewendet werden. Die geeignete Tagesdosis für eine bestimmte Verbindung wird dabei von einigen Faktoren abhängen, z. B. von ihrer relativen Wirksamkeit. Beispielsweise wurde festgestellt, dass die bevorzugte Verbin-

dung dieser Erfindung, das N-Methyl-N-(1-naphthylmethyl)-4-(2-phenyl-2-propyl)benzylamin eine kurative Dosis (d.i. die Dosis, bei der alle mit *Trichophyton mentagrophytes*  $\Delta$  158 infizierten Meerschweinchen mykologisch geheilt sind) von etwa  $9 \times 6 \text{ mg/kg}$  in Miglyol im Vergleich zur kurativen Dosis von etwa  $9 \times 60 \text{ mg/kg}$  für Griseofulvin in diesem Test besitzt. Es ist daher angezeigt, dass diese Verbindungen in ähnlicher oder geringerer Dosierung als die normalerweise für Griseofulvin verwendeten eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel I können in Form der freien Basen oder in Form pharmazeutisch unbedenklicher Säureadditionssalze verwendet werden, wobei die Salze grössenordnungsmässig die gleiche Wirksamkeit besitzen wie die entsprechenden freien Basen. Geeignete Säureadditionssalze sind z. B. die Hydrochloride, Hydrogenfumarate und Naphthalin-1,5-disulfonate.

Die Verbindungen der Formel I können oral, topical, intravenös oder parenteral verabreicht werden. Bei der Herstellung entsprechender Verabreichungsformen können die Verbindungen der Formel I mit entsprechenden Träger- und Hilfsstoffen wie Lactose, Maisstärke, Talk, Magnesiumstearat usw. vermischt werden. Die Verbindungen der Formel I können auch in Form von Salben oder Tinkturen verabreicht werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen in freier Form oder in einer für die Landwirtschaft geeigneten Salzform oder in Form von Metallkomplexen sind als Fungizide geeignet zur Bekämpfung von phytopathogenen Fungi. Die gute fungizide Wirkung geht u. a. aus in vivo Tests gegen *Uromyces appendiculatus* (Bohnenrost) auf Stangenbohnen wie auch gegen andere Rostpilze (*Hemileia*, *Puccinia*) auf Kaffee, Weizen, Flachs, Pelargonium und Löwenmaul und gegen *Erysiphe cichoracearum* auf der Gurke und gegen andere echte Mehltaupilze (*E. graminis* f. sp. *tritici*, *E. gram.* f. sp. *hordei*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*) auf Weizen, Gerste, Äpfel und Rebe bei Testkonzentrationen von 0,0008 bis 0,05% hervor. Weitere interessante Wirkungen werden u. a. in vitro gegen *Ustilago maydis* mit Konzentrationen von 0,8 bis 200 ppm, in vivo gegen *Rhizoctonia solani* mit Konzentrationen von 10 bis 160 ppm, berechnet auf das Volumen des Substrates, erzielt. Da in den Tests auch eine gute Pflanzenverträglichkeit und ein gutes systemisches Verhalten festgestellt wird, eignen sich die erfindungsgemässen Verbindungen demnach zur Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens zwecks Bekämpfung phytopathogener Fungi, beispielsweise zur Bekämpfung von Basidiomycetes, Ascomycetes, Oomycetes, Deuteromycetes, insbesondere von Basidiomycetes der Ordnung Uredinales (Rostpilze) wie *Puccinia* spp, *Hemileia* spp, *Uromyces* spp, von Ascomycetes der Ordnung Erysiphales (echte Mehltäue), wie *Erysiphe* spp, *Podosphaera* spp und *Uncinula* spp, wie auch von *Phoma*, *Rhizoctonia*, *Helminthosporium*.

Die Menge der eingesetzten erfindungsgemässen Verbindung ist von verschiedenen Faktoren abhängig, solche Faktoren sind beispielsweise die Art der erfindungsgemässen Verbindung, das Subjekt der Behandlung (Pflanze, Boden, Saatgut), die Behandlungsart (Giessen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen, Inkrustieren), der Zweck der Behandlung (prophylaktisch oder therapeutisch), die Art der zu behandelnden Fungi und die Anwendungszeit.

Im allgemeinen werden befriedigende Resultate erhalten, wenn die erfindungsgemässe Verbindung im Falle einer Pflanzen- oder Bodenbehandlung in einer Menge von ungefähr 0,005 bis 2, vorteilhaft von ungefähr 0,01 bis 1 kg/Hektar eingesetzt wird. Die Behandlung kann gewünschtenfalls wiederholt werden, z. B. in einem 8- bis 30-tägigen Inter-

vall. Wird die Verbindung bei einer Saatgutbehandlung eingesetzt, erhält man im allgemeinen befriedigende Resultate, wenn die Verbindung in einer Menge von ungefähr 0,05 bis 0,5, vorteilhaft von ungefähr 0,1 bis 0,3 g/kg Samen eingesetzt wird.

Der Ausdruck «Boden» umfasst jedes Wachsmedium, d. h. Bodenart, sei es natürlich oder künstlich.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können in einer grossen Reihe von Kulturpflanzen Anwendung finden, beispielsweise in Soja, Kaffee, Zierpflanzen (u. a. Pelargonie, Rose), Gemüse (u. a. Erbse, Gurke, Sellerie, Tomate und Bohnenpflanze), Zuckerrüben, Zuckerrohr, Baumwolle, Flachs, Mais, Weinrebe, Kern- und Steinfrüchte (Äpfel, Birnen, Pflaumen), und sind besonders geeignet zwecks Anwendung in Getreide (z. B. Weizen, Hafer, Gerste), insbesondere in Weizen.

Die Erfindung umfasst als zusätzlichen Gegenstand fungizide Zusammensetzungen, enthaltend als Fungizid eine erfindungsgemässe Verbindung in freier Form oder in einer für die Landwirtschaft geeigneten Salzform und einen inerten fungiziden Träger oder ein Lösungsmittel. Im allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen ungefähr 0,0005 bis 90, vorteilhaft ungefähr 0,1 bis 60 Gewichtsprozent, an Aktivsubstanz.

Die Zusammensetzungen können in konzentrierter Form, welche man vor der Anwendung verdünnt, oder in verdünnter Form sein, die direkt verwendet werden kann. Beispiele von bevorzugten Formen sind benetzbare Pulver, Emulsionskonzentrate, Staubformen, Sprühformen, Granulate und Formen, in denen die Aktivsubstanz mit Verzug freigelassen wird, sowie Formen, in denen die üblichen Träger und/oder Verdüner und/oder andere Hilfsmittel eingebaut werden, welche in der Landwirtschaft gebräuchlich bzw. geeignet sind. Anwendungsformen von solchen Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,0005 und 10 Gewichtsprozent einer erfindungsgemässen Verbindung als Aktivsubstanz. Typische Spray-Suspensionen können zum Beispiel 0,0005 bis 0,05, vorteilhaft 0,001 bis 0,02 Gewichtsprozent, an Aktivbestandteil enthalten. Konzentrierte Formen von Zusammensetzungen für den fungiziden Einsatz enthalten im allgemeinen ungefähr 2 bis 90, vorteilhaft ungefähr 5 bis 70 Gewichtsprozent einer erfindungsgemässen Verbindung als Aktivstoff.

Formen von Emulsionskonzentrate enthalten ungefähr 10 bis 70, vorteilhaft ungefähr 20 bis 60 Gewichtsprozent an Aktivbestandteil. Bevorzugt sind feste Zusammensetzungen.

Die Zusammensetzungen, welche insbesondere für Sprays zubereitet werden, enthalten vorteilhaft ein oberflächenaktives Hilfsmittel, wie einen flüssigen Polyglykolether, ein fettartiges Alkylsulfat oder ein Ligninsulfonat. Zusätzlich zu den üblichen Trägern und oberflächenaktiven Hilfsmitteln können die erfindungsgemässen Formulierungen weitere zusätzliche Hilfsmittel mit speziellen Eigenschaften für spezielle Zwecke enthalten, z. B. Stabilisatoren, Desaktivatoren (für feste Formulierungen an Trägern mit einer oberflächenaktiven Verbindung gebunden), Wirkstoffe oder Hilfsmittel mit speziellen Eigenschaften für spezielle Zwecke enthalten, z. B. Stabilisatoren, Desaktivatoren (für feste Formulierungen an Trägern mit einer oberflächenaktiven Verbindung gebunden), Wirkstoffe oder Hilfsmittel, um das Anhaften an Pflanzen zu verbessern, Korrosionsinhibitoren, Anti-Schaummittel und Farbstoffe. Ausserdem können weitere Fungizide, Bakterizide oder andere, die Wirkung begünstigende Aktivstoffe, z. B. Insektizide, den Formulierungen beigefügt werden.

Beispiele für fungizide Formulierungen werden im folgenden beschrieben:

#### a) Benetzbare Pulverformulierung

50 Teile einer Verbindung der Formel I werden mit 2 Teilen Laurylsulfat, 3 Teilen Natriumligninsulfonat und 45 Teilen fein verteiltem Kaolinit so lange gemahlen, bis die mittlere Teilchengrösse unter 5 Mikron ist. Die erhaltene Sprayflüssigkeit kann als Spray für das Blätterwerk wie auch zur Durchtränkung bei den Wurzeln bzw. als Wurzelspray eingesetzt werden.

#### b) Granulatformulierung

Auf 94,5 Gewichtsteile Quarzsand in einem Trommelmischer werden 0,5 Gewichtsteile eines Bindemittels (ein nicht-ionisches Tensid) aufgesprüht und das Ganze tüchtig gemischt. 5 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I werden hierauf zugegeben und kräftig gemischt, um eine Granulatformulierung mit einem Teilchenbereich von 0,3 bis 0,7 mm zu erhalten. Das Granulat kann dem Boden beigegeben werden, in dem die Pflanzen behandelt bzw. aufgezogen werden sollen.

#### c) Emulsionskonzentration

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I werden mit 30 Gewichtsteilen Iso-octylphenyl-octaglykolether und 45 Gewichtsteilen einer Petroleumfraktion mit einem Siedepunktbereich von 210–280 °C ( $D_{20}$ : 0,92) gemischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser bis zur gewünschten Konzentration verdünnt werden.

#### d) Samenüberzug bzw. Samenbehandlung

45 Teile einer Verbindung der Formel I werden mit 1,5 Teilen eines Ethylenoxydanlagerungsproduktes von Diamylphenoldecaglykolether, 2 Teilen Spindelöl, 51 Teilen fein gemahlenem Talk und 0,5 Teilen Rhodamin B gemischt. Die Mischung wird in einer Contraplex-Mühle bei 10 000 rpm gemahlen, bis die durchschnittliche Teilchengrösse kleiner als 20 Mikron erreicht ist. Das so erhaltene trockene Pulver besitzt gute Haftbarkeit und kann dem Samen bzw. dem Saatgut beigefügt werden, z. B. durch Mischen während 2 bis 5 Minuten in einem sich langsam drehenden Kessel.

In den nachfolgenden Beispielen, die die Erfindung näher erläutern, ihren Umfang aber in keiner Weise einschränken sollen, sind alle Temperaturangaben in Celsiusgraden.

#### Beispiel 1:

45 N-(5,7-Difluor-1-naphthylmethyl)-N-methyl-4-tert.butylbenzylamin (Verfahren a)

Zu einem Gemisch von 0,3 g N-Methyl-4-tert.butylbenzylamin, 0,25 g Kaliumkarbonat und 5 ml absolutem Dimethylformamid werden 0,4 g 5,7-Difluor-1-brommethyl-naphthalin zugetropft und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zwischen Ether und Wasser verteilt. Die organische Phase wird getrocknet und eingedampft. Das reine Produkt wird nach Chromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Hexan-Essigester = 95/5) als Öl erhalten.

#### Beispiel 2:

N-(4-tert. Butyl-1-cyclohexenylmethyl-1-naphthylmethylamin (Verfahren e)

60 2 g 4-tert. Butyl-1-cyclohexencarbaldehyd, 1,9 g 1-Naphthylmethylamin und 15 ml Toluol werden mit Molsieb 4Å vier Stunden auf 70° erwärmt. Das Gemisch wird filtriert, mit Ether nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in 30 ml absolutem Methanol gelöst und innerhalb einer halben Stunde mit 2 Portionen zu je 0,5 g Natriumborhydrid versetzt. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt. Die or-

ganische Phase wird getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Methanol gelöst, mit einem Überschuss an methanolischer Salzsäurelösung versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Isopropanol/Ether umkristallisiert. Durch Behandlung mit 1 N Natronlauge und Extraktion mit Ether wird die Titelverbindung als reine Base als Öl erhalten. Fp(Hydrochlorid): 153 – 155°.

## Beispiel 3:

N-(4-tert. Butyl-1-cyclohexenylmethyl)-N-(1-naphthylmethyl)-methylamin (Verfahren b)

0,8 g N-(4-tert. Butyl-1-cyclohexenylmethyl)-1-naphthylmethylamin werden mit 13 ml 1 N NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und durch Zugabe von 15 ml Dioxan in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 1,1 ml 37%iger Formalinlösung wird das Gemisch eine halbe Stunde auf 60° erhitzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeethert. Nach dem Trocknen und Eindampfen der organischen Phase wird das reine Produkt als Öl erhalten.

## Beispiel 4:

N-Methyl-N-(1-naphthylmethyl)-4-(2-phenyl-2-propyl)-benzylamin (Verfahren c)

Aus 3 g 2-(4-Bromphenyl)-2-phenylpropan und 265 mg Magnesium wird in 25 ml Ether die Grignardverbindung hergestellt. Unter starkem Rühren werden bei Raumtemperatur 2,5 g N-Ethoxymethyl-N-methyl-1-naphthylmethylamin in 5 ml Ether zugetropft und das Gemisch anschlies-

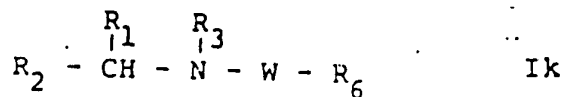
send 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von gesättigter Ammonchloridlösung wird 1/2 Stunde gerührt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Essigester = 95/5) wird das reine Produkt als Öl erhalten.

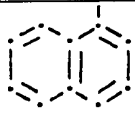
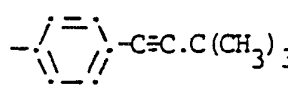
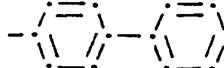
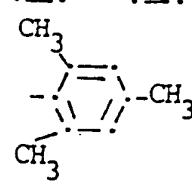
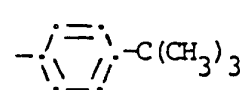
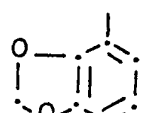

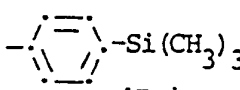
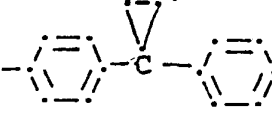

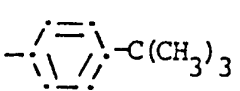
## Beispiel 5:

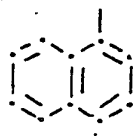
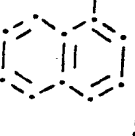
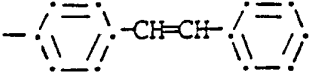
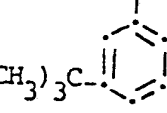
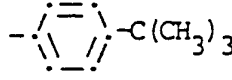
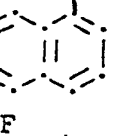

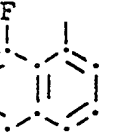
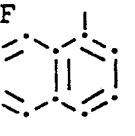
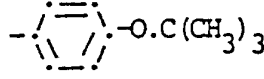
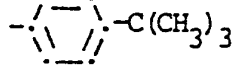
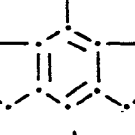

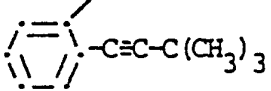
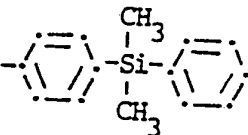
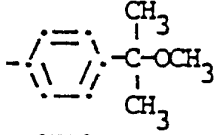
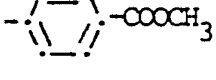
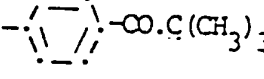
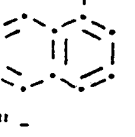
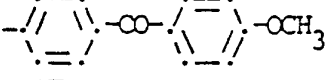
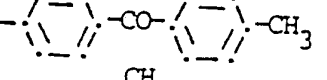
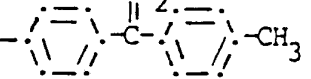
N-Methyl-N-(1-naphthylmethyl)-4-[1-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzylamin (Verfahren d):

1,37 g Methyltriphenylphosphoniumbromid/Natriumamid werden in 5 ml Toluol bei Raumtemperatur 15 Minuten gerührt. Man fügt 1 g N-Methyl-N-(1-naphthylmethyl)-4-(4-methoxybenzoyl)benzylamin hinzu und erhitzt 1,5 Stunden zum Rückfluss. Nach Einengen wird der Rückstand in Ether aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach Einengen mit Toluol an Kieselgel chromatographiert. Die Titelverbindung wird als Öl erhalten.

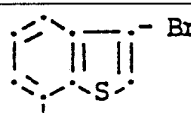

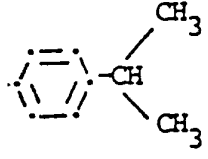
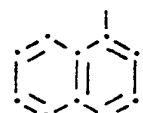
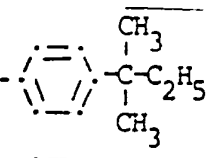
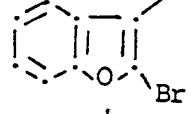
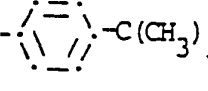
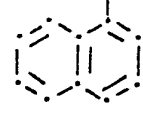
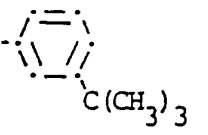
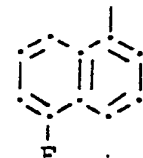
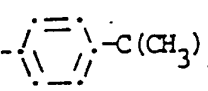
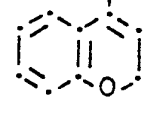

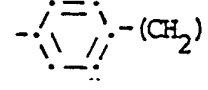
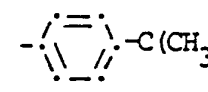
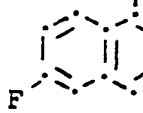
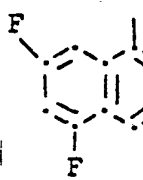
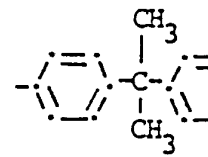
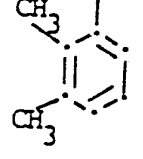
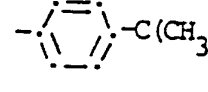
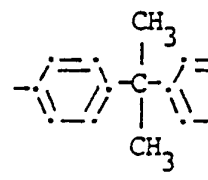
Analog wie in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben, können auch folgende Verbindungen der Formel Ik erhalten werden:



Bp:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W	R <sub>6</sub>	
6		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
7	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
8	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
9	- " -	$-(\text{CH}_2)^4-$		-CH <sub>2</sub> -		Öl
10		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
11		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
12	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
13		$-(\text{CH}_2)^4-$		-CH <sub>2</sub> -		Fp: 68–72°
14	- " -		CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl

Bp:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W	R <sub>6</sub>	
15		H	CH <sub>3</sub>	-CH-   CH <sub>3</sub>	- " -	Öl
16		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Fp: 90-95°
17		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
18		H		-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
19		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
20		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Fp: 83,5-88,5°
21	- " -	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	-CH <sub>2</sub> -		Öl
22		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
23		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
24	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
25	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
26	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
27	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
28		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
29	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
30	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl

Bp:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W	R <sub>6</sub>	
31	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
32	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
33	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
34	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
35	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
36	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Fp(HCl): 205-207°
37	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
38		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
39	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
40	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
41		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
42		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Fp(CHl): 182-184°
43	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
44		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
45		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
46		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl

Bp:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W	R <sub>6</sub>	
47		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
48		H	H	-CH <sub>2</sub> -		Öl
49	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
50		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl, Fp(HCl): 169-171°
51		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
52		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
53		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl, Fp(HCl): 210-214°
54		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
55		H	H	-CH <sub>2</sub> -		Öl
56	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
57	- " -	H	H	-CH <sub>2</sub> -		Öl
58		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
59		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
60		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
61	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl

Bp:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	W	R <sub>6</sub>	
62		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
63		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
64		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
65		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl: Fp(HCl): 186-189°
66		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
67		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
68	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
69		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
70		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	- " -	Öl
71		H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl
72	- " -	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -		Öl

Die benötigten Ausgangsprodukte können beispielsweise folgendermassen erhalten werden:

A) 4-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzylbromid (für Beispiel 6):  
3,35 g 4-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)toluol, 3,47 g N-Bromsuccinimid und 100 mg Dibenzoylperoxid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 8 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch chromatographische Reinigung über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel wird das reine Produkt als Öl erhalten.

Analog wie unter A) beschrieben, können auch folgende Verbindungen erhalten werden:

60

B) 4-Brommethyl-4'-methylbenzophenon (für Beispiel 29):  
Öl

65

C) 2-(4-Brommethylphenyl)-2-(4-toluol)propan  
(für Beispiel 35): Öl

D) 3-tert.-Butylbenzylbromid (für Beispiele 17 und 52): Öl

E) 2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzylbromid  
(für Beispiel 23): Öl

F) 4-(2-Methoxy-2-propyl)benzylbromid (für Beispiel 25):  
Öl

G) 3-Brommethyl-6-tert.butylpyridin (für Beispiel 72): Öl

H) N-Methyl-4-phenylbenzylamin (für Beispiel 7):  
10 g 4-Biphenylcarbaldehyd und 40 ml 33%ige Methylaminlösung in Ethanol werden mit 4A-Molsieb über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird filtriert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 60 ml Ethanol mit 2 g Natriumborhydrid versetzt und 3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand zwischen Ether und Wasser verteilt und die organische Phase getrocknet und eingedampft. Die reine Base wird durch Kieselgelchromatographie mit Dichlormethan/Ethanol (9/1) als Öl erhalten.

Analog wie unter H) beschrieben, können auch folgende Verbindungen erhalten werden:

I) N-(2,3-Methylendioxybenzyl)methylamin  
(für Beispiel 10): Öl

J) N-(1-Naphthylmethyl)cyclopropylamin (für Beispiel 18):  
Öl

K) N-Methyl-2,3-dimethylbenzylamin  
(für Beispiele 60 und 61): Öl

L) N-Ethoxymethyl-N-methyl-1-naphthylmethylamin  
(für Beispiele 4, 37, 50 und 71):

21 g N-Methyl-1-naphthylmethylamin und 9 g abs. Ethanol werden unter Eiskühlung portionsweise mit 3,6 g Paraformaldehyd versetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan versetzt, filtriert und eingedampft. Das reine Produkt wird nach einer Vakuumdestillation (1,3 mbar/135–138°) als hellgelbes Öl erhalten.

M) N-(5,7-Difluor-1-naphthylmethyl)methylamin  
(für Beispiel 59):

a) 4-(2,4-Difluorphenyl)-4-on-buttersäure:

11,4 g 1,3-Difluorbenzol und 28 g Aluminiumchlorid werden in 75 ml Dichlormethan vorgelegt und bei 38° mit 10 g Bernsteinsäureanhydrid in kleinen Portionen versetzt. Nach der Zugabe wird 6 Stunden rückflussgekocht. Das Gemisch wird auf Eis/Salzsäure gegossen, mit Dichlormethan versetzt und 1/2 Stunde gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wird mit Ether gewaschen und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. FP: 113–115°.

b) 4-(2,4-Difluorphenyl)buttersäure:

50 g Zink, 5 g Quecksilber(II)chlorid, 2,5 ml konz. Salzsäure und 75 ml Wasser werden 10 Minuten gut durchgerührt. Die Flüssigkeit wird abdekantiert und das amalgamierte Zink mit 30 ml Wasser, 75 ml konz. Salzsäure, 3 ml Essigsäure und 16 g 4-(2,4-Difluorphenyl)-4-on-buttersäure in 40 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wird 8 Stunden zum Rückfluss erhitzt, wobei nach je 2 Stunden 10 ml konz. Salzsäure nachgegeben werden. Die organische Phase wird abgetrennt, die vom Zink dekantierte Lösung mit Toluol extra-

hiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in überschüssiger 1 N Natronlauge gelöst, mit 200 mg Palladium auf Aktivkohle versetzt und 36 Stunden bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Das Gemisch wird filtriert, angesäuert und mit Ether extrahiert. Das kristalline Rohprodukt kann durch Kugelrohrdestillation bei 0,13 mbar/120° gereinigt werden. Fp: 45–47°.

c) 5,7-Difluor-1-tetralon:

120 g Polyphosphorsäure und 12 g Phosphorpentoxid werden bei 60° gerührt, bis das Gemisch homogen vorliegt. 4,3 g 4-(2,4-Difluorphenyl)buttersäure werden eingetragen und das Gemisch 1,5 Stunden bei 80° gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumcarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet, mit etwas Aktivkohle gerührt und eingedampft. Das Rohprodukt kann durch Kieselgelchromatographie (Laufmittel: Hexan/Essigester = 4/1) oder durch Vakuumsublimation bei 0,65 mbar/100° gereinigt werden. Fp: 89–91°.

d) 5,7-Difluor-1-methyl-1-tetralol:

2 g 5,7-Difluor-1-tetralon werden in 20 ml Ether gelöst und zu der aus 0,34 g Magnesium und 2 g Methyljodid in Ether hergestellten Grignardverbindung getropft. Nach 2,5 Stunden Rückfluss wird das Gemisch auf Eis gesättigte Ammonchloridlösung gegossen und 1/2 Stunde gerührt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert und durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Essigester = 9/1) reines Produkt als farbloses Öl erhalten.

e) 5,7-Difluor-1-methylnaphthalin:

2,5 g 5,7-Difluor-1-methyl-1-tetralol, 3,6 g Triphenylmethanol und 2,6 g Trifluoressigsäureanhydrid werden in 16 ml Trifluoressigsäure 5 Stunden rückflusserhitzt. Das Gemisch wird auf Eiswasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das ölige Rohprodukt kann durch Chromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Hexan) gereinigt werden.

f) 5,7-Difluor-1-brommethylnaphthalin:

1,35 g 5,7-Difluor-1-methylnaphthalin werden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff 4,5 Stunden mit 1,4 g N-Bromsuccinimid und 50 mg Dibenzoylperoxid zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinheit des kristallinen Rohprodukts genügt für die Weiterverarbeitung. Fp: 74–76,5°.

g) N-(5,7-Difluor-1-naphthylmethyl)methylamin:

2,3 g 5,7-Difluor-1-brommethylnaphthalin werden in 10 ml Ethanol gelöst und langsam unter Kühlung zu 15 ml einer 33%igen Methylaminlösung in Ethanol getropft. Nach 1 Stunde wird die Kühlung entfernt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 N Salzsäure aufgenommen, die wässrige Phase mit Ether gewaschen und mit festem Kaliumcarbonat alkalisch gemacht. Durch Extraktion mit Ether wird die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten. Fp.(HCl): 224–228°.

N) 5,8-Difluor-1-brommethylnaphthalin (für Beispiel 19):

a) 5,8-Difluor-4-methyl-1-tetralol:

5 g 5,8-Difluor-4-methyl-1-tetralon werden in 75 ml Methanol gelöst und mit 1 g Natriumborhydrid in kleinen Portionen versetzt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch eingeengt und der Rückstand zwischen Wasser

und Ether verteilt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Durch Umkristallisation aus n-Hexan wird das reine Produkt als farblose Kristalle erhalten. Fp: 73 – 75°.

b) 5,8-Difluor-1-methylnaphthalin:

3 g 5,8-Difluor-4-methyl-1-tetralol werden mit 1 g Schwefel 5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das kalte Gemisch wird mit Ether verdünnt, filtriert und das Lösungsmittel bei 0° entfernt. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Hexan) wird das Produkt gereinigt.

c) 5,8-Difluor-1-brommethylnaphthalin:

Man verfährt analog wie unter If) beschrieben und erhält die reine Verbindung nach Chromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Hexan/Essigester = 98/2).

O) (5-Fluor-1-naphthylmethyl)methylamin für Beispiele 53 und 65):

a) 5-Fluor-1-naphthaldehyd:

1,95 g 5-Fluor-1-naphthonitril werden in 40 ml abs. Toluol gelöst und auf –30° gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 11 ml Diisobutylaluminiumhydrid (20% in Toluol) zugegeben und dann 2 Stunden ohne Kühlung weitergerührt. Das Gemisch wird auf 75 ml eisgekühlte 3 N Salzsäure gegossen und 4 Stunden stark gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Das reine Produkt wird nach Umkristallisation aus Ether/Petroläther als farblose Kristalle erhalten. Fp: 93°.

b) (5-Fluor-1-naphthylmethyl)methylamin:

Die Verbindung wird aus 5-Fluor-1-naphthaldehyd und Methylamin analog wie im Beispiel 2 beschrieben als farbloses Öl erhalten.

P) 4-(Dimethylphenylsilyl)benzylbromid (für Beispiel 24):

a) 4-(Dimethylphenylsilyl)toluol:

5 g Bromtoluol werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei –65° langsam mit der äquimolaren Menge an Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Nach 30 Minuten bei –65° werden 5 g Dimethylphenylchlorosilan zugegeben und anschließend die Kühlung entfernt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch auf Eiswasser gegossen, mit Dichlormethan extrahiert und danach kugelrohrdestilliert (0,13 mbar/95°).

b) 4-(Dimethylphenylsilyl)benzylbromid:

Man verfährt analog wie unter A) beschrieben und erhält ein Rohprodukt, das sich ohne weitere Reinigung zur Weiterreaktion eignet.

Q) 1-Phenyl-1-(4-brommethylphenyl)ethylen (für Beispiel 31):

a) 1-Methoxy-1-phenyl-1-tolyloethan:

2 g 1-Phenyl-1-tolyloethanol werden mit 0,56 g 80% NaH in 50 ml Tetrahydrofuran über Nacht gerührt, man fügt 3,7 g Methyljodid hinzu und rührt 6 Stunden. Man arbeitet mit wässriger HCl auf, extrahiert mit Dichlormethan und reinigt das ölige Produkt über eine Kieselgelsäule mit Cyclohexan als Elutionsmittel.

b) 1-Phenyl-1-(4-brommethylphenyl)ethylen:

Man verfährt wie unter A) beschrieben und erhält, ausgehend von 1-Methoxy-1-phenyl-1-tolyloethan, die Titelverbindung als Öl.

R) 5-Chlor-2-(4-brommethylbenzoyl)thiophen (für Beispiel 32):

a) 5-Chlor-2-(4-methylbenzoyl)thiophen:

5,17 g AlCl<sub>3</sub> werden in 1,2 Dichlorethan suspendiert. Unter Kühlung tropft man 3,84 g 2-Chlorthiophen und 5 g p-Toluylochlord zu, rührt 1,5 Stunden bei Raumtemperatur, arbeitet mit wässriger HCl auf, extrahiert mit Dichlormethan und reinigt das ölige Produkt an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel.

b) 5-Chlor-2-(4-brommethylbenzoyl)thiophen:

Man verfährt analog wie unter A) beschrieben und erhält, ausgehend von 5-Chlor-2-(4-methylbenzoyl)thiophen, die Titelverbindung als Öl.

S) 1-(4-chlorphenyl)-1-(4-aminomethylphenyl)cyclopropan (für Beispiel 34):

a) 1-(4-Chlorphenyl)-1-(4-cyanophenyl)ethylen:

Man verfährt analog wie in Beispiel 5 beschrieben und erhält, ausgehend von 4-Chlor-4'-cyanobenzophenon, ein öliges Produkt, das direkt weiter umgesetzt werden kann.

b) 1-(4-Chlorphenyl)-1-(4-cyanophenyl)cyclopropan:

600 mg Kupferpulver werden mit 10 mg J<sub>2</sub> in 10 ml Toluol angeätzt. Man fügt 1,2 g Dijodmethan und 500 mg 1-(4-Cyanophenyl)-1-(4-chlorphenyl)ethylen hinzu und kocht 140 Stunden unter Rückfluss. Man filtriert, engt das Filtrat ein und chromatographiert den öligen Rückstand an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel.

c) 1-(4-Chlorphenyl)-1-(4-aminomethylphenyl)cyclopropan:

230 mg Lithiumaluminiumhydrid werden in 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Man tropft 234 mg 1-(4-Chlorphenyl)-1-(4-cyanophenyl)cyclopropan in 5 ml Tetrahydrofuran zu und erwärmt 18 Stunden zum Rückfluss. Man hydrolysiert mit 1 N HCl und extrahiert mit Dichlormethan. Die ölige Titelverbindung wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

T) N-Methyl-3-tert.butyl-2-methoxybenzylamin (für Beispiele 62 und 63):

a) 3-tert.Butyl-2-methoxybenzylbromid:

Man verfährt analog wie unter A) beschrieben und erhält, ausgehend von (2-tert.Butyl-6-methylphenyl)methyläther, ein Rohprodukt, das für die Weiterverarbeitung geeignet ist.

b) N-Methyl-3-tert.butyl-2-methoxybenzylamin:

Man verfährt analog wie unter M/g) beschrieben und erhält die Verbindung als farbloses Öl.

U) 1-Phenyl-[1-(4-aminomethyl)phenyl]cyclopropan (für Beispiel 12):

Man verfährt analog wie unter S) beschrieben und erhält, ausgehend von 1-Phenyl-1-(4-cyanophenyl)ethylen, die Titelverbindung als Öl.

NMR-Spektren

Bsp.: Spektrum

- 1 7.9–8.1 (m, 1H); 7.6–7.8 (m, 1H); 7.2–7.6 (m, 6H); 6.98 (ddd, J = 10.5 + 8.5 + 2.5 Hz, 1H); 3.83 (s, 2H); 3.57 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).
- 2 8.0–8.25 (m, 1H); 7.65–8.0 (m, 2H); 7.30–7.65 (m, 4H); 5.55–5.80 (m, 1H); 4.18 (s, 2H); 3.26 (s, 2H); 1.55–2.30 (m, 5H); 1.50 (s, 1H); 1.0–1.4 (m, 2H); 0.87 (s, 9H).
- 3 8.2–8.45 (m, 1H); 7.65–7.95 (m, 2H); 7.30–7.65 (m, 4H); 5.55–5.75 (m, 1H); 3.85 (s, 2H); 2.94 (s, 2H); 2.12 (s, 3H); 1.65–2.2 (m, 5H); 1.05–1.50 (m, 2H); 0.86 (s, 9H).

- 4 8.10–8.34 (m, 1H); 7.64–7.95 (m, 2H); 7.03–7.58 (m, 13H); 3.92 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.66 (s, 6H).
- 5 8.20–8.44 (m, 1H); 7.75–7.85 (m, 2H); 7.37–7.58 (m, 4H); 7.23–7.36 (m, 6H); 6.82–6.87 (m, 2H); 5.34–5.38 (m, 2H); 3.95 (s, 2H); 3.81 (s, 3H); 3.60 (s, 2H); 2.21 (s, 3H).
- 6 8.18–8.36 (m, 1H); 7.65–7.95 (m, 2H); 7.18–7.60 (m, 8H); 3.90 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 7 8.26–8.33 (m, 1H); 7.75–7.88 (m, 2H); 7.28–7.62 (m, 13H); 3.96 (s, 2H); 3.63 (s, 2H); 2.23 (s, 3H).
- 8 7.64–8.05 (m, 3H); 7.27–7.53 (m, 4H); 6.86 (s, 2H); 3.85 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.33 (s, 6H); 2.25 (s, 3H); 2.13 (s, 3H).
- 9 8.20–9.00 (br, 1H); 7.10–7.95 (m, 10H); 3.75–3.95 (m, 1H); 3.77 (d, 1H,  $J=13.5$  Hz); 3.00–3.25 (m, 1H); 2.80 (d, 1H,  $J=13.5$  Hz); 1.45–2.10 (m, 7H); 1.27 (s, 9H).
- 10 7.32 (s, 4H); 6.70–6.95 (m, 3H); 5.95 (s, 2H); 3.54 (s, 2H); 3.52 (s, 2H); 2.20 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 11 8.15–8.40 (m, 1H); 7.68–7.95 (m, 2H); 7.25–7.65 (m, 8H); 3.94 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.20 (s, 3H); 0.24 (s, 9H).
- 12 8.16–8.27 (m, 1H); 7.70–7.88 (m, 2H); 6.84–7.52 (m, 13H); 3.88 (s, 2H); 3.50 (s, 2H); 2.25 (s, 3H); 1.22–1.28 (m, 4H).
- 13 7.2–7.85 (m, 10H); 4.9 (dd,  $J=7.5+4$  Hz, 1H); 3.95 (s, 2H); 3.74 (dd,  $J=18+7.5$  Hz, 1H); 3.25 (dd,  $J=18+4$  Hz, 1H); 1.7 (s, 1H); 1.30 (s, 9H).
- 14 7.2–7.8 (m, 10H); 5.0 (dd,  $J=7.5+4$  Hz, 1H); 3.25–3.6 (m, 4H); 2.19 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 15 8.0–8.25 (m, 1H); 7.7–8.0 (m, 2H); 7.2–7.65 (m, 8H); 3.96 (s, 2H); 3.84 (qua,  $J=6.5$  Hz, 1H); 2.15 (s, 3H); 1.54 (d,  $J=6.5$  Hz, 3H); 1.33 (s, 9H).
- 16 8.15–8.45 (m, 1H); 7.65–8.0 (m, 2H); 7.15–7.65 (m, 13H); 7.1 (s, 2H); 3.95 (s, 2H); 3.6 (s, 2H); 2.2 (s, 3H).
- 17 7.15–7.5 (m, 8H); 3.54 (s, 2H); 3.49 (s, 2H); 2.21 (s, 3H); 1.34 (s, 9H); 1.32 (s, 9H).
- 18 7.95–8.2 (m, 1H); 7.6–7.95 (m, 2H); 7.1–7.6 (m, 8H); 4.1 (s, 2H); 3.73 (s, 2H); 1.7–2.05 (m, 1H); 1.32 (s, 9H); 0.1–0.4 (m, 4H).
- 19 8.0 (d,  $J=8$  Hz, 1H); 7.76 (d,  $J=7$  Hz, 1H); 7.52 (dd,  $J=8+7$  Hz, 1H); 7.25–7.35 (AA'BB'-System, 4H); 7.0–7.13 (m, 2H); 4.11 (d,  $J=3$  Hz, 2H); 3.64 (s, 2H); 2.21 (s, 3H); 1.3 (s, 9H).
- 20 8.05–8.27 (m, 1H); 6.75–7.90 (m, 10H); 3.90 (s, 2H); 3.53 (s, 2H); 2.18 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 21 8.15–8.40 (m, 1H); 7.65–7.95 (m, 2H); 7.15–7.65 (m, 8H); 4.50 (dt,  $J=48+5.5$  Hz, 2H); 4.12 (s, 2H); 3.70 (s, 2H); 2.84 (dt,  $J=26+5.5$  Hz, 2H); 1.29 (s, 9H).
- 22 8.14–8.42 (m, 4H); 7.03 (s, 1H); 3.48 (s, 2H); 3.45 (s, 2H); 2.75–3.05 (m, 8H); 2.08 (s, 3H); 1.85–2.20 (m, 4H); 1.30 (s, 9H).
- 23 8.16–8.40 (m, 1H); 7.68–7.95 (m, 2H); 7.04–7.64 (m, 7H); 3.99 (s, 2H); 3.81 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.36 (s, 9H).
- 24 8.20–8.42 (m, 1H); 7.70–8.00 (m, 2H); 7.24–7.68 (m, 13H); 4.00 (s, 2H); 3.66 (s, 2H); 2.27 (s, 3H); 0.59 (s, 6H).
- 25 8.12–8.40 (m, 1H); 7.66–7.95 (m, 2H); 7.20–7.62 (m, 8H); 3.95 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 3.07 (s, 3H); 2.22 (s, 3H); 1.53 (s, 6H).
- 26 8.20–8.42 (m, 1H); 7.72–8.12 (m, 4H); 7.30–7.68 (m, 6H); 3.95 (s, 2H); 3.90 (s, 3H); 3.62 (s, 2H); 2.20 (s, 3H).
- 27 8.20–8.42 (m, 1H); 7.26–7.98 (m, 10H); 3.97 (s, 2H); 3.61 (s, 2H); 2.21 (s, 3H); 1.34 (s, 9H).
- 28 8.20–8.38 (m, 1H); 7.36–7.84 (m, 12H); 6.86–6.98 (m, 2H); 3.98 (s, 2H); 3.86 (s, 3H); 3.64 (s, 2H); 2.21 (s, 3H).
- 29 8.27–8.39 (m, 1H); 7.24–7.94 (m, 14H); 4.00 (s, 2H); 3.66 (s, 2H); 2.44 (s, 3H); 2.24 (s, 3H).
- 30 8.24–8.34 (m, 1H); 7.74–7.92 (m, 2H); 7.08–7.60 (m, 12H); 5.40 (s, 2H); 3.95 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.34 (s, 3H); 2.20 (s, 3H).
- 31 8.24–8.35 (m, 1H); 7.74–7.92 (m, 2H); 7.12–7.60 (m, 13H); 5.42–5.47 (m, 2H); 3.95 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.20 (s, 3H).
- 32 8.30–8.41 (m, 1H); 7.74–7.96 (m, 4H); 7.36–7.64 (m, 7H); 6.98–7.03 (d,  $J=4$  Hz, 1H); 4.02 (s, 2H); 3.68 (s, 2H); 2.26 (s, 3H).
- 33 8.24–8.28 (m, 1H); 7.72–7.85 (m, 3H); 7.34–7.52 (m, 7H); 6.74 (d,  $J=4$  Hz, 1H); 6.64 (d,  $J=4$  Hz, 1H); 5.44 (s, 1H); 5.18 (s, 1H); 3.95 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.24 (s, 3H).
- 34 8.18–8.24 (m, 1H); 7.76–7.84 (m, 2H); 7.08–7.48 (m, 12H); 3.92 (s, 2H); 3.54 (s, 2H); 2.17 (s, 3H); 1.20–1.29 (m, 4H).
- 35 8.16–8.28 (m, 1H); 7.74–7.90 (m, 2H); 7.10–7.57 (m, 12H); 3.96 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.25 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 1.64 (s, 6H).
- 36 8.13–8.35 (m, 1H); 7.64–7.92 (m, 2H); 7.24–7.60 (m, 8H); 3.92 (s, 2H); 3.57 (s, 2H); 2.20 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 37 8.05–8.4 (m, 1H); 7.6–8.0 (m, 2H); 7.1–7.6 (m, 8H); 3.92 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.2 (s, 3H); 1.66 (qua,  $J=7$  Hz, 6H); 0.64 (t,  $J=7$  Hz, 9H).
- 38 8.20–8.35 (m, 1H); 7.70–7.92 (m, 2H); 7.36–7.60 (m, 4H); 7.05–7.35 (m, 4H); 3.90 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.32 (s, 3H); 2.18 (s, 3H).
- 39 8.20–8.36 (m, 1H); 7.70–7.95 (m, 2H); 7.15–7.62 (m, 8H); 3.93 (s, 2H); 3.52 (s, 2H); 2.18 (s, 3H).
- 40 8.18–8.36 (m, 1H); 7.30–7.96 (m, 8H); 7.00–7.18 (m, 2H); 3.92 (s, 2H); 3.50 (s, 2H); 2.17 (s, 3H).
- 41 7.70–7.90 (m, 1H); 7.20–7.55 (m, 7H); 3.82 (s, 2H); 3.59 (s, 2H); 2.16 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).
- 42 8.18–8.40 (m, 1H); 7.16–7.90 (m, 10H); 3.99 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.56 (qua, 2H,  $J=6.75$  Hz); 1.28 (s, 9H); 1.10 (t, 3H,  $J=6.75$  Hz).
- 43 8.20–8.42 (m, 1H); 7.30–8.00 (m, 10H); 3.97 (s, 2H); 3.61 (s, 2H); 2.20 (s, 3H).
- 44 8.10–8.40 (m, 2H); 7.15–7.65 (m, 7H); 6.75 (d,  $J=8$  Hz, 1H); 3.99 (s, 3H); 3.84 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.08 (s, 3H); 1.30 (s, 9H).
- 45 7.75–8.05 (m, 2H); 7.20–7.55 (m, 7H); 3.76 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.12 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).
- 46 7.65–7.90 (m, 1H); 7.20–7.55 (m, 8H); 3.82 (s, 2H); 3.60 (s, 2H); 2.18 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).
- 47 7.76 (dd,  $J=7+3$  Hz, 1H), 7.2–7.55 (m, 7H); 3.81 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.3 (s, 9H).
- 48 7.95–8.2 (m, 1H); 7.65–7.95 (m, 2H); 7.10–7.6 (m, 8H); 4.23 (s, 2H); 3.88 (s, 2H); 2.9 (sept,  $J=7$  Hz, 1H); 1.73 (s, 1H); 1.23 (d,  $J=7$  Hz, 6H).
- 49 8.1–8.4 (m, 1H); 7.65–8.0 (m, 2H); 7.10–7.6 (m, 8H); 3.92 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.90 (sept,  $J=7$  Hz, 1H); 2.2 (s, 3H); 1.24 (d,  $J=7$  Hz, 6H).
- 50 8.1–8.35 (m, 1H); 7.7–7.95 (m, 2H); 7.25–7.65 (m, 8H); 3.95 (s, 2H); 3.6 (s, 2H); 2.2 (s, 3H); 1.64 (qua,  $J=7.5$  Hz, 2H); 1.26 (s, 6H); 0.66 (t,  $J=7.5$  Hz, 3H).
- 51 7.63–7.7 (m, 1H); 7.15–7.45 (m, 7H); 3.59 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).
- 52 8.2–8.45 (m, 1H); 7.65–8.0 (m, 2H); 7.10–7.6 (m, 8H); 3.92 (s, 2H); 3.61 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.33 (s, 9H).

53	7.9–8.15 (m, 2H); 7.0–7.6 (m, 8H); 3.9 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.3 (s, 9H).	H	7.20–7.70 (m, 9H); 3.75 (s, 2H); 2.42 (s, 3H); 1.80 (s, 1H).
54	6.73–7.48 (m, 8H); 5.75–5.85 (m, 1H); 4.70–4.85 (m, 2H); 3.52 (s, 2H); 3.28 (d, $J=1,5\text{Hz}$ , 2H); 2.20 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).	I	6.68 (s, 3H); 5.93 (s, 2H); 3.73 (s, 2H); 2.43 (s, 3H); 1.36 (s, 1H).
55	7.96–8.18 (m, 1H); 7.62–7.94 (m, 2H); 7.05–7.62 (m, 8H); 4.23 (s, 2H); 3.87 (s, 2H); 2.60 (tr, $J=7,5\text{Hz}$ , 2H); 2.00 (s, 1H); 1.10–1.80 (m, 4H); 0,91 (tr, $J=7\text{Hz}$ , 3H).	5 J	7.85–8.25 (m, 1H); 7.2–7.8 (m, 6H); 4.2 (s, 2H); 2.1 (qui, $J=5\text{Hz}$ , 1H); 1.7 (s, 1H); 0.35 (d, $J=5\text{Hz}$ , 4H).
56	8.15–8.36 (m, 1H); 7.65–7.95 (m, 2H); 7.04–7.62 (m, 8H); 3.92 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.60 (tr, $J=7,5\text{Hz}$ , 2H); 2.20 (s, 3H); 1.10–1.80 (m, 4H); 0.91 (tr, $J=7\text{Hz}$ , 3H).	K	6.95–7.25 (m, 3H); 3.70 (s, 2H); 2.50 (s, 3H); 2.28 (s, 3H); 2.25 (s, 3H); 1.10 (s, 1H).
57	8.02–8.24 (m, 1H); 7.66–8.0 (m, 2H); 7.22–7.64 (m, 8H); 4.26 (s, 2H); 3.90 (s, 2H); 1.69 (s, 1H); 1.33 (s, 9H).	L	8.05–8.35 (m, 1H); 7.15–8.0 (m, 6H); 4.15 (s, 4H); 3.48 (qua, $J=7\text{Hz}$ , 2H); 2.45 (s, 3H); 1.2 (t, $J=7\text{Hz}$ , 3H).
58	8.16–8.40 (m, 1H); 7.60–7.82 (m, 1H); 7.12–7.58 (m, 8H); 3.90 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.20 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).	10 M	a) 7.98 (dt, $J=9+6,5\text{Hz}$ , 1H); 6.8–7.1 (m, 2H); 5.8–6.8 (br, 1H); 3.2–3.4 (m, 2H); 2.8 (t, $J=6,5\text{Hz}$ , 2H).
59	7.96–8.03 (m, 1H); 7.62–7.70 (m, 1H); 7.48–7.55 (m, 1H); 7.36–7.45 (m, 1H); 7.12–7.32 (m, 9H); 6.97 (ddd, $J=10,5$ , 8,5 und 2,5Hz, 1H); 3.82 (s, 2H); 3.54 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.67 (s, 6H).	15	b) 7.15 (dt, $J=8+7\text{Hz}$ , 1H); 6.7–6.9 (m, 2H); 2.68 (t, $J=7\text{Hz}$ , 2H); 2.38 (t, $J=7\text{Hz}$ , 2H); 1.75–2.1 (m, 2H).
60	7.00–7.45 (m, 7H); 3.52 (s, 2H); 3.50 (s, 2H); 2.27 (s, 6H); 2.13 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).	20	c) 7.57 (ddd, $J=9$ , 2.5+1,5Hz, 1H); 7.02 (ddd, $J=9,8+2,5\text{Hz}$ , 1H); 2.93 (t, $J=6,5\text{Hz}$ , 2H); 2.7 (t, $J=6,5\text{Hz}$ , 2H); 2.0–2.3 (m, 2H).
61	7.00–7.45 (m, 12H); 3.52 (s, 2H); 3.50 (s, 2H); 2.30 (s, 3H); 2.27 (s, 3H); 2.15 (s, 3H); 1.70 (s, 6H).	25	d) 7.12 (dd, $J=9+2,5\text{Hz}$ , 1H); 6.86 (ddd, $J=9,8+2,5\text{Hz}$ , 1H); 2.63–2.71 (m, 2H); 1.96 (s, 1H), 1.7–2.0 (m, 4H); 1.51 (s, 3H).
62	6.92–7.60 (m, 7H); 3.78 (s, 3H); 3.61 (s, 2H); 3.52 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.40 (s, 9H); 1.31 (s, 9H).	30	e) 7.8–8.0 (m, 1H); 7.3–7.5 (m, 3H); 6.98 (ddd, $J=10,5$ , 9+2,5Hz, 1H); 2.6 (s, 3H).
63	6.90–7.60 (m, 12H); 3.78 (s, 3H); 3.61 (s, 2H); 3.51 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.68 (s, 6H); 1.40 (s, 9H).	35	f) 7.85–8.15 (m, 1H); 7.30–7.65 (m, 3H); 6.98 (ddd, $J=10,5$ , 9+2,5Hz, 1H); 4.80 (s, 2H).
64	7.74–8.02 (m, 1H); 7.12–7.45 (m, 12H); 3.79 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.15 (s, 3H); 1.66 (s, 6H).	40	g) 7.80–8.15 (m, 1H); 7.15–7.65 (m, 3H); 6.90 (ddd, $J=10,5$ , 9+2,5Hz, 1H); 4.02 (s, 2H); 2.48 (s, 3H); 1.38 (s, 1H).
65	7.90–8.15 (m, 2H); 7.02–7.60 (m, 13H); 3.90 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.19 (s, 3H); 1.66 (s, 6H).	50	a) 6.8–6.95 (m, 2H); 5.03–5.1 (m, 1H); 3.09 (sext, $J=7\text{Hz}$ , 1H); 2.57 (dd, $J=7+3\text{Hz}$ , 1H); 1.7–2.02 (m, 4H); 1.34 (dd, $J=7+1,5\text{Hz}$ , 3H).
66	7.65–7.86 (m, 1H); 7.15–7.55 (m, 13H); 3.82 (s, 2H); 3.59 (s, 2H); 2.18 (s, 3H); 1.68 (s, 6H).	55	b) 7.8–8.1 (m, 1H); 6.8–7.6 (m, 4H); 2.8 (d, $J=7,5\text{Hz}$ , 3H).
67	7.10–7.60 (m, 12H); 3.67 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.68 (s, 6H).	60	c) 7.8–8.2 (m, 1H); 6.85–7.6 (m, 4H); 5.05 (d, $J=2,5\text{Hz}$ , 2H).
68	7.46–7.56 (m, 1H); 7.25–7.40 (m, 5H); 7.14–7.24 (m, 1H); 3.66 (s, 2H); 3.58 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.31 (s, 9H).	O	a) 10.4 (d, $J=1\text{Hz}$ , 1H); 9.03 (dt, $J=8,8+0,7\text{Hz}$ , 1H); 8.41 (dqui, $J=7,5+0,7\text{Hz}$ , 1H); 8.05 (dd, $J=7+1,3\text{Hz}$ , 1H); 7.71 (dd, $J=7,5+7\text{Hz}$ , 1H); 7.63 (ddd, $J=8,8$ , 7,8+5,9Hz, 1H); 7.27 (ddd, $J=10,4$ , 7,8+1,0Hz, 1H).
69	8.86 (d, $J=5\text{Hz}$ , 1H); 6.08–6.20 (m, 2H); 7.65–7.73 (m, 1H); 7.46–7.56 (m, 2H); 7.25–7.40 (m, 4H); 3.93 (s, 2H); 3.62 (s, 2H); 2.25 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).	45	b) 8.0–8.16 (m, 1H); 7.85–8.0 (m, 1H); 7.35–7.6 (m, 3H); 7.17 (ddd, $J=10,5$ , 8+1Hz, 1H); 4.20 (s, 2H); 2.56 (s, 3H); 1.5 (s, 1H).
70	8.25 (br s, 1H); 7.70–7.77 (m, 1H); 7.05–7.40 (m, 8H); 3.73 (s, 2H); 3.53 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.32 (s, 9H).	50	a) 7.05–7.60 (m, 9H); 2.35 (s, 3H); 0.52 (s, 6H).
71	8.20–8.25 (m, 1H); 7.74–7.84 (m, 2H); 7.07–7.47 (m, 12H); 3.93 (s, 2H); 3.92 (s, 2H); 3.55 (s, 2H); 2.29 (s, 3H); 2.18 (s, 3H).	55	b) 7.10–7.60 (m, 9H); 4.38 (s, 2H); 0.52 (s, 6H).
72	8.44–8.60 (m, 1H); 8.16–8.42 (m, 1H); 7.70–7.96 (m, 2H); 7.20–7.68 (m, 6H); 3.98 (s, 2H); 3.56 (s, 2H); 2.22 (s, 3H); 1.35 (s, 9H).	60	a) 7.10–7.40 (m, 9H); 3.10 (s, 3H); 2.28 (s, 3H); 1.82 (s, 3H).
A	7.22–7.48 (m, 4H); 4.46 (s, 2H); 1.30 (s, 9H).	65	b) 7.23 (s, 9H); 5.43 (s, 2H); 4.5 (s, 2H).
B	7.10–7.80 (m, 8H); 4.48 (s, 2H); 2.26 (s, 3H).	70	a) 7.71 (d, $J=9\text{Hz}$ , 2H); 7.39 (d, $J=4\text{Hz}$ , 1H); 7.25 (d, $J=9\text{Hz}$ , 2H); 6.95 (d, $J=4\text{Hz}$ , 1H); 2.40 (s, 3H).
C	7.20 (s, 4H); 7.10 (s, 4H); 4.45 (s, 2H); 2.27 (s, 3H); 1.62 (s, 6H).	75	b) 7.30–7.90 (m, 5H); 6.97 (d, $J=4\text{Hz}$ , 1H); 4.50 (s, 2H).
D	7.1–7.5 (m, 4H); 4.48 (s, 2H); 1.34 (s, 9H).	80	a) 7.10–7.80 (m, 8H); 5.55 (s, 2H).
E	7.15–7.50 (m, 4H); 4.67 (s, 2H); 1.37 (s, 9H).	85	b) 7.15–7.70 (m, 8H); 1.30 (s, 4H).
F	7.40 (s, 4H); 4.52 (s, 2H); 3.09 (s, 3H); 1.63 (s, 6H).	90	c) 7.15–7.30 (m, 8H); 3.80 (s, 2H); 1.80 (br s, 2H); 1.25 (s, 4H).
G	8.50–8.66 (m, 1H); 7.20–7.80 (m, 2H); 4.50 (s, 2H); 1.35 (s, 9H).	95	a) 6.90–7.50 (m, 3H); 4.60 (s, 2H); 3.93 (s, 3H); 1.40 (s, 9H).
		100	b) 6.85–7.40 (m, 3H); 3.80 (s, 5H); 2.46 (s, 3H); 1.50 (br s, 1H); 1.39 (s, 9H).
		105	b) 7.00–7.50 (m, 9H); 1.32 (s, 4H).
		110	c) 7.15–7.25 (m, 9H); 3.80 (s, 2H); 1.60 (br s, 2H); 1.25 (s, 4H).