



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 162 A5

4(51) A 01 N 33/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

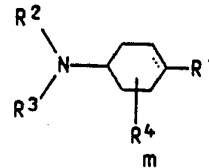
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 306 636 4	(22)	03.09.87	(44)	23.11.88
(31)	P3630344.5	(32)	05.09.86	(33)	DE

(71) siehe (73)
 (72) Sauter, Hubert, Dr.; Zipplies, Matthias, Dr.; Goetz, Norbert, Dr.; Ammermann, Eberhard, Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., DE
 (73) BASF AG, Ludwigshafen, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Fungizide Mittel

(55) 4-substituierte Cyclohexylaminderivate, diese enthaltende Fungizide sowie Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, Fungizide, Cyclohexylaminderivate
 (57) Fungizide Mittel, die 4-trans-substituierte Cyclohexylaminderivate der Formel enthalten, in der R¹ die Gruppe CR⁵R⁶R⁷ bedeutet, in welcher R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Substituenten R⁵, R⁶ oder R⁷ Wasserstoff sein darf, oder in welcher R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem eingeschlossenen C-Atom einen drei- bis sechsgliedrigen carbocyclischen aliphatischen Ring bilden, R², R³ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl oder Cycloalkyl oder Cycloalkenyl bedeuten, die ihrerseits wiederum substituiert sein können, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoff- und Heteroatome (O, S, Halogen) von R² und R³ zusammen mindestens 8 beträgt, R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxy sowie m die Zahlen Null bis 4 bedeutet, und die \equiv Bindung eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung ist, sowie deren Salze. Formel



DD

Fungizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die neuen Fungizide können in der Landwirtschaft als Pilzbekämpfungsmittel
5 angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verbindung 4-trans-tert. Butyl-N-benzyl-cyclohexylamin ist bekannt.

Ihre Wirkung ist jedoch unzureichend. Daher ist sie zur Bekämpfung von
10 Schadpilzen im Pflanzenschutz wenig geeignet.

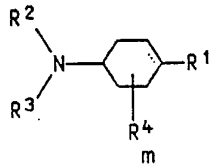
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von fungiziden Mitteln mit ver-
besserter Wirksamkeit bei Pilze, wobei jedoch Nutzpflanzen nicht ge-
schädigt werden.

15 Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen mit
fungizider Wirksamkeit bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß 4-substituierte Cyclohexylaminderivate eine gute
20 fungizide Wirkung haben. Die neuen Fungizide enthalten 4-trans-substi-
tuierte Cycloheylamine und deren Derivate der Formel I



in der

R¹ die Gruppe CR⁵R⁶R⁷ bedeutet, in welcher R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder ver-
schieden sind und Wasserstoff, verzweigtes oder unverzweigtes, gegebenen-
25 falls mit Hydroxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyl-
thio oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer
der Substituenten R⁵, R⁶ oder R⁷ Wasserstoff sein darf, oder in welcher R⁵
eine der vorstehend angegebenen Bedeutungen hat und R⁶ und R⁷ gemeinsam
30 mit dem eingeschlossenen C-Atom einen drei- bis sechsgliedrigen carbo-
cyclischen aliphatischen Ring bilden,

R², R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₄-
Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl oder C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl
bedeuten, die ihrerseits wiederum substituiert sein können mit Hydroxy,
35 C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl
oder ggf. substituiertem C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder mit Phenyl, Naphthyl,
Phenoxy oder Naphthoxy, die ihrerseits ggf. durch C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-
Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl,

C₂-C₈-Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert sein können, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoff- und Heteroatome (O, S, Halogen) von R² und R³ zusammen mindestens 8 beträgt,

- 5 R⁴ gleiche oder verschiedene Substituenten in beliebiger sterischer Anordnung, ausgewählt aus Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₁- bis C₈-Alkoxy sowie m die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, sowie deren Salze.
- 10 Die Bindung = kann als Doppelbindung (4-substituiertes Cyclohexenylamin) oder als Einfachbindung (4-trans-substituiertes Cyclohexylamin) vorliegen.

Als Wirkstoffe kommen aus praktischen Gründen auch Salze der erfindungsgemäßen Amine in Betracht.

- 15 Darunter sind die Salze der Amine mit beliebigen anorganischen und organischen Säuren zu verstehen z. B. mit Chlorwasserstoff, Essigsäure, Schwefelsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Palmitinsäure.
- 20 R¹ bedeutet beispielsweise: C₃-C₈-Alkyl, Isopropyl, n-But-2-yl, tert.-Butyl, n-Pent-2-yl, n-Pent-3-yl, 2-Methyl-but-2-yl, 3-Methyl-but-2-yl, n-Hex-2-yl, n-Hex-3-yl, 1,1-Dimethylbutyl, n-Butyl, Heptyl, 2-Methyl-hex-2-yl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methoxyethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Methoxy-prop-2-yl, 2-Ethoxy-prop-2-yl, 1-Cyclopropylethyl,
- 25 1-Cyclobutylethyl, 1-Cyclopentylethyl, 1-Cyclohexylethyl, 2-Cyclopropyl-prop-2-yl, 2-Cyclobutyl-prop-2-yl, 2-Cyclopentyl-prop-2-yl, 2-Cyclohexyl-prop-2-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methyl-cyclohex-1-yl, 1-Ethyl-cyclohex-1-yl, 4(4-tert.-Butylcyclohexyl)cyclohexyl.
- 30 R² und R³ bedeuten unabhängig voneinander beispielsweise: Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, 3-Methylbut-2-yl, Isopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 4,4-Dimethyl-pentyl, n-Octyl, 6,6-Dimethylhept-2-yl, n-Nonyl, 3,5,5-Trimethylhexyl,
- 35 n-Decyl, 3,7-Dimethyloct-2-yl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl, Allyl, Propargyl, Cyclopropyl, Cyclododecyl, 4-tert.-Butyl-cyclohexylmethyl, 4-Neopentylcyclohexylmethyl, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)cyclohexylmethyl, Alkylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-Isopropylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 4-Neopentylbenzyl, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)benzyl, Trifluormethyl-
- 40 benzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, Halogenbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 4-Methoxybenzyl, 4-tert.-Butoxybenzyl, 2-Chlor-4-Phenyl-benzyl, α -Naphthylmethyl, β -Naphthylmethyl, 3-(4-tertiär-Butylphenyl)-2-methyl-propyl,

R⁴ bedeutet beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Cyclohexyl.

m bedeutet beispielsweise 1, 2, 3 oder 4.

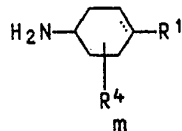
5

Die neuen Verbindungen können als Fungizide Verwendung finden.

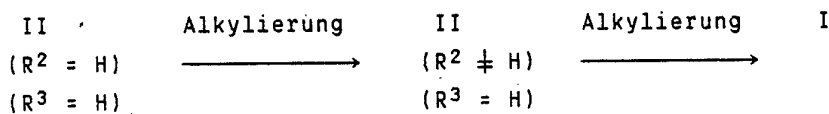
Bevorzugt werden die 4-trans-substituierten Cyclohexylaminverbindungen.

10 Die Erfindung umfaßt auch Verfahren zur Herstellung der 4-substituierten Cyclohex(en)ylamine der Formel I.

Man kann diese Cyclohex(en)ylamine aus entsprechenden primären Aminen II



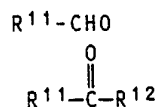
15 z.B. durch schrittweise Alkylierung in an sich bekannter Weise erhalten.



20

Als Alkylierungsmittel sind z.B. entsprechende Verbindungen des Typs R²-X bzw. R³-X geeignet, wobei X für eine elektronenanziehende Austrittsgruppe steht. Man kann anstelle der Verbindungen des vorstehenden Typs in manchen Fällen auch Aldehyde oder Ketone verwenden, wobei diese dann den

25 allgemeinen Formeln



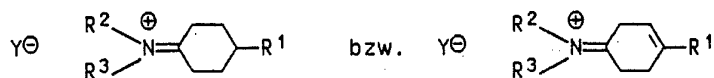
entsprechen, in welchen R¹¹, R¹² den Resten R² bzw. R³ mit der Maßgabe entsprechen, daß sie ein C-Atom weniger als R², R³ aufweisen.

30

Die Aldehyde bzw. Ketone werden in Gegenwart eines Reduktionsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators sowie ggf. in Gegenwart eines Lösungsmittels mit den entsprechenden primären bzw. sekundären Aminen umgesetzt.

35

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung erfindungsgemäßer Amine besteht darin, daß man ein entsprechendes Imin bzw. Iminiumsalz der Formel



wobei Y^{\ominus} ein beliebiges Anion bedeutet, mit einem komplexen Hydrid in
5 Gegenwart eines Verdünnungsmittels stereoselektiv zu I reduziert.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Ausgangsstoffe benötigten primären Cyclohexylamine bzw. Cyclohexenylamine sind entweder bekannt oder, z.B. durch katalytische Hydrierung von entsprechenden
10 4-alkyl-substituierten Nitroaromaten oder Anilinen bzw. durch reduktive Aminierung von 4-alkyl-substituierten Phenolen zugänglich.

(Vgl.: Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 5/1a, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

15

Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/1c, 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1980.

Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 11/1 S. 108 ff., 4. Auflage,
20 G. Thieme Verlag, Stuttgart 1957).

Hierbei erhält man Stereoisomerengemische, die auf bekannte Weise, z.B. durch Destillation getrennt werden können.

25 Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel R^2X , R^3X , in denen X für Chlor, Brom und Iod, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, insbesondere für Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy steht, sind bekannte und vielfach handelsübliche Verbindungen oder sie
30 sind auf bekanntem Weg aus den entsprechenden Alkoholen herstellbar.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Alkylierung kommen sowohl protische als auch aprotische Lösungsmittel in Frage.

35 Hierzu gehören insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Amylalkohol, aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol,

- Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone, wie Aceton oder Butanon, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril,
- 5** Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Es kann jedoch auch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet werden.
- 10** Das erfindungsgemäße Verfahren verläuft in Gegenwart eines Säurebindemittels, also einer anorganischen oder organischen Base. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid; Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylamino-
- 15** pyridin, Diazabicycloundecen (DBU).

Ein entsprechender Überschuß des reagierenden Amins kann ebenfalls als Säurebindemittel und, falls das Amin flüssig ist, auch als Verdünnungsmittel dienen.

20

Die Umsetzungsbedingungen für solche Alkylierungen sind bekannt.

Das gilt auch, wenn zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe Aldehyde oder Ketone verwendet werden; auch diese sind i.a.

25 bekannte Verbindungen und vielfach im Handel erhältlich.

Die zur Durchführung der zuletzt angegebenen Verfahrensvariante benötigten Cyclohexylimine bzw. Iminiumsalze lassen sich mit bekannten Methoden aus 4-alkyl-substituierten Cyclohexanonon und Aminen herstellen.

30

(Vgl.: Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 1945 ff., 4. Aufl. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XI/2, S. 77 ff., 4. Auflage,

35 G. Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VII 2b, S. 1948 ff., 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976).

40 Als Reduktionsmittel bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden komplexe Hydride, vorzugsweise Natriumborhydrid, Natriumcyanborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Lithium-tri-tert.-butoxy-aluminiumhydrid, Lithium-tri-(2-methyl-but-2-yl)borhydrid verwendet und als

Verdünnungsmittel vorzugsweise aprotische Lösungsmittel wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglycoldimethyl- und -diethylether.

Isomerentrennung von cis/trans-4-Tertiärbutylcyclohexylamin

5

Von 1,5 Litern 4-tert.-Butylcyclohexylamin (Isomerengemisch; trans : cis = 8 : 2) werden bei atmosphärischem Druck über eine verspiegelte 100 cm lange Kolonne ca. 860 g Isomerengemisch langsam abdestilliert (ca. 10 - 20 Tropfen/min.; Sdp. 205 - 208 °C). Der verbleibende Sumpf wird mit 10 g pulverisiertem NaOH versetzt und zweimal i. Vak. über eine Brücke destilliert (82 °C/11 mbar). Man erhält einen Vorrat von 485 g trans-4-Tertiärbutylcyclohexylamin (95 % trans-Isomer lt. GC und NMR-Analyse), der für viele der nachstehend beschriebenen Verbindungen verwendet werden kann.

15

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

20 trans-N-(4-Tertiärbutylbenzyl)-4-tert.-butylcyclohexylamin

Zu einer Lösung aus 15,5 g (0,1 mol) trans.-4-tert.-Butylcyclohexylamin in 100 ml abs. Methanol tropft man unter Eiskühlung 15 ml 6,5 n methanolische Salzsäure. Hierzu gibt man 22 g Molekularsieb (3 A), 16,2 g (0,1 mol) 4-tert.-Butylbenzaldehyd und portionsweise 3,1 g (50 mmol) Natriumcyanborhydrid und rührt 22 Std. bei Raumtemperatur. Die Mischung wird mit konz. Salzsäure auf pH 0 bis 1 angesäuert und i. V. eingeengt. Der ausfallende Festkörper wird abgesaugt, mit Methyl-tert.-butylether gewaschen und mit 20 % Natronlauge und Methyl-tert.-butylether behandelt. Die Mischung wird mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. V. eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird aus Hexan bei -28 °C kristallisiert.

35 Man erhält 15 g (50 % der berechneten Menge) der Titelverbindung.

Beispiel 2

trans-N-n-Octyl-4-tert.-butylcyclohexylamin

40

26,1 g (0,17 mol) trans-4-tert.-Butylcyclohexylamin, 7,7 g (0,056 mol) Kaliumcarbonat, 4,6 g (0,028 mol) Kaliumiodid und 10,8 g (0,056 mol) n-Octylbromid werden in 100 ml Acetonitril 5 Std. am Rückfluß erhitzt, i. V. eingeengt, in Dichlormethan und verdünnter Natronlauge aufgenommen;

der organische Extrakt wird gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. V. eingengt. Das erhaltene Öl wird i. V. destilliert.

Man erhält 12,4 g (83 %) der Titelverbindung (Sdp. 120 °C/0,1 mbar).

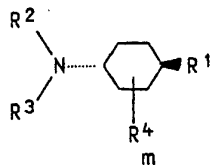
5

Auf entsprechende Weise wurden die in der folgender Tabelle 1 aufgeführten trans-4-substituierten Cyclohexylamine sowie die in Tabelle 2 aufgeführten 4-substituierten Cyclohexen-3-yl-amine hergestellt, soweit ihre Eigenschaften (physikalische Daten bzw. Aggregatzustand angegeben sind;

10 die ohne solche Angaben aufgeführten Stoffe können auf entsprechende Weise aus entsprechenden Vorprodukten erhalten werden.

Tabelle 1

15 Verbindungen der Formel I



Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aggregat- zustand, evtl. Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
3	tert.-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	H	Öl
4	"	"	2-Methyl-ethyl	H	Öl
5	"	"	1,2-Dimethylpropyl	H	Öl
25 6	"	"	4-Methyl-butyl	H	Öl
7	"	"	1,3-Dimethylbutyl	H	Öl
8	"	4,4-Dimethyl-pentyl	Methyl	H	Öl
9	"	"	n-Butyl	H	Öl
10	"	1,5-Dimethyl-hexyl	H	H	Öl
30 11	"	"	Methyl	H	Öl
12	"	"	Ethyl	H	
13	"	"	n-Propyl	H	
14	"	"	n-Butyl	H	Öl
15	"	3,5,5-Trimethyl-hexyl	H	H	Öl
35 16	"	"	Methyl	H	
17	"	"	Ethyl	H	
18	"	"	2-Hydroxyethyl	H	
19	"	"	n-Butyl	H	Öl

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat-	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	20	tert. Butyl	1,2,6-Trimethyl-heptyl	H	H	Ö1
	21	"	"	Methyl	H	
	22	"	"	Ethyl	H	
10	23	"	"	n-Propyl	H	
	24	"	"	n-Butyl	H	Ö1
	25	"	n-Octyl	Methyl	H	
	26	"	"	Ethyl	H	
	27	"	"	2-Methoxyethyl	H	
15	28	"	"	n-Butyl	H	Ö1
	29	"	3,7-Dimethyl-octyl	H	H	Ö1
	30	"	"	Methyl	H	Ö1
	31	"	3,7-Dimethyl-octyl	Ethyl	H	Ö1
	32	"	"	Isopropyl	H	
20	33	"	"	n-Butyl	H	Ö1
	34	"	n-Decyl	H	H	Ö1
	35	"	"	Ethyl	H	
	36	"	"	2-Methylpropyl	H	
	37	"	"	1-Methylpropyl	H	
25	38	"	"	n-Butyl	H	
	39	"	1,5,9-Trimethyl-decyl	H	H	Ö1
	40	"	"	Methyl	H	
	41	"	"	Ethyl	H	
	42	"	"	n-Propyl	H	
30	43	"	"	n-Butyl	H	Ö1
	44	"	4-tert.-Butyl-benzyl	Methyl	H	56 - 58
	45	"	"	Ethyl	H	Ö1
	46	"	"	2-Hydroxyethyl	H	
	47	"	"	n-Butyl	H	Ö1
35	48	"	"	n-Pentyl	H	
	49	"	"	1-Methyl-ethyl	H	Ö1
	50	"	"	Isobutyl	H	
	51	"	"	4-Methyl-butyl	H	
	52	"	"	2-Hydroxy-ethyl	H	
40	53	"	"	2-Methoxyethyl	H	
	54	"	3-(4-tert.-butylphenyl) 2-methyl-propyl	H	H	72 - 76
	55	"	4-Chlorbenzyl	H	H	53 - 55

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aggregat- zustand, evtl.	
						Sdp. [°C/mbar]	Schmp. [°C]
	56	tert. Butyl	2,4-Dichlorbenzyl	H	H	68 - 71	
	57	"	2-Phenoxyethyl	H	H	Öl	
	58	"	2-(2,4-Dichlorphenoxy) -ethyl	H	H	64 - 68	
10	59	"	9-Methyl-fluoren-9-yl	H	H	Öl	
	60	"	5-(4-Methylphenyl)-pentyl	H	H	184/0.4	
	61	"	5-(4-Methoxyphenyl)- pentyl	H	H	184/0.1	
15	62	"	5-(4-Isopropylphenyl)- pentyl	H	H	Öl	
	63	"	8-(4-Methylpentyl)- octyl	H	H	215/0.9	
20	64	"	5-(2,4-Dimethylphenyl)- -pentyl	H	H	159/0.1	
	65	"	3-tert.-Butyl-benzyl	H	H		
	66	"	4-(2,4-Dichlorphenoxy) -butyl	H	H		
25	67	"	5-(4-Phenylphenyl)- pentyl	H	H		
	68	"	5-(2-Chlor-4-Phenyl- phenyl)-pentyl	H	H		
	69	"	5-(2,4,6-Trimethyl- phenyl)-pentyl	H	H		
30	70	"	5-(2,4-Dichlorphenyl)- -pentyl	H	H		
	71	Isopropyl	5-(4-Methylphenyl)- pentyl	H	H	166/0.1	
35	72	2-Hydroxy- 1,1-di- methyl- ethyl	4-tert.-Butyl-benzyl	3-Methoxy-propyl	H		
	73	1,1,3,3- Tetra- methyl- butyl	4-tert.-Butyl-benzyl	H	H	150 - 152	
40	74	"	"	4-tert.-Butyl-benzyl	H	231 - 234	
	75	"	"	-CH ₃	H		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aggregat-	
						Sdp. [°C/mbar]	zustand, evtl. Schmp. [°C]
	76	tert.-Butyl	3-(2-Naphthyl)-2-methyl-propyl	H	H	190/0.3	
	77	"	(4-Methyl-cyclohexyl)-methyl	H	H		
10	78	"	4-Isopropylbenzyl	H	H		
	79	"	(trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-methyl	H	H	66 - 68	
15	80	"	1-(trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-ethyl	H	H		
	81	"	(cis-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-methyl	H	H	72 - 74	
20	82	"	1-(cis-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-ethyl	H	H		
	83	"	1-(4-tert.-Butylphenyl)-ethyl	H	H	67 - 69	
	84	"	4-tert.-Amylbenzyl	H	H	01	
25	85	"	4-sec.-Butylbenzyl	H	H		
	86	"	4-(1,2-Dimethylpropyl)-benzyl	H	H		
	87	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H	H	160/0.3	
	88	"	4-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)benzyl	H	H		
30	89	"	4-Butylbenzyl	H	H		
	90	"	4-Butoxyl-benzyl	H	H	172/0.2	
	91	tert.-Butyl	(4-Methyl-cyclohexyl)-methyl	-CH ₃			
35	92	"	4-Isopropylbenzyl	-CH ₃	H		
	93	"	(trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-methyl	-CH ₃	H		
	94	"	1-(trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-ethyl	-CH ₃	H		
40	95	"	(cis-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-methyl	-CH ₃	H		
	96	"	1-(cis-4-tert.-Butyl-cyclohexyl)-ethyl	-CH ₃	H		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat- zustand, evtl. R ⁴ Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
5	Nr.			
	97	tert.-Butyl	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	-CH ₃ H
	98	"	4-tert.-Amylbenzyl	-CH ₃ H
10	99	"	4-sec.-Butylbenzyl	-CH ₃ H
	100	tert.-Butyl	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	-CH ₃ H
	101	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	-CH ₃ H
	102	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	-CH ₃ H
15	103	"	4-Butyl-benzyl	-CH ₃ H
	104	"	4-Butoxy-benzyl	-CH ₃ H 46 - 48
	105	tert.-Butyl	(4-Methyl-cyclohexyl) 2-Hydroxyethyl	-methyl H
20	106	"	4-Isopropylbenzyl	" H
	107	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	" H
	108	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	" H
25	109	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	" H
	110	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	" H
30	111	"	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	" H
	112	"	4-tert.-Amylbenzyl	" H
	113	"	4-sec.-Butylbenzyl	" H
	114	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	" H
35	115	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	" H
	116	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	" H
	117	"	4-Butyl-benzyl	" H
40	118	"	4-Butoxy-benzyl	" H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat-	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	119	tert.-Butyl	(4-Methyl-cyclohexyl) -methyl	2-Methoxyethyl	H	
	120	"	4-Isopropylbenzyl	"	H	
10	121	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	"	H	
	122	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	"	H	
15	123	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	"	H	
	124	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	"	H	
	125	"	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	"	H	
20	126	"	4-tert.-Amylbenzyl	"	H	
	127	"	4-sec.-Butylbenzyl	"	H	
	128	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	"	H	
25	129	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	"	H	
	130	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	"	H	
	131	"	4-Butyl-benzyl	"	H	
	132	"	4-Butoxy-benzyl	"	H	
30	133	tert.-Butyl	(4-Methyl-cyclohexyl) -methyl	H	3-(CH ₃) ₂	
	134	"	4-Isopropylbenzyl	H	"	
	135	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	H	"	
35	136	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	H	"	
	137	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	H	"	
40						

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5	Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat- zustand, evtl.	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	138	tert.-Butyl	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	H		3-(CH ₃) ₂
10	139	"	1-(4-tert.-Butyl- -phenyl)-ethyl	H		"
	140	"	4-tert.-Amylbenzyl	H		"
	141	"	4-sec.-Butylbenzyl	H		"
	142	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	H		"
15	143	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H		"
	144	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	H		"
	145	"	4-Butyl-benzyl	H		"
	146	"	4-Butoxy-benzyl	H		"
20	147	tert.-Amyl	(4-Methyl-cyclohexyl) -methyl	H		H
	148	"	4-Isopropylbenzyl	CH ₃	H	H
	149	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	2-Hydroxyethyl	H	H
25	150	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	2-Ethoxyethyl	H	H
	151	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	H		3-(CH ₃) ₂
30	152	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	H		H
	153	"	1-(4-tert.-Butyl- -phenyl)-ethyl	H		H
	154	"	4-tert.-Amylbenzyl	Ethyl	H	H
35	155	"	4-sec.-Butylbenzyl	n-Butyl	H	H
	156	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	H		H
	157	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H		H
40	158	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	H		H

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat- zustand, evtl. R ⁴ Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
159	tert.-Amyl	4-Butyl-benzyl	H	H
160	"	4-Butoxy-benzyl	H	H
161	1,1,3,3-Tetra methyl-butyl	(4-Methyl-cyclohexyl) -methyl	H	H
10 162	"	4-Isopropylbenzyl	H	H
163	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	H	H
164	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	H	H
15 165	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	H	H
166	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	H	H
20 167	"	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	H	H
168	"	4-tert.-Amylbenzyl	H	H
169	"	4-sec.-Butylbenzyl	H	H
25 170	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	H	H
171	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H	H
172	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	H	H
30 173	"	4-Butyl-benzyl	H	H
174	"	4-Butoxy-benzyl	H	H

35

40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat- zustand, evtl.	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	175	1-Methoxy- 1-methyl- ethyl	(4-Methyl-cyclohexyl) -methyl	H	H	
10	176	"	4-Isopropylbenzyl	H	H	
	177	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	H	H	
	178	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	H	H	
15	179	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	H	H	
	180	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	H	H	
20	181	"	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	H	H	
	182	"	4-tert.-Amylbenzyl	H	H	
	183	"	4-sec.-Butylbenzyl	H	H	
	184	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	H	H	
25	185	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H	H	
	186	"	4-(1,1,3,3-Tetra- methylbutyl)-benzyl	H	H	
	187	"	4-Butyl-benzyl	H	H	
30	188	"	4-Butoxy-benzyl	H	H	
	189	tert.-Amyl	4-tert.-Butylbenzyl	H	H	
	190	Isopropyl	"	H	H	
	191	Cyclohexyl	"	H	H	68 - 70
	192	1,1,3,3-Tetra- methyl-butyl	"	2-Hydroxyethyl	H	
35	193	1-Methoxy- 1-methyl-ethyl	"	H	H	
	194	2-Hydroxy-1,1 dimethyl-ethyl	"	H	H	
40	195	1,1-Dimethyl- butyl	"	H	H	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aggregat- zustand, evtl. Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
5 Nr.					
196	tert. Butyl		H	2-Methyl-4-tert.- butyl-benzyl	H 54 - 58
197	tert.-Amyl		H	"	H
10 198	Isopropyl		H	"	H
199	Cyclohexyl		H	"	H
200	1,1,3,3-Tetra- methyl-butyl		H	"	H
201	1-Methoxy-1- methyl-ethyl		H	"	H
15 202	2-Hydroxy-1,1- dimethyl-ethyl		H	"	H
203	1,1-Dimethyl- butyl		H	"	H
20 204	tert.-Butyl		H	4-(1-Methoxy-1- methyl-ethyl)-benzyl	H 47 - 49
205	tert.-Amyl		H	"	H
206	Isopropyl		H	"	H
207	Cyclohexyl		H	"	H
25 208	1,1,3,3-Tetra- methyl-butyl		H	"	H
209	1-Methoxy-1- methyl-ethyl		H	"	H
210	2-Hydroxy-1,1- dimethyl-ethyl	H		4-(1-Methoxy-1-methyl- ethyl)-benzyl	H
30 211	1,1-Dimethyl- butyl	H		H	H
212	tert.-Butyl	2-Cl-4-tert- Butyl-benzyl		H	H
35 213	tert.-Amyl	"		H	H
214	Isopropyl	"		H	H
215	Cyclohexyl	"		H	H
216	1,1,3,3-Tetra- methyl-butyl	"		H	H

40

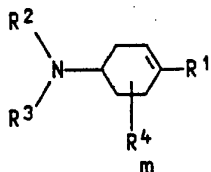
Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat- zustand, evtl.	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	217	1-Methoxy-1-methyl-ethyl	2-Cl-4-tert.-Butyl-benzyl	H	H	
	218	2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl	"	H	H	
10	219	1,1-Dimethyl-butyl	"	H	H	
	220	tert.-Butyl	2-(4-tert.-Butyl-phenyl)-ethyl	H	H	Öl
15	221	tert.-Amyl	"	H	H	
	222	Isopropyl	"	H	H	
	223	Cyclohexyl	"	H	H	
	224	1,1,3,3-Tetramethyl-ethyl	"	H	H	
20	225	1-Methoxy-1,1-dimethyl-ethyl	"	H	H	
	226	2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl	"	H	H	
	227	1,1-Dimethyl-butyl	"	H	H	
25	254	tert.-Butyl	4-(2-Propenyl)-Benzyl	H	H	Öl
	255	"	4-(1-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-benzyl	H	H	Öl
	256	"	4-Methoxy-3-tert.-butyl-benzyl	H	H	40 - 42
30	257	"	trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl	H	H	70 - 72
	258	"	cis-4-tert.-Butyl-cyclohexyl	H	H	46 - 48
35	259	"	2-(2-Fluorphenoxy)-ethyl	H	H	Öl
	260	"	2-(2-Chlorphenyl)-ethyl	H	H	Öl
	261	"	2-(2,3-Dichlorphenyl)-ethyl	H	H	Öl
40	262	"	2-(3-Trifluormethylphenyl)-ethyl	H	H	Öl
	263	"	2-(3-tert.-Butylphenyl)-ethyl	H	H	Öl

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat-	
					R ⁴	Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
		tert.-Butyl	3-tert.-Butylbenzyl	H	H	Öl
		1,1,3,3-Tetra- methylbutyl	1-Butyl	1-Butyl	H	150/0.5
10		(1-Cyclohexyl- -1-methyl)-ethyl	4-tert.-Butylbenzyl	H	H	208-212/0.4
		tert.-Butyl	1-Naphthylmethyl	H	H	175/0.2
		"	4-Trifluormethyl-benzyl	H	H	127/0.2
		"	2-Brombenzyl	H	H	146/0.2
15		"	Cyclopropyl	H	H	Öl
		"	4-tert.-Butylbenzyl	Cyclo- propyl	H	Öl
		"	2-Naphthylmethyl	H	H	Öl
		"	3-Brombenzyl	H	H	175/0.9
20		"	4-Brombenzyl	H	H	160/0.5
		"	3-(2-Chlorphenyl)- 2-phenyl-2-propenyl	H	H	Öl
		"	2-Brombenzyl	Methyl	H	Öl
		"	2-Trifluormethylbenzyl	H	H	138/0.8
25		"	3-Brombenzyl	Methyl	H	Öl
		"	4-Brombenzyl	Methyl	H	Öl
		"	n-Dodecyl	H	H	156/0.2
		"	Pentafluorbenzyl	H	H	115/0.2
		"	2,4,6-Trimethylbenzyl	H	H	178/0.2
30		"	4-n-Dodecyl-benzyl	H	H	Öl
		"	1-(4-Chlorphenyl)- cyclohexyl-1-methyl	H	H	Harz
		"	1-(4-Chlorphenyl)- cyclohexyl-1-methyl	Methyl	H	Öl
35		"	4-tert.-Butylbenzyl	Propargyl	H	Öl
		"	5-(3,4-Dimethyl- phenyl)-pentyl	H	H	159/0.4

Tabelle 2
Verbindungen der Formel



5 Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aggregat-
					zustand, evtl. Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
228	tert.-Butyl	(4-Methyl-cyclohexyl) methyl	Ethyl	H	
10 229	"	4-Isopropylbenzyl	Methyl	H	
230	"	(trans-4-tert.-Butyl -cyclohexyl)-methyl	H	H	
231	"	1-(trans-4-tert.- Butyl-cyclohexyl)- ethyl	H	H	
15 232	"	(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-methyl	2-Hydroxyethyl	H	
233	"	1-(cis-4-tert.-Butyl- cyclohexyl)-ethyl	H	H	
20 234	"	1-(4-tert. Butyl- -phenyl)-ethyl	H	H	
235	"	4-tert.-Amylbenzyl	H	H	
236	tert.-Butyl	4-sec.-Butylbenzyl	H	5-(CH ₃) ₂	
25 237	"	4-(1,2-Dimethyl- propyl)-benzyl	H	H	
238	"	4-tert.-Butoxy-benzyl	H	H	
239	"	4-(1,1,3,3-Tetramethyl butyl)-benzyl	2-Methoxyethyl	H	
30 240	"	4-Butyl-benzyl	H	H	
241	"	4-Butoxy-benzyl	H	H	
242	tert.-Butyl	4-tert.-Butyl-benzyl	H	H	
243	"	2-Methyl-4-tert.- butyl-benzyl	H	H	
35 244	"	4-(1-Methoxy-1-methyl- ethyl)-benzyl	H	H	
245	"	2-Cl-4-tert.-butyl- benzyl	H	H	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5 Nr.	Verb.	R ¹	R ²	R ³	Aggregat-
					zustand, evtl. R ⁴ : Sdp. [°C/mbar] Schmp. [°C]
	246	"	2-(4-tert.-Butyl-phenyl) -ethyl	H	H
	247	tert.-Amyl	4-tert.-Butylbenzyl	H	H
10	248	Isopropyl	"	H	H
	249	Cyclohexyl	"	H	H
	250	1,1,3,3-Tetra- methyl-butyl	"	H	H
	251	1-Methoxy-1- methyl-ethyl	"	H	H
15	252	2-Hydroxy-1,1- dimethyl-ethyl	"	H	H
	253	1,1-Dimethyl- butyl	"	H	H

20

25

30

35

40

Wirkungsbeispiele

Als Vergleichswirkstoff (A) wurde N-Benzyl-trans-4-tert.-butylcyclohexylamin benutzt - bekannt aus J. Org. Chem. 48, 3412 (1983).

5

Beispiel 1

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

- 10 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden
- 15 anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehлтаuentwicklung ermittelt.

Bei diesem Versuch war mit 0,025%iger Wirkstoffzubereitung der

- 20 Verbindungen 1, 2, 15, 16, 28, 30, 33, 44, 47, 53, 54, 60, 61, 62, 64, 79, 81, 83, 84, 87, 90, 191, 196, 204, 220, 254, 268, 271, 274, 279, 280, 282, 286 and 287 die Schadpilzentwicklung weitgehend zu verhindern, während Vergleichswirkstoff A starken Befall bei mittlerem Blattschaden nicht verhinderte (unbehandelt Totalbefall).

25

Beispiel 2

Wirksamkeit gegen Gurkenmehltau

- 30 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Zweiblattstadium mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Gurkenmehltaus besprüht. Nach einem Tag wurden diese Pflanzen mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, bis zur Tropfnässe besprüht und im Gewächshaus
- 35 bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 70 bis 80 % Luftfeuchtigkeit aufgestellt. 21 Tage nach der Inoculation wurde das Ausmaß des Pilzbefalles ermittelt.

40

Bei diesem Versuch war der Befall der Blätter nach Behandlung mit 0,025%iger Wirkstoffzubereitung der Verbindungen 1, 2, 20, 29, 30, 44, 47, 51, 54, 55, 56, 57, 73, 79, 81, 83, 84, 87, 191, 196, 220, 254, 258, 259, 260, 262, 271, 272, 273, 274 and 279 gering, während der Vergleichswirkstoff A starken Befall bei beginnendem Blattschaden nicht verhinderte (unbehandelt Totalbefall).

Beispiel 3

10 Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Fühgold" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden anschließend mit wässrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Bei diesem Versuch war der Befall der Blätter nach Behandlung mit 0,025%iger Wirkstoffzubereitung bei den erfindungsgemäßen Verbindungen 1, 2, 8, 11, 14, 15, 16, 20, 21, 29, 30, 33, 34, 44, 47, 49, 51, 53, 54, 56, 74, 79, 81, 83, 84, 87, 191, 196, 204, 220, 254, 255, 258, 263, 264, 271, 279 and 282 gering, während beim Vergleichswirkstoff A mäßiger Befall auftrat (unbehandelt Totalbefall).

30

Beispiel 4

Wirksamkeit gegen *Botrytis cinerea* an Paprika

35 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4-5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wässrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die

40

Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes *Botrytis cinerea* besprüht und bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen
5 den überwiegenden Teil der Blätter bedeckten.

Bei diesem Versuch war der Befall der Blätter nach Behandlung mit 0,05%iger Wirkstoffzubereitung bei den erfindungsgemäßen Verbindungen 1, 19, 44, 47, 54, 73, 79, 81, 83, 87, 191, 196, 204, 222, 254, 256, 257,
10 261, 262, 263, 267, 270, 272, 275, 284, 285 and 286 gering, während beim Vergleichswirkstoff und bei unbehandelten Pflanzen Totalbefall auftrat.

Beispiel 5

15 Wirksamkeit gegen *Septoria nodorum*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, bis zur Tropfnässe
20 besprüht. Am folgenden Tag wurden die angetrockneten Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Septoria nodorum* infiziert und dann für 7 Tage bei 17 bis 19°C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit weiter kultiviert. Das Ausmaß des Pilzbefalls wurde dann visuell ermittelt.

25 Bei diesem Versuch war der Befall der Blätter nach Behandlung mit 0,05%iger Wirkstoffzubereitung bei den erfindungsgemäßen Verbindungen 1, 2, 10, 15, 20, 29, 34, 39, 61 und 73 gering, während beim Vergleichswirkstoff und bei unbehandelten Pflanzen starker Befallauftrat.

30 Beispiel 6

Wirksamkeit gegenüber den Pilzen *Paecilomyces varioti*, *Aureobasidium pullulans*, *Geotrichum candidans*

35 Zur Prüfung der Wirksamkeit gegenüber Pilzen wurden die Wirkstoffe einer für das Wachstum der Pilze *Paecilomyces variotii*, *Aureobasidium pullulans* und *Geotrichum candidans* optimal geeigneten Nährlösung in Mengen von 100, 50, 25, 12, 6, 3 und 1,5 Gewichtsteilen pro Million Teile Nährlösung zugesetzt. Jeweils 10 ml Nährlösungs-Wirkstoffgemisch wurden in sterile,
40

Reagenzgläser gegeben und mit einem Tropfen einer Sporensuspension beimpft, die 10^6 Konidien bzw. Zellen enthielten. Nach 120-stündiger Bebrütung wurden aus denjenigen Röhrchen, die kein sichtbares Pilzwachstum zeigten, Proben entnommen und auf Pilznährböden übertragen. In der Tabelle 5 wird die Verdünnungsstufe angegeben, bei welcher nach dem Übertragen einer Probe auf den Nährboden kein Wachstum der Pilze mehr erfolgt.

Wirkstoff	Wirkstoffmenge in ..ppm, die fungizid wirksam ist		
	Paecilomyces variotii	Aureobasidium pullulans	Geotrichum candidans
10			
	1	6	6
	2	6	12
15	29	3	3
	39	1	1

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse - .

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
- Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen,
- 35 Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
- Uncinula necator an Reben,
- Puccinia-Arten an Getreide,
- Rhizoctonia-Arten an Baumwolle,
- Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
- 40 Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
- Septoria nodorum an Weizen,
- Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
- Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
- Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,

Pyricularia oryzae an Reis,
 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten,
 Plasmopara viticola an Reben sowie
 Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen.

5

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

10

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Ver-

15

teilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als

20

Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche

25

Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30

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

35

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden zum Beispiel gegen Paecilomyces variotii. Bei der Anwendung der Wirkstoffe im Materialschutz u.a. zur Bekämpfung holzerstörender Pilze wie Coniophora puteana und Polystictus versicolor eingesetzt werden. Die neuen Wirkstoffe können auch als

40

fungizid wirksame Bestandteile öliger Holzschutzmittel zum Schutz von Holz gegen holzverfärbende Pilze, wie Aureobasidium pullulans, eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt in der Weise, daß man das Holz mit diesen Mitteln behandelt, beispielsweise tränkt oder anstreicht.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

5

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 10 II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15 III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 15 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 20 IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 16 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 25 30 V. 80 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 28 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 35 VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 30 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- 40

- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 28 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 5
- VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 44 werden mit 10 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 10
- IX. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 47 werden mit 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 15

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

20

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

25

30 Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

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

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;

5 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester

heterocyclische Substanzen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,

10 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol,
2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,

15 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

20 N-Trichlormethylthio-phthalimid,

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid,
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,

25 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazolone,
Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,

30 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilin,
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,

35 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
2-Methyl-benzoesäure-anilid,
2-Iod-benzoesäure-anilid,

N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
40 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,

- N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin,
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
- 5** 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
- 10** α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- 15**
 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat,
 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
 Hexachlorbenzol,
- 20** DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
- 25** 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid,
 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximinol]-acetamid,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 30** 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

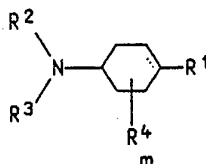
35

40

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einem 4-substituierten Cyclohexylaminderivat der

5 Formel



in der

R¹ die Gruppe CR⁵R⁶R⁷ bedeutet, in welcher R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, verzweigtes oder unverzweigtes,

10 gegebenenfalls mit Hydroxy substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Substituenten R⁵, R⁶ oder R⁷ Wasserstoff sein darf, oder in welcher R⁵ eine der vorstehend angegebenen Bedeutungen hat und R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem eingeschlossenen C-Atom einen drei- bis

15 sechsgliedrigen carbocyclischen aliphatischen Ring bilden,

R², R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl,

C₂-C₄-Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl oder C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder

C₅-C₈-Cycloalkenyl bedeuten, die ihrerseits wiederum substituiert sein

20 können mit Hydroxy, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl oder ggf. substituiertem C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder mit Phenyl, Naphthyl, Phenoxy oder Naphthoxy, die ihrerseits ggf.

durch C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert

25 sein können, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoff- und Heteroatome (O, S, Halogen) von R² und R³ zusammen mindestens 8 beträgt,

R⁴ gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₈-Cycloalkyl oder C₁- bis C₈-Alkoxy sowie m die

30 Zahlen 1 bis 4 bedeutet,

und die = Bindung eine Einfachbindung oder eine Doppelbindung ist,

sowie dessen Salze.

35