

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 239/42, 239/94, 239/88, 239/46, C07F 7/08, A01N 43/54	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/11913 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. April 1996 (25.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03928 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1995 (05.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 37 137.3 18. Oktober 1994 (18.10.94) DE (71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE). (72) Erfinder: MÄRKL, Martin; Glauburgstrasse 85, D-60318 Frankfurt (DE). SCHAPER, Wolfgang; Kapellenweg 5c, D-86420 Diedorf (DE). KNAUF, Werner; Im Kirschgarten 24, D-65817 Eppstein (DE). SANFT, Ulrich; Burlachin Strasse 8, D-65719 Hofheim (DE). KERN, Manfred; Traminerweg 8, D-55296 Lörzweiler (DE). BONIN, Werner; Im Schulzehnten 18, D-65779 Kelkheim (DE). LINKIES, Adolf, Heinz; Textorstrasse 103, D-60596 Frankfurt (DE). REUSCHLING, Dieter, Bernd; Beethovenstrasse 27, D-35510 Butzbach (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: SUBSTITUTED CYCLOALKYLAMINO AND CYCLOALKOXY HETEROCYCLES, PROCESS FOR PREPARING THE SAME AND THEIR USE AS PESTICIDES

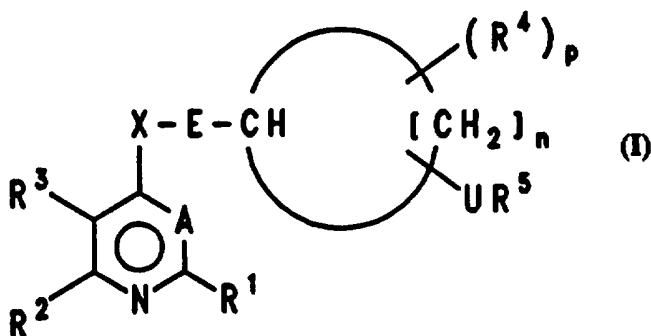
(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE CYCLOALKYLAMINO- UND -ALKOXY-HETEROCYCLLEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

(57) Abstract

Compounds have formula (I), in which R¹ to R⁵, A, X, E, U, p and n are defined as in the first claim. Also disclosed are a process for preparing the same and their use as pesticides such as insecticides, acaricides and even fungicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen (I), worin R¹ bis R⁵, A, X, E, U, p und n wie in Anspruch 1 definiert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung und deren Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel wie Insektizide, Akarizide, aber auch Fungizide.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

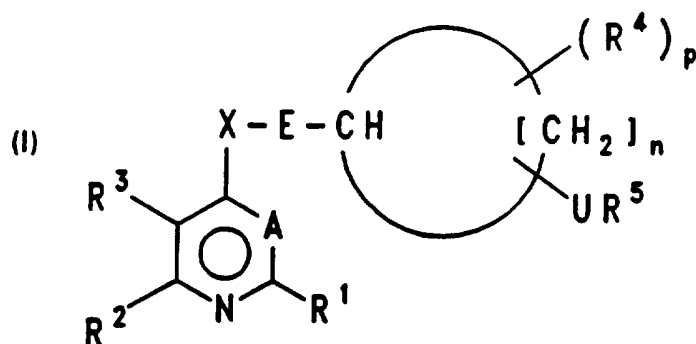
Beschreibung

Substituierte Cycloalkylamino- und -alkoxy-Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Die Erfindung betrifft neue substituierte Cycloalkylamino- und -alkoxy-Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Fungizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Cycloalkylamino- und -alkoxy-Heterocyclen fungizide, akarizide und insektizide Wirkung zeigen (DE-A-42 08 254). Die biologische Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen, nicht in allen Anwendungsbeispielen zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte Cycloalkylamino- und -alkoxy-Heterocyclen der allgemeinen Formel I gefunden,



in welcher

R¹ Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₃-C₅)-Cycloalkyl oder Halogen-(C₃-C₅)-cycloalkyl bedeutet;

2

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl, (C₂-C₄)-Halogenalkynyl, Tri-(C₁-C₄)-alkylsilyl-(C₂-C₄)-alkynyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl, Halogen, Hydroxy, (C₁-C₄)-Hydroxyalkyl, (C₁-C₄)-Alkanoyl, (C₁-C₄)-Alkanoyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkanoyl, (C₃-C₅)-Cycloalkyl, (C₃-C₅)-Halogenocycloalkyl, Cyano, (C₁-C₄)-Cyanalkyl, Nitro, (C₁-C₄)-Nitroalkyl, Thiocyano, (C₁-C₄)-Thiocyanoalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylthio-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl bedeutet; oder

R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen isocyclischen Ring bilden, der, falls es sich um einen 5-Ring handelt, an Stelle von CH₂ ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann oder der, falls es sich um einen 6-Ring handelt, an Stelle von einer oder zwei CH-Einheiten ein oder zwei Stickstoffatome enthalten kann und der gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste substituiert ist und diese Reste (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkoxy bedeuten; oder

R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen isocyclischen Ring bilden, der an Stelle von einer oder zwei CH₂-Gruppen Sauerstoff und/oder Schwefel enthalten kann und der gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 (C₁-C₄)-Alkylgruppen substituiert ist;

A CH oder N bedeutet;

X NH, Sauerstoff oder S(O)_q bedeutet mit q = 0, 1 oder 2;

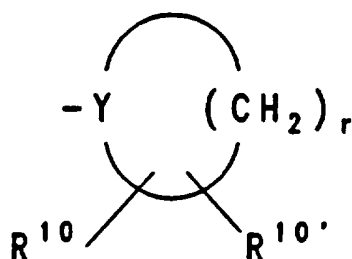
E für eine direkte Bindung oder eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkandiylgruppe, vorzugsweise für eine direkte Bindung steht;

3

- n** die ganzen Zahlen 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet;
- (R⁴)_p** und **UR⁵** Substituenten des unter Beteiligung von [CH₂]_n gebildeten isocyclischen Rings sind;
- R⁴** Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio bedeutet; und
- p** 1 oder 2 bedeutet;
- U** eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Gruppe S(O)_m bedeutet mit m = 0, 1 oder 2;
- R⁵** für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat und A für Stickstoff steht, Alkenyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, Alkenyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht und A die oben angegebenen Bedeutungen hat, Alkyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht, m = 1 oder 2 ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Schwefel steht und A für CH steht, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff steht und A für Stickstoff steht, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U Sauerstoff und A CH bedeutet, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U eine direkte Bindung und A CH bedeutet, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, und A für Stickstoff steht, eine Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder

4

- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, eine Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, Alkynyl, Hydroxyalkyl, Cyanalkyl, Cyano, Nitro, Nitroalkyl, Thiocyano, Thiocyanoalkyl, Cycloalkoxyalkyl, Cycloalkylalkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Arylalkoxyalkyl, Heterocyclyloxyalkyl, Heterocyclylalkoxyalkyl, Alkylmercaptoalkyl, Cycloalkylmercaptoalkyl, Cycloalkylalkylmercaptoalkyl, Arylmercaptoalkyl, Arylalkylmercaptoalkyl, Heterocyclylmercaptoalkyl, Heterocyclylalkylmercaptoalkyl, eine Gruppe



in der Y Kohlenstoff oder Silizium bedeutet, r eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, und R¹⁰ und R^{10'} Alkyl bedeuten, wobei für den Fall, daß Y Silizium bedeutet, R¹⁰ bevorzugt mit Y verknüpft ist; oder eine Gruppe R⁶R⁷R⁸Si[(C₁-C₄)-Alkyl]_s bedeutet, wobei s Null oder 1 ist und R⁶ und R⁷ Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet und R⁸ Mono-, Di- oder Trioxaalkyl oder Cycloalkyl-oxa-alkyl bedeuten und für den Fall, daß s 1 bedeutet, auch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Arylalkyl bedeutet;

wobei die aufgeführten Aryl-, Heterocyclyl- und die davon abgeleiteten Reste unsubstituiert oder mit bis zu 3, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten versehen sein können,

5

und in den genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder $(R^6R^7R^8Si)$ -Alkyl-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte gesättigte Kohlenstoff-Einheiten durch Heteroatom-Einheiten, wie Sauerstoff, $S(O)_x$ mit $x = 0, 1$ oder 2 , NR^9 oder SiR^6R^7 ersetzt sein können, wobei R^9 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkanoyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy bedeutet, und wobei R^6 und R^7 (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten, und worin darüber hinaus 3 bis 12 Atome dieser gegebenenfalls wie vorstehend modifizierten Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne die angegebenen Variationen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Alkanoyl, Cycloalkanoyl, Halogenalkanoyl, Aroyl, Arylalkanoyl, Cycloalkylalkanoyl, Heterocyclylalkanoyl, Alkoxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkylalkoxycarbonyl, Arylalkoxycarbonyl, Heterocyclylalkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Heterocyclyloxycarbonyl, Alkanoyloxy, Halogenalkanoyloxy, Cycloalkanoyloxy, Cycloalkylalkanoyloxy, Aroyloxy, Arylalkanoyloxy, Heterocyclylalkanoyloxy, Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Hydroxy, Cyano, Thiocyano oder Nitro substituiert sein können, wobei die cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringsysteme unter den soeben genannten Substituenten unsubstituiert oder mit bis zu drei, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten versehen sein können, und deren Salze, vorzugsweise Säureadditionssalze;

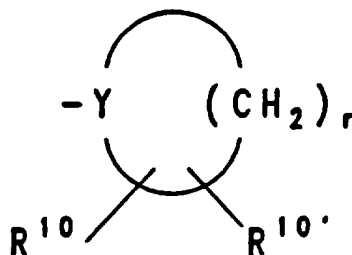
insbesondere solche Verbindungen, für die
 R^5 für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat und A für Stickstoff steht, (C_2-C_{20}) -Alkenyl bedeutet; oder

6

- R⁵** für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, (C₂-C₂₀)-Alkenyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht und A die oben angegebenen Bedeutungen hat, (C₁-C₂₀)-Alkyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht, m = 1 oder 2 ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Schwefel steht und A für CH steht, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff steht und A für Stickstoff steht, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U Sauerstoff und A CH bedeutet, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U eine direkte Bindung und A CH bedeutet, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für Stickstoff steht, eine (C₁-C₂₀)-Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, eine (C₁-C₂₀)-Halogenalkylgruppe bedeutet, die für den Fall, daß sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, (C₂-C₂₀)-Alkynyl, (C₁-C₂₀)-Hydroxyalkyl, (C₁-C₂₀)-Cyanalkyl, Cyano, Nitro, (C₁-C₂₀)-Nitroalkyl, Thiocyano, (C₁-C₂₀)-Thiocyanoalkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocycloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl,

7

(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Arylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, eine Gruppe



in der Y Kohlenstoff oder Silizium bedeutet, r eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, und R¹⁰ und R^{10'} (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, wobei für den Fall, daß Y Silizium bedeutet, R¹⁰ bevorzugt mit Y verknüpft ist; oder eine eine Gruppe R⁶R⁷R⁸Si[(C₁-C₄)-Alkyl]_s bedeutet, wobei s Null oder 1 ist und R⁶ und R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet und R⁸ Mono-, Di- oder Trioxa-(C₁-C₂₀)-alkyl oder (C₃-C₈)-Cycloalkyl-oxa-(C₁-C₄)-alkyl bedeuten und für den Fall, daß s 1 bedeutet, auch (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-(C₁-C₄)-alkyl bedeutet;

wobei die aufgeführten Aryl-, Heterocyclyl- und die davon abgeleiteten Reste unsubstituiert oder mit bis zu 3, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten versehen sein können,

und in den genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder (R⁶R⁷R⁸Si)-Alkyl-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte gesättigte Kohlenstoff-Einheiten durch Heteroatom-Einheiten, wie Sauerstoff, S(O)_x mit x = 0, 1 oder 2, NR⁹ oder SiR^{6'}R^{7'} ersetzt sein können, wobei R⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkanoyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy bedeutet, und wobei R^{6'} und R^{7'} (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, und worin darüber hinaus 3 bis 12 Atome dieser gegebenenfalls wie vorstehend modifizierten Kohlenwasserstoff- oder

Halogenkohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne die angegebenen Variationen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Aryl, Aryloxy, Arylthio, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclylloxy, Heterocyclylthio, (C₁-C₁₂)-Alkanoyl, (C₃-C₈)-Cycloalkanoyl, (C₂-C₁₂)-Halogenalkanoyl, Aroyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkanoyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkanoyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkanoyl, (C₁-C₁₂)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₁₂)-Halogenalkoxycarbonyl, (C₃-C₈)-Cycloalkoxycarbonyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl-, Aryl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Heterocyclylloxycarbonyl, (C₁-C₁₂)-Alkanoyloxy, (C₂-C₁₂)-Halogenalkanoylalkoxy, (C₃-C₈)-Cycloalkanoyloxy, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy, Aroyloxy, Aryl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy, (C₁-C₁₂)-Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Hydroxy, Cyano, Thiocyano oder Nitro substituiert sein können, wobei die cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringsysteme unter den soeben genannten Substituenten unsubstituiert oder mit bis zu drei, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten versehen sein können,

und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in welcher

R¹ Wasserstoff, Chlor oder Fluor bedeutet;

R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Halogenycyclopropyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Trimethylsilylethynyl, Methoxymethyl oder Cyano bedeutet;

9

- R³** Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Trimethylsilylethynyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl bedeutet; oder
- R² und R³** zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der im Falle des 5-Rings an Stelle einer CH₂-Einheit ein Schwefelatom enthalten kann; oder
- R² und R³**, zusammen mit den Kohlenstoffatomen an die sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der an Stelle einer CH₂-Einheit ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom enthalten kann;
- A** CH oder N bedeutet;
- X** NH oder Sauerstoff bedeutet;
- E** für eine direkte Bindung steht;
- n** die Zahl 5 bedeutet;
- R⁴** Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Trifluormethyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy bedeutet; und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen;

insbesondere solche Verbindungen, worin

- R¹** Wasserstoff oder Fluor bedeutet,
- R²** Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, (C₁-C₂)-Fluoralkyl, Ethynyl, Trimethylsilylethynyl, Cyclopropyl oder Methoxymethyl bedeutet;
- R³** Halogen, Methyl, Ethyl, Ethynyl, Trimethylsilylethynyl, Methoxy, Ethoxy oder Cyano bedeutet; oder
- R² und R³** zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin- oder Chinolin-System bilden, das im carbocyclischen Teil durch Fluor substituiert sein kann; oder
- R² und R³** zusammen mit den Kohlenstoffatomen an die sie gebunden sind, einen gesättigten 6-gliedrigen Ring bilden, der an Stelle einer CH₂-Gruppe ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann;
- R⁴** Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl bedeutet.

10

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, worin

R¹ Wasserstoff bedeutet;

R² Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, 1-Fluorethyl, Ethinyl, Trimethylsilylethynyl oder Methoxymethyl bedeutet;

R³ Fluor, Chlor, Brom, Ethinyl, Trimethylsilylethynyl oder Methoxy bedeutet; oder

für den Fall, daß A Stickstoff bedeutet,

R² und **R³** zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin-System bilden, das mit einem Fluoratom substituiert sein kann; oder

R² und **R³** zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-System bilden;

A CH oder N bedeutet;

X NH oder Sauerstoff bedeutet;

E für eine direkte Bindung steht;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl bedeutet;

n die Zahl 5 bedeutet;

und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.

Am stärksten bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in welcher

R¹ Wasserstoff bedeutet;

R² Ethyl oder Methoxymethyl bedeutet;

R³ Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy bedeutet; oder

R² und **R³** zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin- oder 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-System bilden;

A CH oder N bedeutet;

X NH oder Sauerstoff bedeutet;

E für eine direkte Bindung steht;

R⁴ Wasserstoff bedeutet;

n die Zahl 5 bedeutet;

- U** eine direkte Bindung bedeutet;
und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen;

insbesondere solche, worin

- R²** Methoxymethyl und **R³** Methoxy bedeutet, oder
R² Ethyl und **R³** Chlor oder Brom bedeutet;
X NH bedeutet;
A Stickstoff bedeutet;
und deren Salze, vorzugsweise Säureadditionssalze.

In den obigen Definitionen ist unter "Halogen" ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome zu verstehen;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl- oder tert.-Butylrest zu verstehen;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₈)-Alkyl" die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. der Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, oder der 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkyl" die vorgenannten Alkylreste, sowie z.B. Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- oder Eicosyl-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkyl" eine unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" genannte Alkylgruppe, in der eines oder mehrere Wasserstoffatome durch die obengenannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sind, wie beispielsweise die Trifluormethylgruppe, die 1-Fluorethylgruppe, die 2,2,2-Trifluorethylgruppe, die Chlormethyl-, Fluormethylgruppe, die Difluormethylgruppe oder die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₂)-Fluoralkyl" z.B. die Mono-, Di- und Trifluormethyl-Gruppe, die 1-Fluorethyl-, 2-Fluorethyl-, 1,1-Difluorethyl-, 2,2,2-Trifluorethyl- oder die Pentafluorethyl-Gruppe zu verstehen;

unter einer "Halogenalkylgruppe, die falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß" eine (C₅-C₂₀)-Alkylgruppe in der eines oder mehrere Wasserstoffatome, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl durch die oben genannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor ersetzt ist, wie z.B. die Perfluorpentyl-hexyl-heptyl oder -octyl-Gruppe oder die 1H,1H-Perfluorheptyl-, 1H,1H,2H,2H-Perfluorhexyl-, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctyl- oder die 1H,1H-Perfluoroctyl-Gruppe, aber auch eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einen der oben genannten Reste ersetzt ist und in der weiterhin eines oder mehrere Wasserstoffatome, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl, durch Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor ersetzt ist, wie z.B. die 1,1,1-Trifluor-2-hydroxy-2-propyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Cycloalkyl" vorzugsweise (C₃-C₈)-Cycloalkyl;

unter dem Ausdruck "Cycloalkoxy" vorzugsweise (C₃-C₈)-Cycloalkoxy;

unter dem Ausdruck "Cycloalkylthio" vorzugsweise (C₃-C₈)-Cycloalkylthio;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₅)-Cycloalkyl" die Cyclopropyl-, Cyclobutyl- oder Cyclopentylgruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl" die oben unter "(C₃-C₅)-Cycloalkyl" genannten Reste, sowie der Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctyl-Rest, aber auch bicyclische Systeme wie z.B. die Norbornyl-Gruppe oder der Bicyclo[2.2.2]octan-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₅)-Halogencycloalkyl" eine der oben aufgeführten (C₃-C₅)-Cycloalkylreste, in denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind, wie beispielsweise die 2,2-Difluor- oder 2,2-Dichlorcyclopropan-Gruppe oder der Fluorcyclopentan-Rest;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Alkenyl" z.B. die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propenyl- oder 2-Butenyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₂₀)-Alkenyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- oder die 2-Eicosenyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkenyl" eine (C₂-C₄)-Alkenyl-Gruppe in der die Wasserstoffatome teilweise oder im Falle von Fluor auch vollständig durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Alkynyl" z.B. die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propinyl oder 2-Butinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₂₀)-Alkynyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die 2-Pentinyl- oder die 2-Decinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkynyl" eine (C₂-C₄)-Alkynylgruppe in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Tri-(C₁-C₄)-alkylsilyl-(C₂-C₄)-alkynyl, vorzugsweise die Trimethylsilylethinyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Hydroxyalkyl" z.B. die Hydroxymethyl-, 1-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxyethyl-, 1-Hydroxy-1-methyl-ethyl- oder die 1-Hydroxypropyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkanoyl" z.B. die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl- oder Butyryl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₁₂)-Alkanoyl" z.B. die vorgenannten Reste sowie beispielsweise die Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- oder die Dodecanoyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₄)-Halogenalkanoyl" eine (C₁-C₄)-Alkanoyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₂-C₁₂)-Halogenalkanoyl" eine (C₁-C₂₀)-Alkanoyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Cyan-(C₁-C₄)-alkyl" eine Cyanalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl" z.B. die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl oder tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₁₂)-Alkoxycarbonyl" die vorstehend genannten Reste sowie z.B. die Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe;

- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkoxycarbonyl" eine (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl-Gruppe in der eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylthio" eine Alkylthiogruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkylthio" eine (C₁-C₄)-Alkylthio-Gruppe, in der eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoff-Teils durch Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor ersetzt sind;
- unter dem Ausdruck "Fluormethylthio" die Mono-, Di- und Trifluormethylthio-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylsulfinyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfinyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylsulfonyl" z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- oder tert.-Butylsulfonyl-Gruppe;
- unter den Ausdrücken "(C₁-C₄)-Halogenalkylsulfinyl" und "(C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl" (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl- und -sulfonyl-Reste mit den oben angegebenen Bedeutungen, bei denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoff-Teils durch Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor ersetzt sind;
- unter den Ausdrücken "Fluormethylsulfinyl" und "Fluormethylsulfonyl" die Mono-, Di- und Trifluormethyl-sulfinyl- und -sulfonyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy" eine Alkoxygruppe, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;
- unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy" eine Halogenalkoxygruppe, deren Halogen-Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Halogenalkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl" beispielsweise eine 1-Methoxyethylgruppe, eine 2-Methoxyethylgruppe, eine 2-Ethoxyethylgruppe, eine Methoxymethyl- oder Ethoxymethylgruppe, eine 3-Methoxypropylgruppe oder eine 4-Butoxybutylgruppe;

unter den Ausdrücken "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-Alkyl, "(C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl" und "(C₁-C₄)-Halogenalkoxy-(C₁-C₄)-halogenalkyl" (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl-Reste mit den oben angegebenen Bedeutungen, bei denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Anteile durch Halogen, bevorzugt Chlor oder Fluor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₄)-Alkylthio-(C₁-C₄)-alkyl" beispielsweise Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Propylthiomethyl, 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl oder 3-Methylthiopropyl;

unter dem Ausdruck "Aryl" ein isocyclischer aromatischer Rest mit vorzugsweise 6 bis 14, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl;

unter dem Ausdruck "Heterocyclyl" ein heteroaromatisches oder heteroaliphatisches Ringsystem, wobei unter "heteroaromatisches Ringsystem" ein Arylrest, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, zu verstehen ist, z.B. ein Rest von Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder 4H-Chinolizin;

und unter dem Ausdruck "heteroaliphatisches Ringsystem" einen (C₃-C₈)-Cycloalkylrest in dem mindestens eine Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe NR¹¹ ersetzt ist und R¹¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder Aryl bedeutet;

unter dem Ausdruck "Arylthio" z.B. die Phenylthio- oder die 1- oder 2-Naphthylthio-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Aryloxy" z.B. die Phenoxy- oder 1- oder 2-Naphthylloxy-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Heterocyclyloxy" oder "Heterocyclylthio" einen der oben genannten heterocyclischen Reste die über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft sind;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkoxy" oder "(C₃-C₈)-Cycloalkylthio" eine der oben angeführten (C₃-C₈)-Cycloalkyl-Reste, die über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom verknüpft sind;

unter dem Ausdruck "Aroyl" z.B. die Benzoyl-, Naphthoyl- oder die Biphenylcarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Aryl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Phenylacetyl-, 3-Phenylpropionyl-, 2-Phenylpropionyl-, 2-Methyl-2-phenyl-propionyl-, 4-Phenylbutyryl- oder die Naphthylacetyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Cyclopropylcarbonyl-, Cyclobutylcarbonyl-, Cyclopentylcarbonyl-, Cyclohexylcarbonyl-, Cyclohexylacetyl- oder die Cyclohexylbutyryl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkanoyl" z.B. die Thenoyl-, Furoyl-, Nicotinoyl-, Thienylacetyl- oder die Pyridin-propionyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkoxycarbonyl" z.B. die Cyclobutyloxycarbonyl-, Cyclopentyloxycarbonyl-, Cyclohexyloxycarbonyl- oder die Cycloheptyloxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl" z.B. die Cyclopropylmethoxycarbonyl-, Cyclobutylmethoxycarbonyl-, Cyclopentylmethoxycarbonyl-, Cyclohexylmethoxycarbonyl-, 1-(Cyclohexyl)-ethoxycarbonyl- oder die 2-(Cyclohexyl)-ethoxycarbonyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Aryl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl" z.B. die Benzyloxycarbonyl-, 1-Naphthylmethoxycarbonyl-, 2-Naphthylmethoxycarbonyl-, 1-Phenyl-ethoxycarbonyl- oder die 2-Phenyl-ethoxycarbonyl-Gruppe; unter dem Ausdruck "Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkoxycarbonyl", z.B. die Thienylmethoxycarbonyl-, Furylmethoxycarbonyl-, Tetrahydrofurylmethoxycarbonyl- oder die Pyridylethoxycarbonyl-Gruppe; unter dem Ausdruck "Aryloxycarbonyl" z.B. die Phenoxycarbonyl-, Naphthoxycarbonyl- oder die Biphenyloxycarbonyl-Gruppe; unter dem Ausdruck "Heterocyclyloxycarbonyl" z.B. die Tetrahydropyran-4-oxycarbonyl-Gruppe; unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkanoyloxy" z.B. die Formyloxy-, Acetoxy-, Propionyloxy-, Butyryloxy-, Pivaloyloxy-, Valeroyloxy- oder die Hexanoyloxy-Gruppe; unter dem Ausdruck "(C₂-C₂₀)-Halogenalkanoyloxy" eine (C₂-C₂₀)-Alkanoyloxy-Gruppe in der eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoff-Teils durch Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor ersetzt sind; unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkanoyloxy" z.B. die Cyclopropanoyloxy-, Cyclobutanoyloxy-, Cyclopentanoyloxy-, Cyclohexanoyloxy- oder die Cycloheptanoyloxy-Gruppe; unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy" z.B. die Cyclopropylcarbonyloxy-, Cyclopropylacetoxy-, Cyclobutylcarbonyloxy-, Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cyclohexylacetoxy- oder die 4-Cyclohexyl-butyryloxy-Gruppe; unter dem Ausdruck "Aroyloxy" z.B. die Benzoyloxy- oder die Naphthoyloxy-Gruppe; unter dem Ausdruck "Aryl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy" z.B. die Benzoyloxy-, Naphthoyloxy-, Biphenylcarbonyloxy-, Phenylacetoxy- oder die Phenylbutyryloxy-Gruppe; unter dem Ausdruck "Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkanoyloxy" z.B. die Thienylcarbonyloxy-, Thienylacetoxy-, Pyridylcarbonyloxy- oder die Pyrimidinylcarbonyloxy-Gruppe;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkylsulfonyloxy" z.B. die Methan-, Ethan-, Butan- oder Hexansulfonyloxy-Gruppe;

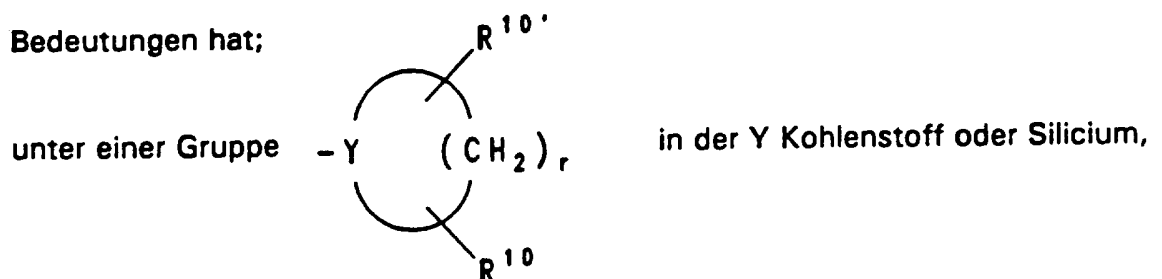
unter dem Ausdruck "Arylsulfonyloxy" z.B. die Phenylsulfonyloxy- oder die Toluolsulfonyloxy-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Nitro-(C₁-C₂₀)-alkyl" eine Nitroalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoff-Rest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;

unter dem Ausdruck "Thiocyano-(C₁-C₂₀)-alkyl" eine Thiocyanoalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoff-Rest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Hydroxyalkyl" eine Hydroxyalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoff-Rest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;

unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Cyanalkyl" eine Cyanalkyl-Gruppe, deren Kohlenwasserstoff-Rest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₂₀)-Alkyl" angegebenen Bedeutungen hat;



r die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6 und R^{10} und $R^{10'}$ (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten z.B. die 1-Methyl-cyclopropyl-, -cyclobutyl-, -cyclopentyl oder -cyclohexyl-Gruppe, die 1-Methyl-1-sila-cyclopentyl oder die 1-Methyl-1-sila-cyclohexyl-Gruppe; unter einer Gruppe " $R^6 R^7 R^8 Si[(C_1-C_4)\text{-Alkyl}]_s$ " für die s Null ist, R^6 und R^7 bevorzugt Methyl und R^8 Mono-, Di- und Trioxa-(C₁-C₂₀)-Alkyl bedeutet", z.B. die Dimethyl-(2-ethoxy-ethyl)-silyl-Gruppe, die Dimethyl-(3-ethoxy-propyl)-silyl-Gruppe, die Dimethyl-[3-(2-methoxy-ethoxy)-propyl]-silyl-Gruppe, die Dimethyl-[3-(2-ethoxy)-propyl]-silyl-Gruppe, die Dimethyl-(3-butoxy-propyl)-silyl-Gruppe, die Dimethyl-[3-[2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethoxy]-propyl]-silyl-Gruppe, oder die Dimethyl-methoxy- oder -ethoxy-methyl-silyl-Gruppe;

- unter einer Gruppe " $R^6R^7R^8Si[(C_1-C_4)\text{-alkyl}]_s$ " für die s Null ist, R^6 und R^7 bevorzugt Methyl bedeuten und R^8 (C_3-C_8) -Cycloalkyl-oxa- (C_1-C_4) -alkyl bedeutet", z.B. die Dimethyl-(3-cyclohexyloxy-propyl)-silyl-Gruppe oder die Dimethyl-(2-cyclohexyloxy-ethyl)-silyl-Gruppe;
- unter einer Gruppe " $R^6R^7R^8Si[(C_1-C_4)Alkyl]_s$ " für die s 1 ist, R^6 und R^7 bevorzugt Methyl bedeuten und R^8 (C_1-C_{20}) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, Aryl oder Aryl- (C_1-C_4) -alkyl bedeuten" z.B. die Trimethylsilylmethyl- oder -ethyl-Gruppe, die Dimethyl-butyl-silyl-methyl- oder -ethyl-Gruppe, Dimethyl-octyl-silyl-methyl- oder -ethyl-Gruppe, die Dimethylcyclopentyl-silyl-methyl- oder -ethyl-Gruppe, die Dimethyl-cyclohexyl-silyl-methyl- oder -ethyl-Gruppe oder die Dimethyl-phenyl-silyl-methyl- oder -ethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck " (C_3-C_8) -Cycloalkoxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Cyclohexyloxymethyl- oder -ethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck " (C_3-C_8) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Cyclohexylmethoxymethyl- oder die Cyclopropylmethoxymethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "Aryloxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Phenoxymethyl-, Phenoxyethyl-, Naphthoxymethyl- oder die Biphenyloxymethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "Aryl- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Benzyloxymethyl-, Naphthylmethoxymethyl-, Benzyloxyethyl- oder die Biphenylmethoxymethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "Heterocyclyloxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Pyridyloxymethyl-, Pyrimidinyloxymethyl-, Chinolinoxymethyl oder die Isochinolinoxymethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck "Heterocyclyl- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Thienylmethoxymethyl-, Furfuryloxymethyl- oder die Pyridylmethoxymethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck " (C_1-C_8) -Alkylmercapto- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Methylthiomethyl-, Methylthioethyl-, Ethylthiomethyl, tert.-Butylthiomethyl, Hexylthiomethyl- oder die Octylthiomethyl-Gruppe;
- unter dem Ausdruck " (C_3-C_8) -Cycloalkylmercapto- (C_1-C_4) -alkyl" z.B. die Cyclohexyl- oder Cyclopentylthiomethyl-Gruppe;

20

unter dem Ausdruck "(C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. eine Cyclohexylmethylthiomethyl- oder -ethyl-Gruppe;
 unter dem Ausdruck "Heterocyclylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. die Pyridylthiomethyl-, Pyridylthioethyl-, Pyrimidylthiomethyl oder die Pyridazinythiomethyl-Gruppe;
 unter dem Ausdruck "Arylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. die Phenylthiomethyl-, Phenylthioethyl-, Naphthylthiomethyl oder die Biphenylthiomethyl-Gruppe;
 unter dem Ausdruck "Aryl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. die Benzylthiomethyl-, Benzylthioethyl- oder die Naphthylthiomethyl-Gruppe;
 unter dem Ausdruck "Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl" z.B. die Thienylmethylthiomethyl-, Furfurylthiomethyl-, Tetrahydrofurfurylthiomethyl- oder die Pyridylmethylthiomethyl-Gruppe.

Zu den Substituenten mit denen die verschiedenen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Ringsysteme versehen sein können, zählen z.B. Halogen, Nitro, Cyano, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Trialkylsilyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy-[CH₂CH₂O]_{1,2}-ethoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, Thiocyano, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkylthio, (C₂-C₄)-Halogenalkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Halogenalkylsulfonyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, Trimethylsilylethynyl, (C₁-C₄)-Alkanoyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, (C₁-C₄)-Alkylphenoxy, (C₁-C₄)-Alkoxyphenoxy, Phenylthio, Heterocyclyl, Heterocyclylthio oder Heterocycliloxy, wobei in den Alkylresten und den davon abgeleiteten Resten eines oder mehrere Wasserstoffatome, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl durch Halogen, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sein können, wobei für den Fall, daß diese Substituenten (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, diese auch cyclisch verknüpft sein können und in diesen kondensierten Ringsystemen wie z.B. Indan-, Dihydroxynaphthyl- oder Tetrahydronaphthyl- oder Benzocycloheptansystem eine oder zwei aliphatische Kohlenstoff-Einheiten durch Heteroatom-Einheiten wie Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können und an den aliphatischen Kohlenstoff-Atom-Einheiten ein oder mehrere

Wasserstoffatome, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl, durch Halogen oder (C₁-C₄)-Alkyl ersetzt sein können.

Weiterhin ist unter der Definition, daß "in den genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder (R⁶R⁷R⁸Si)-Alkyl-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte gesättigte Kohlenstoff-Einheiten durch eine Carbonyl-Gruppe oder durch Heteroatom-Einheiten, wie Sauerstoff, S(O)_x, mit x = 0, 1 oder 2, NR⁶ oder SiR⁷R⁸ ersetzt sein können, wobei R⁶ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Alkanoyl bedeutet und R⁷ und R⁸ (C₁-C₄)-Alkyl, bevorzugt Methyl, bedeuten und worin darüber hinaus 3 bis 12 Atome dieser gegebenenfalls wie vorstehend modifizierten Kohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne die angegebenen Variationen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, im Falle von Fluor bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Alkanoyl, Cycloalkanoyl, Halogenalkanoyl, Aroyl, Arylalkanoyl, Cycloalkylalkanoyl, Heterocyclylalkanoyl, Alkoxy-carbonyl, Halogenalkoxy-carbonyl, Cycloalkoxy-carbonyl, Cycloalkylalkoxy-carbonyl, Arylalkoxy-carbonyl, Heterocyclylalkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Heterocyclyloxy-carbonyl, Alkanoyloxy, Halogenalkanoyloxy, Cycloalkanoyloxy, Cycloalkylalkanoyloxy, Aroyloxy, Arylalkanoyloxy, Heterocyclylalkanoyloxy, Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Hydroxy, Cyano, Thiocyano oder Nitro substituiert sein können, wobei die cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringsysteme unter den soeben genannten Substituenten unsubstituiert oder mit bis zu drei, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten versehen sein können;

z.B. zu verstehen:

Alkoxyalkyl-Reste, wie z.B. die Methoxymethyl-, Methoxyethyl oder Ethoxyethyl-Gruppe; oder

Alkoxy-alkoxy-alkyl-Reste, wie z.B. die Methoxy- oder die Ethoxy-ethoxyethyl-Gruppe; oder

Alkylthioalkyl-Reste, wie z.B. die Methyl- oder die Ethylthioethyl-Gruppe; oder Alkylsulfinyl-alkyl-Reste, wie z.B. die Methyl- oder Ethylsulfinylethyl-Gruppe; oder

Alkylsulfonyl-alkyl-Reste, wie z.B. die Methyl- oder Ethylsulfonylethyl-Gruppe; oder

Alkyl-dialkylsilyl-alkyl-, vorzugsweise Alkyl-dimethylsilyl-alkyl-Reste, wie z.B. die Trimethylsilylmethyl- oder die Trimethylsilylethyl-Gruppe; oder Trialkylsilyl-, vorzugsweise Alkyldimethylsilyl-Reste, wie z.B. die Trimethylsilyl-, Ethyldimethylsilyl-, tert.-Butyldimethylsilyl- oder die Octyldimethylsilyl-Gruppe; oder

Cycloalkyldialkylsilyl-, vorzugsweise Cycloalkyldimethylsilyl-Reste, wie z.B. die Cyclohexyldimethylsilyl-Gruppe; oder

Aryldialkylsilyl-, vorzugsweise Aryldimethylsilyl-Reste wie z.B. Phenyldimethylsilyl-Gruppe; oder

Arylalkyldialkylsilyl-, vorzugsweise Aryldimethylsilyl-Reste wie z.B. die Benzyldimethylsilyl oder die Phenylethyldimethylsilyl-Gruppe; oder Alkanoylalkyl-Reste wie z.B. die Acetylmethyl- oder die Pivaloylmethyl-Gruppe; oder

Cycloalkanoylalkyl-Reste wie z.B. die Cyclopropylcarbonylmethyl- oder die Cyclohexylcarbonylmethyl-Gruppe; oder

Halogenalkanoylalkyl-Reste wie z.B. die Trifluor- oder Trichloracetylmethyl-Gruppe; oder

Aroylalkyl-Reste wie z.B. die Benzoyl- oder Naphthoylalkyl-Reste wie z.B. die Phenylacetylmethyl-Gruppe; oder

Heterocyclylcarbonylalkyl-Reste wie z.B. die Thienyl- oder Pyridylacetylmethyl-Gruppe; oder

23

Aryl-alkyl-Reste, wie z.B. die Benzyl-, die 2-Phenylethyl-, die 1-Phenylethyl-, die 1-Methyl-1-phenylethylgruppe, die 3-Phenylpropyl-, die 4-Phenylbutylgruppe, die 2-Methyl-2-phenyl-ethylgruppe oder die 1-Methyl- oder 2-Methyl-naphthylgruppe; oder

Heterocyclalkyl-Reste, wie z.B. die Thienylmethyl-, Pyridylmethyl-, Furfuryl-, Tetrahydrofurfuryl-, Tetrahydropyranylmethyl- oder die 1,3-Dioxolan-2-methyl-Gruppe; oder

Aryloxyalkyl-Reste, wie z.B. die Phenoxymethyl- oder Naphthoxymethyl-Gruppe; oder

Cycloalkylreste, monocyclisch wie z.B. der Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctyl-Rest, bicyclisch wie z.B. der Norbornylrest oder der Bicyclo[2,2,2]octan-Rest oder kondensiert wie der Decahydronaphthyl-Rest;

Alkyl-cycloalkyl-Reste wie z.B. die 4-Methyl- oder die 4-tert.-Butylcyclohexyl-Gruppe oder die 1-Methyl-cyclopropyl-, -cyclobutyl-, -cyclopentyl- oder -cyclohexyl-Gruppe;

Cycloalkyl-alkyl-Reste wie z.B. die Cyclohexylmethyl- oder -ethyl-Gruppe; oder auch Haloalkyl-Derivate der entsprechenden Gruppen wie beispielsweise Haloalkyl-, Haloalkoxyalkyl-, Alkoxy-haloalkyl-, Haloalkyl-cycloalkyl- oder Halocycloalkyl-Reste;

oder Haloalkenyl-Reste wie z.B. die 1- oder 2-Fluorvinyl-Gruppe, die 1- oder 2-Chlorvinyl-Gruppe, die 1- oder 2-Bromvinylgruppe, die 1- oder 2-Trifluorvinyl-Gruppe oder die 1- oder 2-Fluor-propenyl-Gruppe.

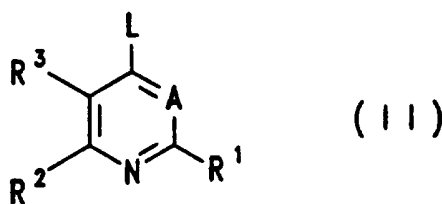
Die oben abgegebene Erläuterung gilt entsprechend für Homologe bzw. deren abgeleitete Reste.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel I in Form der freien Base oder eines Säureadditionssalzes. Säuren, die zur Salzbildung herangezogen werden können, sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure,

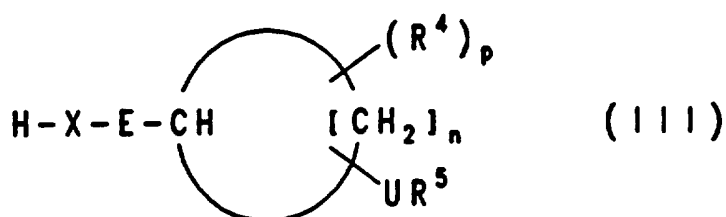
Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure.

Neben der erwähnten cis/trans Isomerie an der Cycloalkyl-Gruppe weisen die Verbindungen der Formel I zum Teil ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Stereoisomere an Doppelbindungen auf. Es können daher Enantiomere oder Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z.B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Komponenten aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden, so z.B. durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der reinen Enantiomeren mittels einer Base.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel II



worin A, R¹, R² und R³ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben und L eine Abgangsgruppe, beispielsweise Halogen, Alkylthio, Alkansulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl bedeutet, mit einem Nucleophil der Formel III



worin X, E, U, n, p, R⁴ und R⁵ die oben unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und die so oder auf andere Weise erhaltenen Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls am Heterocyclus oder in der Seitenkette R⁵ weiter derivatisiert.

Die oben beschriebene Substitutionsreaktion ist im Prinzip bekannt. Die Abgangsgruppe L ist in weiten Grenzen variierbar und kann beispielsweise ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod bedeuten oder Alkylthio wie Methyl- oder Ethylthio, oder Alkansulfonyloxy wie Methan-, Trifluormethan- oder Ethansulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie Benzolsulfonyloxy oder Toluolsulfonyloxy oder Alkylsulfonyl wie Methyl- oder Ethylsulfonyl oder Arylsulfonyl wie Phenyl- oder Toluolsulfonyl.

Die vorgenannte Reaktion wird in einem Temperaturbereich von 20 bis 150°C, zweckmäßig in Anwesenheit einer Base und gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidin-2-on, Dioxan, Tetrahydrofuran, 4-Methyl-2-pentanon, Methanol, Ethanol, Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Toluol, Chlorbenzol oder Xylol durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

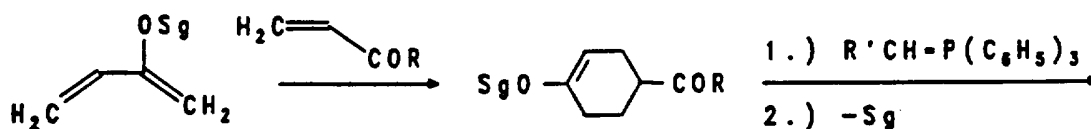
Geeignete Basen für den Fall, daß X Sauerstoff bedeutet, sind beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate, -hydrogencarbonate, -amide oder -hydride wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumamid oder Natriumhydrid, für den Fall, daß X NH bedeutet, sind dies beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate, -hydrogencarbonate, -hydroxide, -amide oder -hydride wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumamid oder Natriumhydrid oder organische Basen wie Triethylamin oder Pyridin. Auch ein zweites Äquivalent eines Amins der Formel III kann als Hilfsbase eingesetzt werden.

26

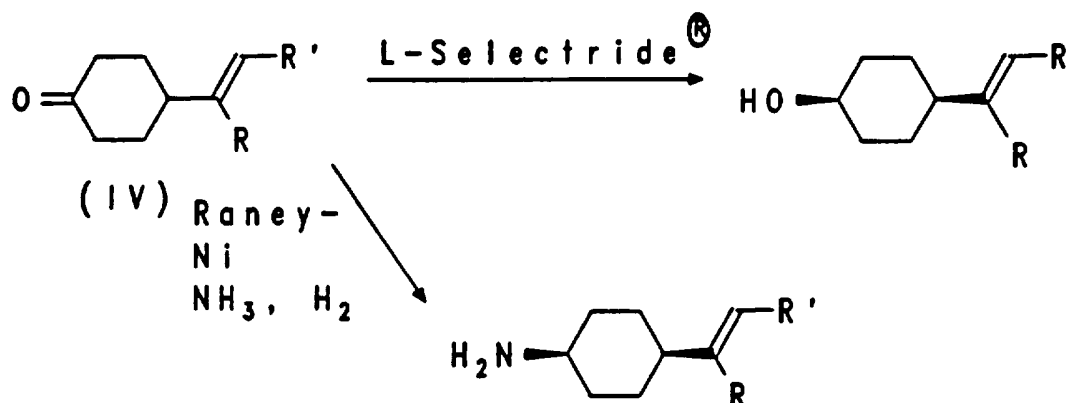
Die als Ausgangsprodukte benötigten Nucleophile der Formel III können für den Fall, daß X Sauerstoff bedeutet, nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Reduktion einer Carbonylgruppe mit einem geeigneten Reduktionsmittel, beispielsweise einem komplexen Metallhydrid oder im Falle eines Aldehyds oder Ketons auch mit Wasserstoff und einem Hydrierkatalysator. Zur Darstellung der cis-Cyclohexanole, der Edukte für die besonders bevorzugten cis-Cyclohexyloxy-Derivate eignet sich besonders die katalytische Hydrierung geeignet substituierter Phenole oder die Reduktion geeignet substituierter Cyclohexanon-Derivate mit komplexen Hydriden, die Substituenten mit großer Raumerfüllung tragen, wie z.B. L-Selectride®.

Die als Ausgangsprodukte benötigten Nucleophile der Formel III können für den Fall, daß X NH bedeutet, nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Reduktion eines Oxims oder eines Nitrils mit einem geeigneten Reduktionsmittel, beispielsweise einem komplexen Metallhydrid oder Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, reduktive Aminierung oder Leuckart-Wallach-Reaktion eines Aldehyds oder Ketons oder Gabriel-Reaktion eines Alkylhalogenids oder -Tosylats. Zur Darstellung der Cyclohexylamine, der Edukte für die besonders bevorzugten cis-Cyclohexylamino-Derivate eignet sich die reduktive Aminierung von geeignet substituierten Cyclohexanonem mit Ammoniumsalzen und Natriumcyanoborhydrid oder mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von Metallkatalysatoren wie Nickel, Ruthenium, Rhodium oder Palladium wobei bei dieser Methode der Anteil an gewünschtem cis-Amin besonders hoch ist. Eine weitere Methode stellt die Hydrierung von Anilinen in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren dar.

Zur Herstellung der Edukte für die besonders bevorzugten Cyclohexyl-Derivate kommen insbesondere folgende Umsetzungen in Frage:

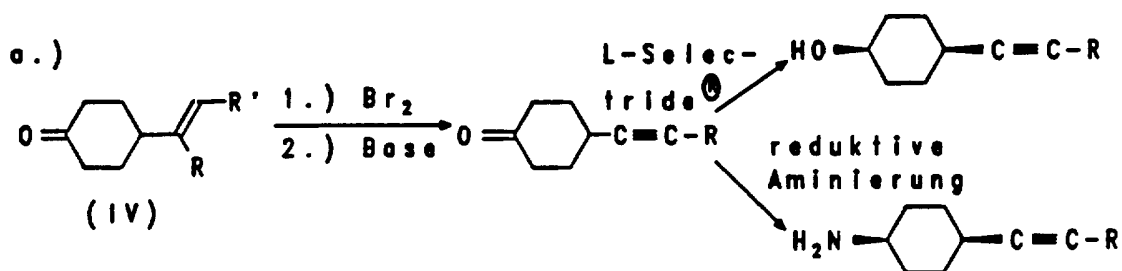
1.) Alkenyl-Derivate ($n = 5$, U = direkte Bindung, $R^5 = \text{Alkenyl}$)

Sg = Schutzgruppe

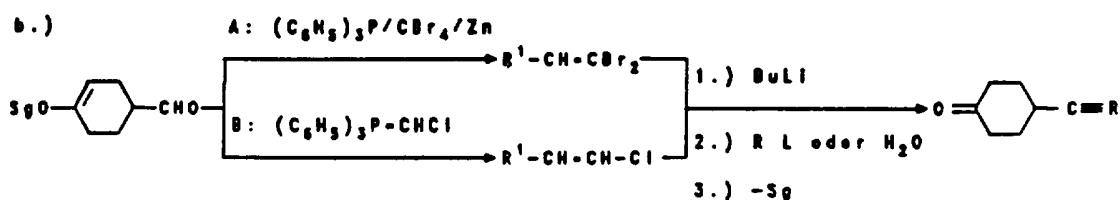


Als Schutzgruppen Sg sind Trialkylsilyl-Gruppen wie z.B. die Trimethylsilyl- oder die tert.-Butyl-dimethylsilyl-Gruppe besonders geeignet. Die Substituenten R und R' sind breit variierbar (z.B. R = H, Alkyl, Aryl; R' = H, Alkyl, Aryl, Heterocyclyl, Alkanoyl usw.).

Zur Cycloaddition: J. Amer. Chem. Soc. 103, 6677 (1981); J. Organomet. Chem. 201, C9 (1980); J. Org. Chem. 50, 531 (1985); Org. Synth. coll. vol. VI, 445.

2.) Alkynyl-Derivate ($n = 5$, U = direkte Bindung, $R^5 = \text{Alkynyl}$)

28

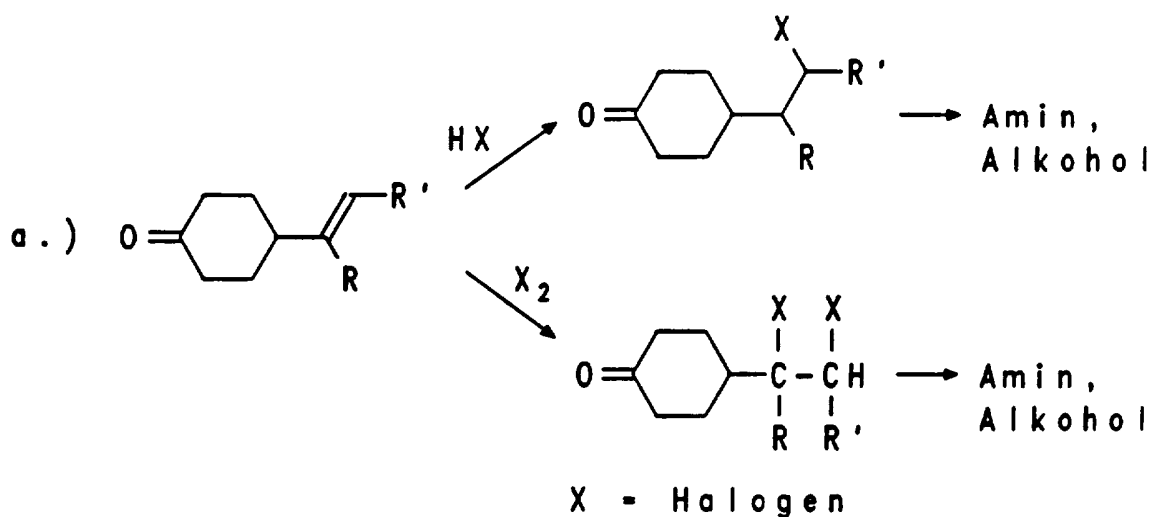


Tetrahedron Lett. 1972, 3769

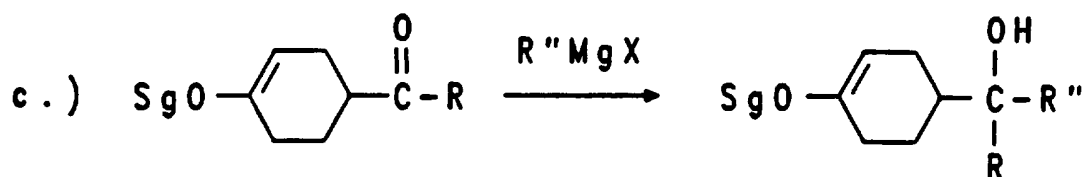
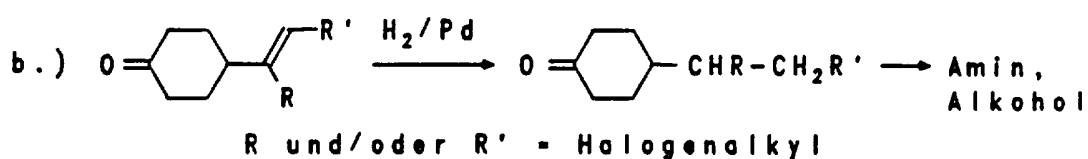
R z.B. = H, Alkyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

J. Amer. Chem. Soc. 83, 1617 (1961)

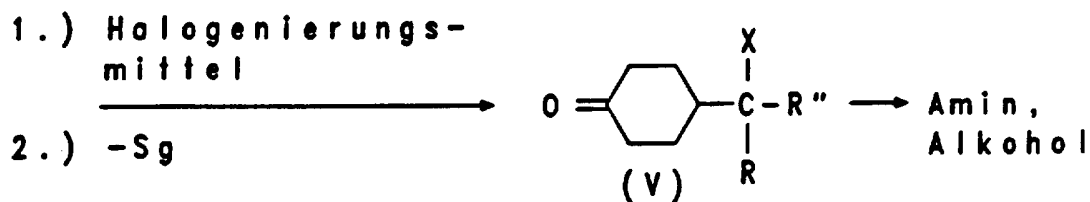
Synthesis 1975, 458

3.) Haloalkyl-Derivate ($n = 5$, U = direkte Bindung, $\text{R}^5 = \text{Haloalkyl}$)

Zur Herstellung von vicinalen Difluorverbindungen für $\text{R}' = \text{Aryl}$: J. Chem. Soc. 1994, 343



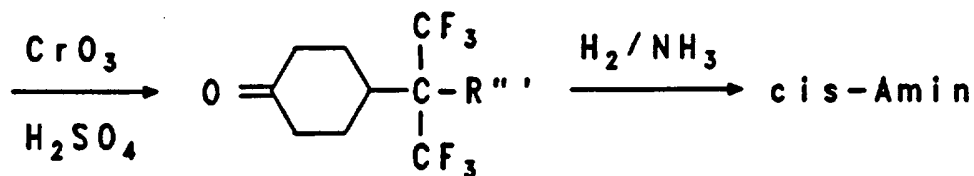
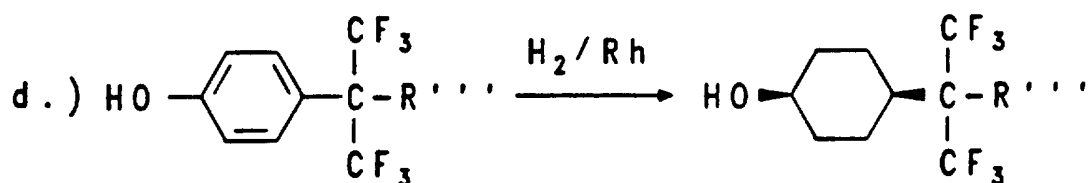
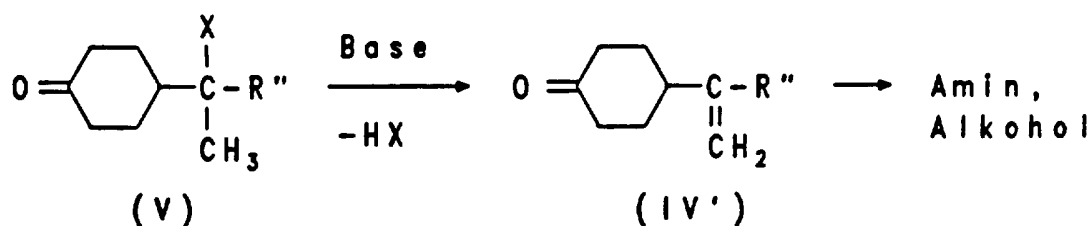
29



Halogenierungsmittel sind z.B. DAST für $\text{X} = \text{F}$ oder SOCl_2 für $\text{X} = \text{Cl}$

Wird anstelle von $\text{R}''\text{MgX}$ NaBH_4 eingesetzt, erhält man entsprechend sek.-Alkyl-Derivate.

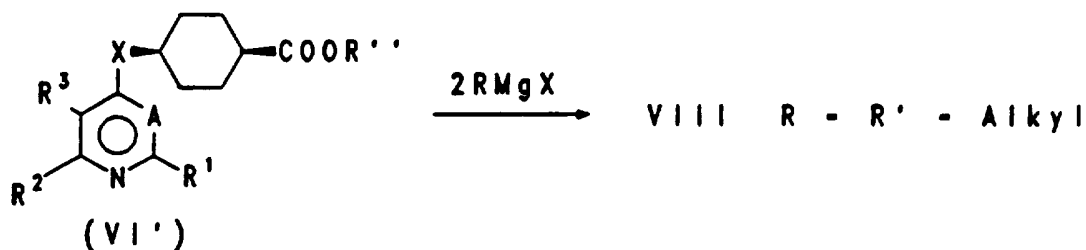
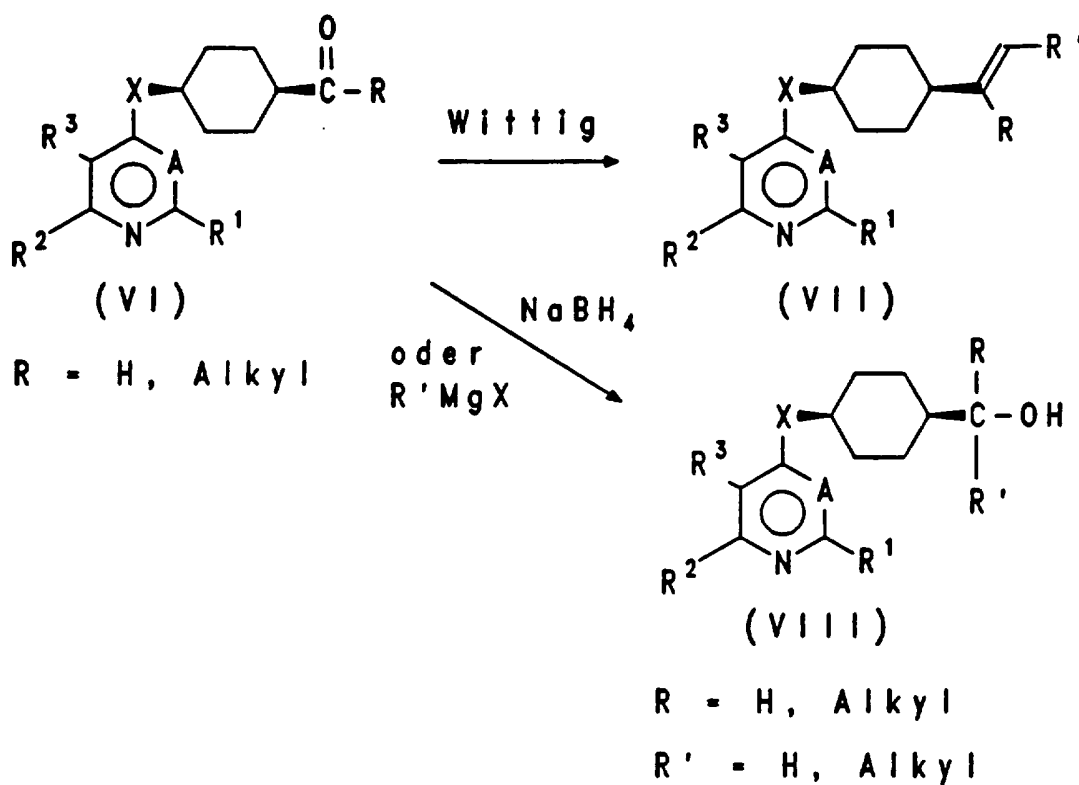
Die Halogen-Derivate der Formel V können ihrerseits zur Herstellung von Olefin-Derivaten dienen:



- 4.) Umsetzungen, mit Ausnahme der unter 3d.) beschriebenen können auch ausgehend von den 4-Acyl-cyclohexyl-Derivaten der Formel VI bzw. deren Folgeprodukten der Formel VII durchgeführt werden, wobei direkt die Endprodukte I erhalten werden.

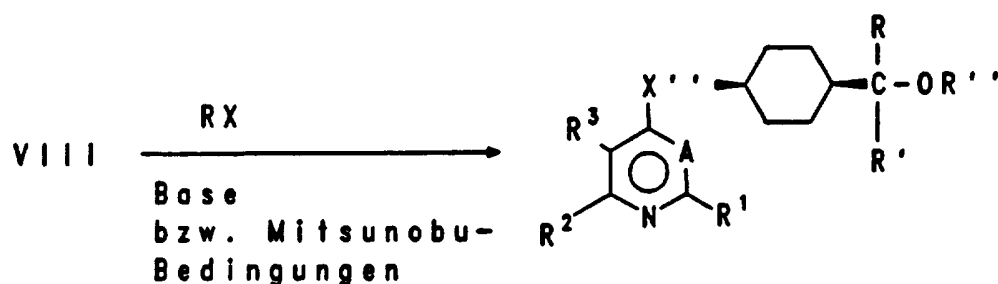
30

Z.B.

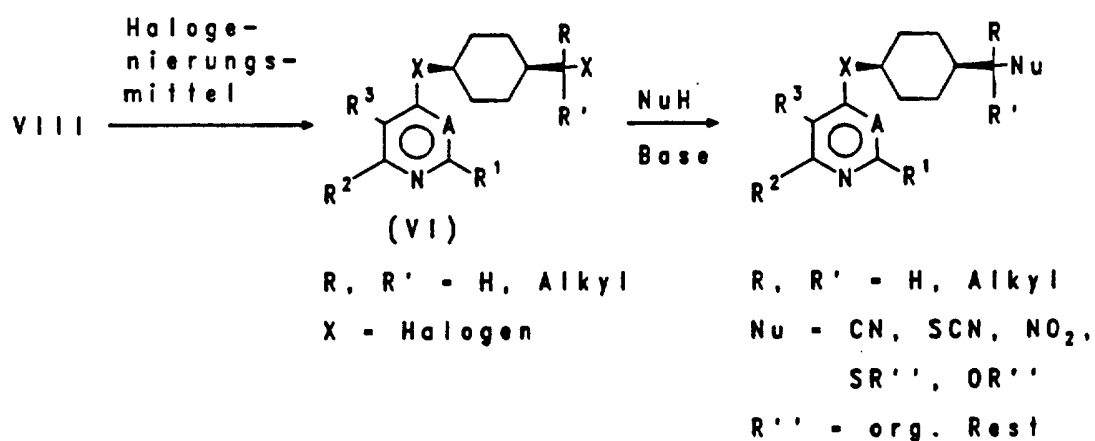


Herstellung der Verbindungen VI: DE-A-44 17 163

Die Hydroxyalkyl-Derivate VIII können durch Umsetzung mit Verbindungen $\text{R}''\text{X}$, wobei R'' ein geeigneter organischer Rest ist (Alkyl, aktivierendes Aryl, Heteroaryl) und X eine Abgangsgruppe oder acid OH-Gruppe bedeutet zu Ether-Derivaten umgesetzt werden (Williamson'sche Ethersynthese, Mitsunobu-Reaktion)

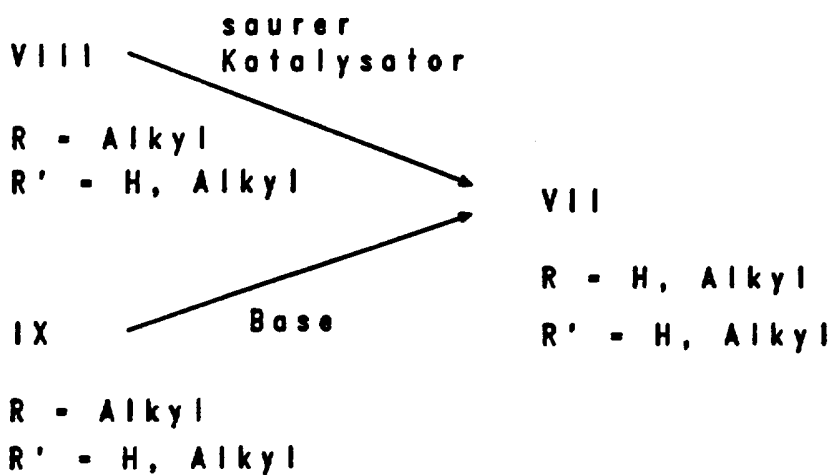


Weiterhin können die Produkte VIII über die Halogenalkyl-Derivate IX in Cyanalkyl-, Nitroalkyl-, Thiocyanalkyl-, Thioether- und Etherderivate X überführt werden



Halogenierungsmittel sind z.B. SOCl_2 , PBr_3 , DAST

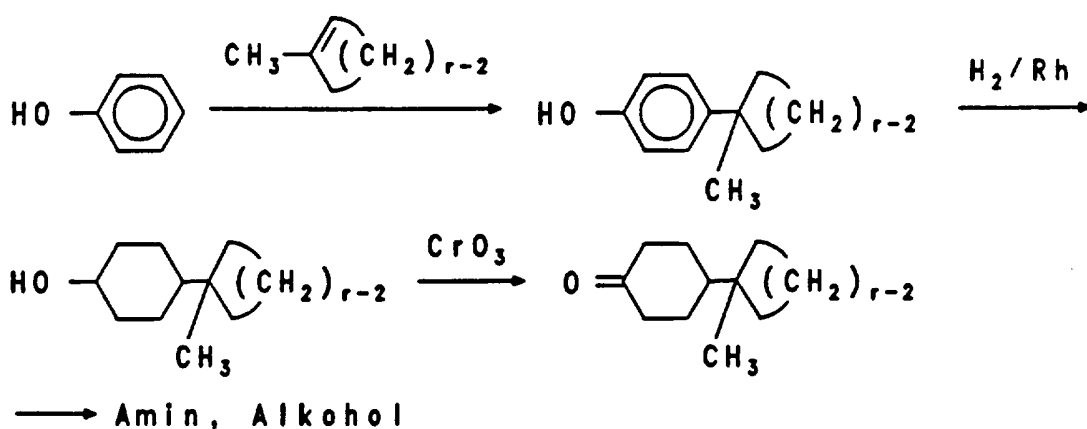
Auch aus den Hydroxyalkyl-Derivaten VIII und den Halogenalkyl-Derivaten IX können Alkenyl-Verbindungen VII erhalten werden.



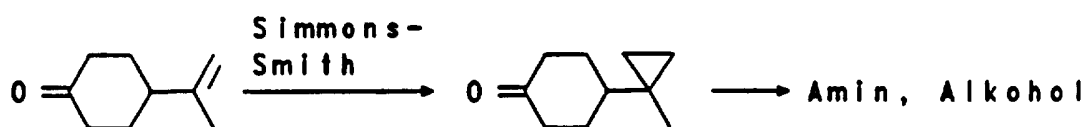
5.) Die Edukte für die Verbindungen der Formel I, für die U eine direkte

Bindung und R^5 eine Gruppe  bedeuten können für

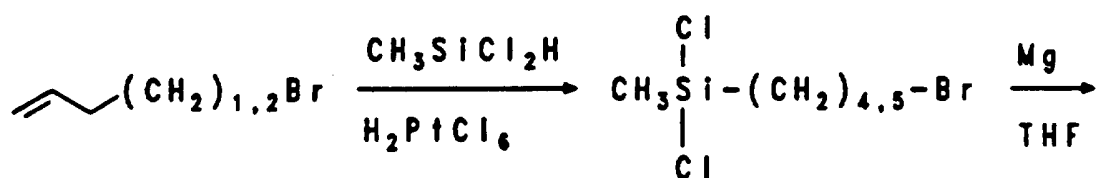
den Fall, daß Y Kohlenstoff bedeutet und R¹⁰ z.B. eine Methylgruppe ist die mit Y verknüpft ist, wie folgt hergestellt werden



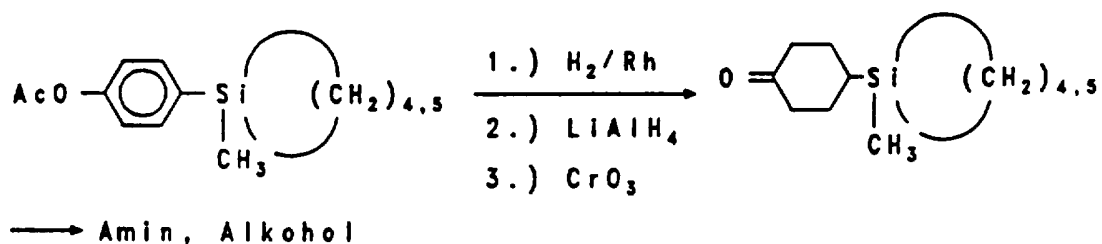
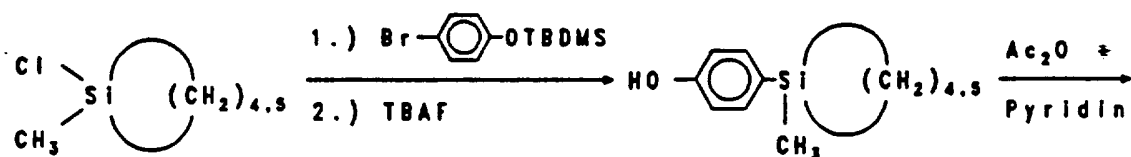
Für den speziellen Fall, daß r die Zahl 2 bedeutet (Cyclopropyl-Derivate) können diese Derivate wie folgt synthetisiert werden:



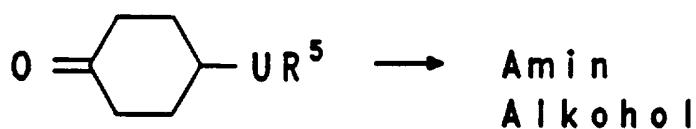
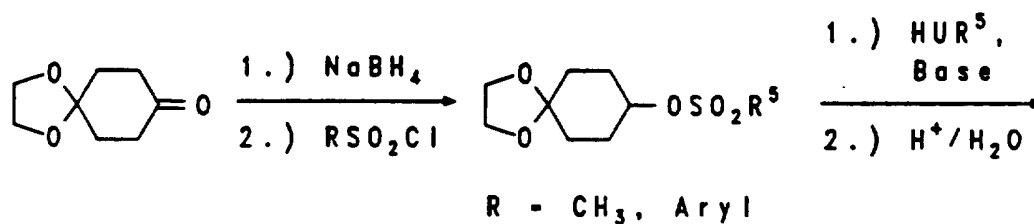
Diejenigen Verbindungen, für die Y Silizium bedeutet können wie folgt synthetisiert werden:



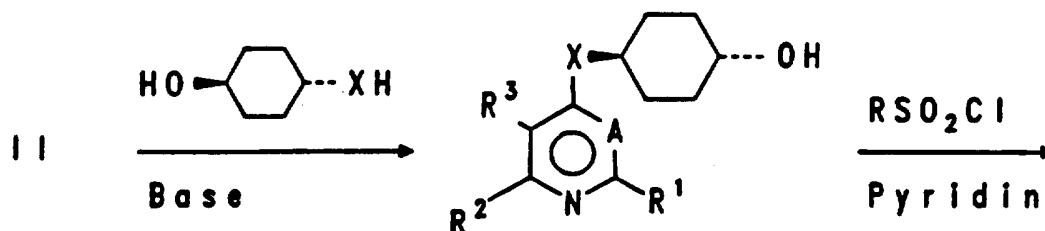
33



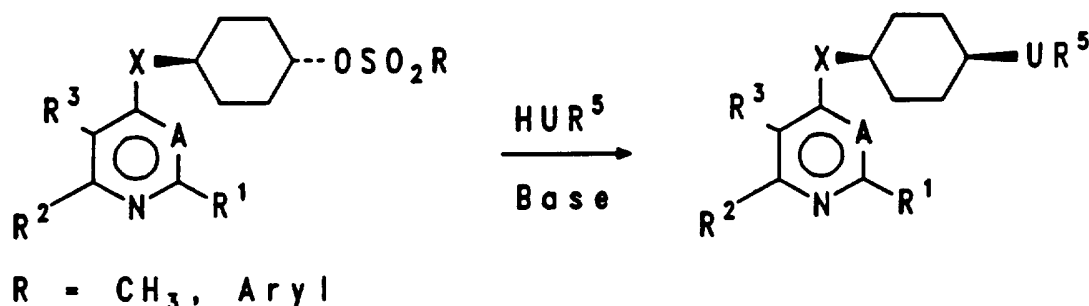
- 6.) Derivate für die U Sauerstoff oder S(O)_m bedeutet, z.B.:
 Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-Derivate,
 Cyano-Derivate (U = direkte Bindung, R⁵ = CN)



Entsprechende Endprodukte können auch direkt durch folgende Umsetzung erhalten werden:

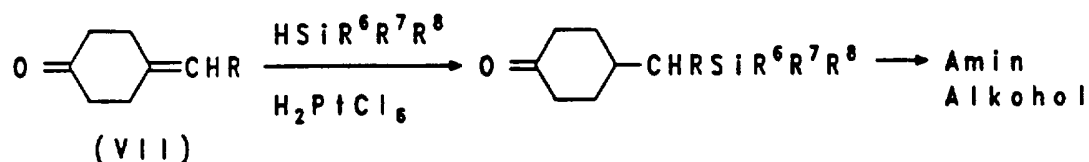
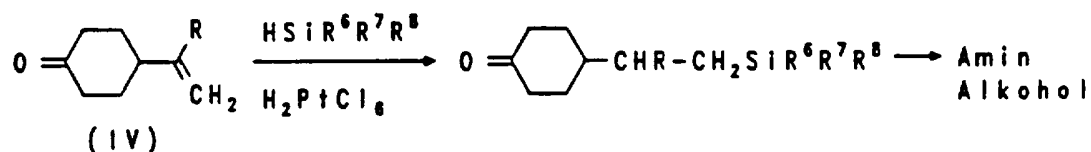


34



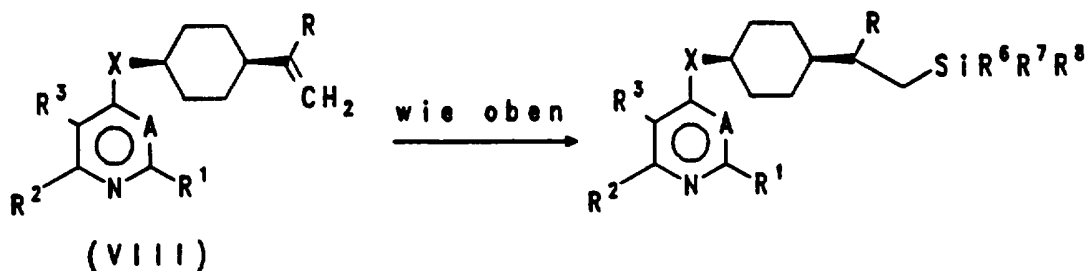
Werden die Umsetzungen mit Mercaptanen durchgeführt, so können aus den resultierenden Thioethern ($\text{U} = \text{S}$) durch Oxidation, z.B. mit Persäuren, ebenfalls die entsprechenden Sulfinyl- ($\text{U} = \text{SO}$) und Sulfonyl-Derivate ($\text{U} = \text{SO}_2$) erhalten werden. Weiter sind nach dieser Methode Nitro und Thiocyno-Derivate ($\text{UR}^5 = \text{NO}_2, \text{SCN}$) erhältlich.

7.) $(\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{Si})$ -Alkyl-Derivate

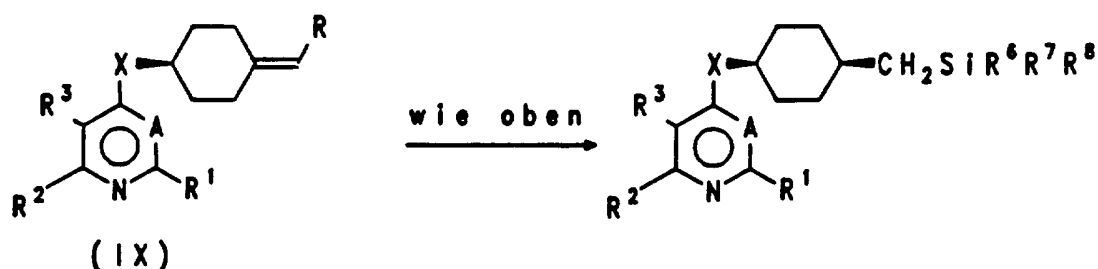


Zur Herstellung der exo-Methylen-Derivate VII: DE-A-43 31 178.

Die analogen Umsetzungen an den Heterocyclen-Derivaten der Formel VIII bzw. IX führen direkt zu den Endprodukten



35



Zur Herstellung der exo-Methylen-Derivate der Formel IX: DE-A-43 31 178

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen und Mollusken, ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, bei der Tierzucht, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Eotetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Eutetranychus* spp..

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigereilla immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

36

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea madeirae*, *Blatella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung des Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* pp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelus bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp.,

Oryzaephilus surinamensis, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hypobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopsis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Klasse der Helminthen z.B. *Haemonchus*, *Trichostrongylus*, *Ostertagia*, *Cooperia*, *Chabertia*, *Strongyloides*, *Oesophagostomum*, *Hyostrongylus*, *Ancylostoma*, *Ascaris* und *Heterakis* sowie *Fasciola*.

Aus der Klasse der Gastropoda z.B. *Deroceras* spp., *Arion* spp., *Lymnaea* spp., *Galba* spp., *Succinea* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Oncomelania* spp..

Aus der Klasse der Bivalva z.B. *Dreissena* spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden, die erfindungsgemäß bekämpft werden können, gehören beispielsweise die wurzelparasitären Bodennematoden wie z.B. solche der Gattungen *Meloidogyne* (Wurzelgallennematoden, wie *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne hapla* und *Meloidogyne javanica*), *Heterodera* und *Globodera* (zystenbildende Nematoden, wie *Globodera rostochiensis*, *Globodera pallida*, *Heterodera trifolii*) sowie der Gattungen *Radopholus* wie *Radopholus similis*, *Pratylenchus* wie *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans* und

Pratylenchus curvatus;

Tylenchulus wie Tylenchulus semipenetrans, Tylenchorhynchus, wie Tylenchorhynchus dubius und Tylenchorhynchus claytoni, Rotylenchus wie Rotylenchus robustus, Heliocotylenchus wie Heliocotylenchus multicinctus, Belonoaimus wie Belonoaimus longicaudatus, Longidorus wie Longidorus elongatus, Trichodorus wie Trichodorus primitivus und Xiphinema wie Xiphinema index.

Ferner lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen die Nematodengattungen Ditylenchus (Stengelparasiten, wie Ditylenchus dipsaci und Ditylenchus destructor), Aphelenchoides (Blattnematoden, wie Aphelenchoides ritzemabosi) und Anguina (Blüthenematoden, wie Anguina tritici) bekämpfen.

Die Erfindung betrifft auch Mittel, insbesondere insektizide und akarizide Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist.

Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage:

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SE), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikroapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in:

Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1967; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix. Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren

können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Cadodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-% der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

41

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,0005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,001 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.. Bevorzugte Mischungspartner sind

1. aus der Gruppe der Phosphorverbindungen

Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl-, Azinphosmethyl, Bromophos, Bromophos-ethyl, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Demeton, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methyl sulfphone, Dialifos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, O,O-1,2,2,2-Tetrachlorethylphosphorthioate (SD 208 304), Dimethoate, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitriothion, Fensulfothion, Fenthion, Fonofos, Formothion, Heptenophos, Isozophos, Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos,

42

Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

2. aus der Gruppe der Carbamate

Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethylcarbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cumenylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Ethyl-4,6,9-triaza-4-benzyl-6, 10-dimethyl-8-oxa-7-oxo-5,11-dithia-9-dodecenoate (OK 135), 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717);

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Allethrin, Alphametrin, 5-Benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis, 2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer), Bioresmethrin, Biphenate, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy-2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin, Cyhalothrin, Cythithrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate (D-Isomer), Permethrin, Phenothrin ((R)-Isomer), d-Pralethrin, Pyrethrine (natürliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin;

4. aus der Gruppe der Amidine

Amitraz, Chlordimeform;

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

6. Sonstige

Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlorfeutezine, Cyclopropanecarbonsäure-(2-naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propyloxy)phenyl)carbamoyle-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)(dimethyl)(3-(3-phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl)(3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxycarb, 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthioncarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (DS 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbomaldehyde (WL 108477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam, Triflumuron, Imidacloprid.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,00000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Endo- und Ektoparasiten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet bzw. auf dem Gebiet der Tierhaltung.

44

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht hier in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießen (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der Formel I können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die neuen Verbindungen, gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen (vgl. oben) und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck abhängig und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die neuen Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosierungen von 0,01 bis 1 mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich auch durch eine hervorragende fungizide Wirkung aus. Bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt verschiedene wirtschaftlich bedeutende, phytopathogener Pilze, wie z.B. *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans*, *Erysiphe graminis*, *Piricularia oryzae*, *Pyrenophora teres*, *Leptosphaeria nodorum* und *Pellikularia sasakii* und *Puccinia recondita*.

45

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, sind z.B. folgende Produkte zu nennen: Aldimorph, Andoprim, Anilazine, BAS 480F, BAS 450F, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Bitertanol, Bromuconazol, Buthiobate, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, CGA 173506, Cyprofuram, Dichlofluanid, Dichlomezin, Diclobutrazol, Diethofencarb, Difenconazol (CGA 169374), Difluconazole, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazole, Dinocap, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Edifenfos, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenfuram, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentihydroxide, Ferimzone (TF164), Fluazinam, Fluobenzimine, Fluquinconazole, Fluorimide, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetylaluminium, Fuberidazole, Fulsulfamide (MT-F 651), Furalaxyl, Furconazol, Furmecyclox, Guazatine, Hexaconazole, ICI A5504, Imazalil, Imibenconazole, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, KNF 317, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim (KIF 3535), Metconazol, Mepronil, Metalaxyl, Methasulfocarb, Methfuroxam, MON 24000, Myclobutanil, Nabam, Nitrothalidopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penconazol, Pencycuron, PP 969, Probenazole, Propineb, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Prothiocarb, Pyracarbolid, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Rabenzazole, RH7592, Schwefel, Tebuconazole, TF 167, Thiabendazole, Thicyofen, Thiofanatemethyl, Thiram, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Tricyclazole, Tridemorph, Triflumizol, Triforine, Validamycin, Vinchlozolin, XRD 563, Zineb, Natriumdodecylsulfonate, Natrium-dodecyl-sulfat, Natrium-C13/C15-alkohol-

ethersulfonat, Natrium-cetostearyl-phosphatester, Dioctyl-natrium-sulfosuccinat, Natrium-isopropyl-naphthalenesulfonat, Natrium-methylenebisnaphthalene-sulfonat, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propyleneamine, Lauryl-pyrimidiniumbromid, ethoxylierte quarternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

Die oben genannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in Ch.R Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council beschrieben sind. Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne daß diese darauf beschränkt wäre.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

47

- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexan als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 EO) als Emulgator.
- e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 % und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 % und der des inerten Trägermaterials ca. 95 % des fertigen Granulats.

B. Biologische Beispiele

Insektizide und akarizide Wirkung

Beispiel 1: Wirkung auf die braunrückige Reiszikade

Junge Reispflanzen (*Oryza sativa*) wurden in wäßrige Verdünnungen eines Spritzpulverkonzentrates mit einer Konzentration von 250 ppm (bezogen auf Wirkstoff) getaucht und diese nach dem Abtropfen mit L4-Larvenstadien der Braunrückigen Reiszikade *Nilaparvata lugens* besetzt.

Nach dem Einlegen in einen Versuchskäfig wurden diese bei 28°C und hoher Luftfeuchtigkeit 3 Tage lang beobachtet und die Sterblichkeit der Versuchstiere bestimmt.

Bei 250 ppm erzeugten die Verbindungen gemäß Beispiel 1, 2, 5, 6, 12, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 39, 40, 41, 42, 44, 49, 50, 51, 53, 59, 60 eine 100 % Mortalität bei den Versuchstieren.

Beispiel 2: Wirkung auf *Diabrotica undecimpunctata*

Larven (L3) des Southern Corn Rootworm (*Diabrotica undecimpunctata*) wurden auf Filterpapierscheiben gesetzt, die mit je 1 ml einer acetonigen Verdünnung eines Spritzpulvers in einer Konzentration von 250 ppm bezogen auf Wirkstoff getränkt waren. Nach dem Abdampfen des Acetons wurden die Schalen verschlossen, diese 3 Tage bei 28°C gelagert und danach die Mortalität der Larven bestimmt.

Bei den Verbindungen gemäß Beispiel 1, 2, 5, 6, 12, 14, 16, 20, 24, 25, 28, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 49, 50, 52, 53, 56, 59, 60, 61, 62, 65, 66, 67 zeigte sich 100 % Mortalität.

Beispiel 3: Wirkung auf die Eier der Amerikanischen Baumwollwanze

Filterpapierscheiben mit aufliegenden Eiern (Eialter: 2 Tage) der Amerikanischen Baumwollwanze (*Oncopeltus fasciatus*) wurden mit jeweils 1 ml einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, behandelt. Nach Antrocknung des Belages wurden die Filterpapierscheiben bei Raumtemperatur und maximaler Luftfeuchtigkeit in Petrischalen aufbewahrt. Nach 7 Tagen wurde die ovizide Wirkung ermittelt. 100 % ovizide Wirkung (Mortalität der Eier) wurde bei den Beispielen 1, 2, 3, 5, 6, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 22, 24, 25, 26, 27, 33, 34, 37, 39, 41, 42, 52, 57, 67 festgestellt.

Beispiel 4: Wirkung auf die Schwarze Bohnenblattlaus

Mit Schwarzen Bohnenblattläusen (*Aphis fabae*, Vollpopulation) stark besetzte Ackerbohnenpflanzen (*Vicia faba*) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 3 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Blattläuse (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei den Beispielen 1, 5, 6, 14, 16, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 31, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 56, 59, 70, 71, 72 festgestellt.

Beispiel 5: Wirkung auf die Gemeine Spinnmilbe

Mit Gemeinen Spinnmilben (*Tetranychus urticae*, Vollpopulation) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris* ssp. *vulgaris* var. *nanus*) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 7 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Spinnmilben (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei Beispiel 2, 6, 14, 18, 19, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48,

50

49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74 festgestellt.

Beispiel 6: Wirkung auf die Obstbaumspeinnmilbe

Mit Obstbaumspeinnmilben (*Panonychus ulmi*, Vollpopulation) stark befallene Apfelpflanzen (*Malus domestica*) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 9 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Obstbaumspeinnmilben (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei den Beispielen 1, 6, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 67 festgestellt.

Beispiel 7: Wirkung auf die Citrusschmierlaus

Mit Citrusschmierlaus (*Planococcus citri*, Larven des 2. Entwicklungsstadiums) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris* ssp. *vulgaris* var. *nanus*) wurden mit einer wäßrigen Zubereitung, die 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthielt, bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach 7 Tagen Kultivierung der Pflanzen im Gewächshaus wurde die Mortalität der Citrusschmierläuse (Vollpopulation) überprüft. 100 % Mortalität wurde bei den Beispielen 1, 5, 6, 24, 25 festgestellt.

Beispiel 8: Wirkung auf die Stubenfliege

Der Boden und Deckel einer Petrischale werden auf der Innenseite mit je 3 ml einer wäßrigen Verdünnung eines Spritzpulver-Konzentrates, das 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffes enthielt, beschichtet. Nach dem Antrocknen des Belages

51

wurden 24 Stunden alte Stubenfliegen (*Musca domestica*) in die Petrischalen gesetzt und diese mit dem behandelten Deckel verschlossen. Nach 3 Stunden bei 20°C wurde die Mortalität der Fliegen überprüft. 100 % Abtötung wurde mit den Verbindungen 1, 3, 5, 6, 12, 14, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 49, 52, 53, 54, 55, 60, 61, 62, 64 erzielt.

Beispiel 9: Ovicide Wirkung (*Manduca sexta*)

Petrischalen wurden mit Japanfilterpapier an der Bodeninnenseite belegt und je 20 Stück 1 Tage alte Eier von *Manduca sexta* auf das Papier gesetzt.

Anschließend wurde in die Mitte der Petrischale ca. 1 ml einer künstlichen Insektenfutter-Diät gegeben und die Bodeninnenseite mit Eiern und Futterdiät mit einer wässrigen Spritzpulversuspension der Versuchsprodukte entsprechend 600 l/ha besprüht. Nach dem Verschließen der Petrischale und Aufbewahrung über 5 Tage bei Raumtemperatur wurde die Mortalität der Eier festgestellt.

100 % Wirkung erbrachten die Verbindungen der Beispiele 1, 2, 5, 6, 12, 14, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 30, 33, 34, 37, 39, 41, 42, 49, 51, 52, 57, 65.

Beispiel 10:

Larven (L4) der Schabe, *Blaberus craniifer*, wurden in Methanol gelöste Wirkstoffe injiziert.

Nach Applikation der Verbindungen gemäß Beispiel 1 und 6 (2×10^{-4} g a.i./Tier) konnte nach 48 Stunden eine 100 %ige Mortalität festgestellt werden.

Beispiel 11:

Larven (L4) des Tabakswärmers, *Manduca sexta*, wurden in Aceton gelöste Wirkstoffe injiziert.

Nach Applikation der Verbindung gemäß Beispiel 1 und 5 (2×10^{-4} g a.i./Tier) konnte nach 48 Stunden eine 100 %ige Mortalität festgestellt werden.

Verwendung als Antiparasitikum**Beispiel 12****In vitro-Test an tropischen Rinderzecken (*Boophilus microplus*)**

In folgender Versuchsanordnung ließ sich die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Zecken nachweisen:

Zur Herstellung einer geeigneten Wirkstoffzubereitung wurden die Wirkstoffe 10 %ig (G/V) in einer Mischung, bestehend aus Dimethylformamid (85 g), Nonylphenolpolyglykoether (3 g) und oxethyliertes Rizinusöl (7 g), gelöst und die so erhaltenen Emulsionskonzentrate mit Wasser auf eine Prüfkonzentration von 500 ppm verdünnt.

In diese Wirkstoffverdünnungen wurden jeweils zehn vollgesogene Weibchen der tropischen Zecke, *Boophilus microplus*, für fünf Minuten eingetaucht. Die Zecken wurden anschließend auf Filterpapier getrocknet und dann zum Zwecke der Eiablage mit der Rückseite auf einer Klebefolie befestigt. Die Aufbewahrung der Zecken erfolgte im Wärmeschrank bei 28°C und einer Luftfeuchtigkeit von 90 %.

Zur Kontrolle wurden Zeckenweibchen lediglich in Wasser eingetaucht. Zur Bewertung der Wirksamkeit wurde zwei Wochen nach der Behandlung die Hemmung der Eiablage herangezogen.

53

In diesem Test bewirkte die Verbindung gemäß Beispiel 6, 12, 14, 22, 24, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 40, 50, 51, 54, 55, 56, 63, 65, 66, 69 in einer Wirkstoffkonzentration von 500 ppm jeweils eine 100 %ige Hemmung der Eiablage.

Verwendung als Fungizid

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Präparate wurde gemäß einer 0-4-Skala beurteilt, wobei

- 0 0 - 24 % Befallsunterdrückung
- 1 25 - 49 % Befallsunterdrückung
- 2 50 - 74 % Befallsunterdrückung
- 3 75 - 97 % Befallsunterdrückung
- 4 98 - 100 % Befallsunterdrückung

bedeutet.

Beispiel 13

Gerstenpflanzen der Sorte "Maris Otter" wurden im 2-Blattstadium mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Gemisch aus 40 % Aceton und 60 % Wasser tropfnass gespritzt. 24 Stunden später wurden die Pflanzen mit Konidien des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* f. sp. hordei) inokuliert und in einer Klimakammer bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 75 bis 80 % aufbewahrt. 7 Tage nach der Behandlung wurden die Pflanzen auf Befall mit Gerstenmehltau untersucht. Die folgenden Verbindungen wurden bei 50 mg Wirkstoff/l Spritzbrühe mit 3 oder 4 bewertet:
Verbindungen gemäß Beispiel Nr. 28, 29, 30, 62.

Beispiel 14

Tomatenpflanzen der Sorte "First in the Field" wurden im 3 - 4-Blattstadium mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Gemisch aus 40 % Aceton und 60 % Wasser tropfnass gespritzt. 24 Stunden später wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Phytophthora infestans* (20 000 Sporen/ml) inokuliert und in einer Klimakammer bei 15°C zunächst 2 Tage bei 99 % relativer Luftfeuchte, dann 4 Tage bei 75 bis 80 % relativer Luftfeuchte aufbewahrt. 6 Tage nach Behandlung wurden die Pflanzen auf Befall mit *Phytophthora infestans* untersucht.

Die folgenden Verbindungen wurden bei 50 mg Aktivsubstanz/l Spritzbrühe mit 3 oder 4 bewertet:

Verbindungen gemäß Beispiel Nr. 16, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 32, 63.

Beispiel 15

Ca. 6 Wochen alte Sämlinge der Rebsorte "Grüner Veltliner" wurden mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Gemisch aus 40 % Aceton und 60 % Wasser tropfnass gespritzt. 24 Stunden später wurden die Pflanzen durch Besprühen mit einer Zoosporensuspension (100 000/ml) von *Plasmopara viticola* inokuliert und in einer Klimakammer bei 70°C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 99 % aufbewahrt. 14 Tagen nach Behandlung wurden die Pflanzen auf ihren Befall mit *Plasmopara viticola* untersucht.

Die folgenden Verbindungen wurden bei 50 mg Aktivsubstanz/l Spritzbrühe mit 3 oder 4 bewertet:

Verbindungen gemäß Beispiel Nr. 5, 22, 28, 30, 62, 63, 64.

Beispiel 16

Reispflanzen der Sorte "Nihonbare" wurden im 1,5-Blattstadium mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Gemisch aus 40 % Aceton und 60 % Wasser tropfnass gespritzt. Zur gleichen Zeit erfolgte eine Gieß-Applikation mit einer Lösung der Substanzen in einem Gemisch aus 5 % Aceton und 95 % Wasser. 24 Stunden später wurden die Pflanzen durch Besprühen mit einer Pyknosporensuspension (10^6 /ml) von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Die Pflanzen wurden 2 Tage in einer abgedunkelten Klimakammer bei 26°C und einer relativen Luftfeuchte von 99 % aufbewahrt und anschließend in eine beleuchtete Klimakammer mit ca. 18°C und einer relativen Luftfeuchte von 75 bis 80 % verbracht. 7 bis 9 Tage nach Inokulation wurden die Pflanzen auf ihren Befall mit *Pyricularia oryzae* untersucht.

Die folgenden Substanzen wurden bei 50 mg Aktivsubstanz/l Spritzbrühe mit 3 oder 4 bewertet:

Verbindungen gemäß Beispiel Nr. 1, 5, 25, 28, 80.

C. Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(2-hydroxy-2-propyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

10,4 g (33 mmol) cis-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexancarbonsäure-ethylester (Herstellung: DE-A-44 17 163) wurden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Stickstoff-Atmosphäre 100 ml (0,1 mol) 1M-Methylmagnesiumbromid-Lösung bei 20°C zugetropft. Man rührte 2 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 50°C nach, goß auf gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und verdünnte mit 200 ml Toluol. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt 6,0 g (61 % d. Th.) eines farblosen Öls, das beim Stehen erstarrte. Fp.: 75 bis 76°C

56

Beispiel 2

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(2-hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

1,3 g (7,2 mmol) 4,5-Dichlor-6-ethylpyrimidin, 2,7 g (7,2 mmol) 1-Amino-4-(2-hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexan und 1,5 g (17,1 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 10 ml Dimethylformamid 6 Stunden bei 80 bis 90°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Wasser/Diethylether aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat). Man erhielt 1,0 g Produkt als farblose Kristalle. Fp.: 119 bis 121°C

Herstellung der Vorstufen:**1-Amino-4-(2-hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexan**

11,1 g (53 mmol) 4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexanon wurde in 150 ml mit Ammoniak gesättigtem Methanol in Gegenwart von 2,3 g Rhodium (5 %ig auf Kohle) bei 50 bar Wasserstoff reduktiv aminiert. Man erhielt 9,0 g (80,1 % d.Th.) farbloses Öl das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexanon

18,8 g (0,089 mol) 4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexanol wurde in einem Gemisch aus 350 ml Aceton und 20 ml Wasser vorgelegt und 50 ml Jones-Reagenz bei 10 bis 15°C zugetropft. Man rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur nach, gab 10 ml Isopropanol zu und neutralisierte nach weiteren 30 Minuten mit 40 g Natriumbicarbonat. Nach Abfiltrieren wurde eingeeengt und der Rückstand mit Wasser/Diethylether aufgenommen. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phase verblieben 11,1 g (59,6 % d.Th.) farbloses Produkt.

4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-cyclohexanol

18,9 g (0,092 mol) 4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-phenol wurde in einem Gemisch aus 200 ml Isopropanol und 6 ml konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von 2,3 g Rhodium (5 %ig auf Kohle) bei 150 bar und 50°C hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Einengen verblieben 18,8 g (96,6 % d.Th.) farbloses Produkt.

4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-phenol

31,3 g (0,106 mol) 4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-phenol-benzylether wurden in 380 ml Eisessig in Gegenwart von 6,3 g Palladium (5 % auf Kohle) bei 50°C hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Einengen verblieben 18,9 g (87 % d.Th.) farbloses Produkt.

4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-2-propyl)-phenol-benzylether

Zu einer Lösung von 12,0 g (0,161 mol) Methylmagnesiumchlorid in 150 ml Diethylether tropfte man bei 0°C eine Lösung von 30,0 g (0,107 mol) 4-(Trifluoracetyl)-phenyl-benzylether in 50 ml Diethylether. Nach 2 Stunden Rückfluß wurde in gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Man erhielt 31,3 g (99 % d.Th.) farbloses Produkt.

4-Trifluoracetyl-phenol-benzylether

Zu einer Lösung von 50,0 g (0,19 mol) 4-Bromphenol-benzylether in 250 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -40°C eine Lösung von 91,2 ml (0,23 Mol) 2,5 M n-Butyllithium-Lösung. Man rührte kurz bei -40°C nach, kühlte auf -78°C ab und tropfte 34 g (0,27 mol) Trifluoressigsäuremethylester zu. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und rührte 3 Stunden bei 0°C nach. Zur Aufarbeitung wurden 120 ml verdünnte Salzsäure zugetropft, mit Toluol verdünnt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und

58

eingeeengt. Man erhielt einen braunen Feststoff, der aus Petrolether/Ethylacetat 10:1 umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 30,1 g (56,5 % d.Th.) farbloser Feststoff.

Beispiel 3**5-Chlor-6-ethyl-4-(cis-4-hydroxymethyl-cyclohexylamino)-pyrimidin**

Zu einer Suspension von 1,52 g (0,04 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei 20 bis 30°C eine Lösung von 12,47 g (0,040 mol) cis-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexancarbonsäureethylester (Herstellung: DE-A-44 17 163) in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran. Man rührte 1 Stunde bei 50°C nach, kühlte auf Raumtemperatur ab und tropfte 10 ml Wasser vorsichtig zu. Nach Absaugen vom anorganischen Material wurde die organische Phase getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung an Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat als Elutionsmittel). Man erhielt 5,2 g (48,2 % d.Th.) eines gelben Öls, das beim Stehen erstarrte. Fp.: 71 bis 72°C

analog wurde hergestellt:

Beispiel 4**4-(cis-4-Hydroxymethyl-cyclohexylamino)-chinazolin**

Farblose Kristalle. Fp.: 60 bis 62°C

Beispiel 5**5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(isopropenyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin**

3,0 g (10 mmol) Alkohol aus Beispiel 1 wurde in 50 ml Dichlormethan bei -50°C mit 1,8 g (11 mmol) Diethylamino-schwefeltrifluorid (DAST) versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man goß auf Wasser, wusch die organische Phase mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete und engte ein. Man chromatographierte das Rohprodukt an Kieselgel mit

Petrolether/Ethylacetat 7:3 und erhielt zunächst 0,8 g (28,6 % d. Th.) des oben angegebenen Produkts als farbloses Öl und anschließend 1,5 g (50,5 % d. Th.) des unter Beispiel 6 beschriebenen Fluorierungsprodukts als farbloses Öl (siehe Beispiel 6).

Beispiel 6

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-(1-fluor-1-methyl-ethyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

Beispiel 7

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(isopropenyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

(Alternativsynthese)

1,6 g (0,009 Mol) 4,5-Dichlor-6-ethylpyrimidin und 1,2 g (0,009 Mol) 4-Isopropenylcyclohexylamin wurden mit 1,8 g (0,013 Mol) K_2CO_3 in 10 ml DMF 6 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf Wasser gegeben und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, abfiltriert und zur Trennung der cis/trans Isomeren wurde an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 7:3 chromatographiert.

Es wird zunächst das cis-Cyclohexylamino-Derivat eluiert (1,4 g, gelbes Öl), anschließend das trans-Cyclohexylamino-Derivat (0,6 g, gelbes Öl).

Herstellung der Vorstufen für Beispiel 7

4-Isopropenyl-cyclohexylamin

6,7 g (0,048 mol) 4-Isopropenyl-cyclohexanon wurden in 40 ml mit Ammoniak gesättigtem Methanol in Gegenwart von 0,5 g Raney-Nickel bei 50°C und 50 bar hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde eingeeengt. Man erhielt 6,3 g farblose Flüssigkeit. Das Produkt ist ein Isomerengemisch, in dem das cis-Cyclohexylamino-Derivat überwiegt.

4-Isopropenyl-cyclohexanon

Zu 8,0 g (0,038 mol) 1-Trimethylsilyloxy-4-isopropenyl-1-cyclohexen in 100 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 4,1 g einer 37 %igen Lösung von HF in Trimethylamin getropft und 2 Stunden nachgerührt. Der Ansatz wurde mit Wasser versetzt, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organ. Phasen getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 4,7 g (90 % d. Th.) farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

1-Trimethylsilyloxy-4-isopropenyl-1-cyclohexen

Aus 23,5 g (0,066 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 6,9 g (0,061 mol) Kalium-tert.-butylat wurde in 80 ml Ether bei Raumtemperatur das Ylid gebildet. Zu dieser Lösung tropfte man bei 20 bis 30°C 10,0 g (0,047 mol) 1-Trimethylsilyloxy-4-acetyl-1-cyclohexen (Org. Synth. Coll. Vol. VI, 445), gelöst in 20 ml Ether. Man rührte 3 Stunden bei Raumtemperatur. Der Ansatz wurde mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Die vereinten Etherphasen wurden mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Heptan ausgerührt und die vereinigten Heptanphasen eingeeengt. Man erhielt 8,0 g (81 % d. Th.) farbloses Öl, welches ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

Beispiel 8

Analog Beispiel 7 wurde hergestellt:

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(2-penten-2-yl)-cyclohexylamino]-pyrimidin (E/Z-Gemisch) (farbloses Öl).

Beispiel 9**4-(cis-4-Isopropenyl-cyclohexyloxy)-chinazolin**

Zu einer Lösung von 1,8 g (12,8 mmol) cis-4-Isopropenyl-cyclohexanol in 20 ml abs. THF gab man portionsweise 0,42 g (17,5 mmol) NaH (80 %ig). Danach wurde 3 Stunden am Rückfluß erhitzt und 1,9 g (11,6 mmol) 4-Chlorchinazolin, gelöst in 10 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 10 ml Isopropanol versetzt, 15 Minuten nachgerührt und die Reaktionslösung auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Es wurde mit Ether extrahiert, die vereinten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand (2,7 g) wurde durch Flash-Chromatographie über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 gereinigt. Nach dem Einengen erhielt man 1,8 g (57,6 % d. Th.) farbloses Öl.

Herstellung der Vorstufe cis-4-Isopropenylcyclohexanol

Bei -78°C wurden 39 ml einer 1 molaren Lösung von L-Selectride in THF vorgelegt und 4,7 g (0,034 mol) 4-Isopropenyl-cyclohexanon, gelöst in 35 ml THF, zugetropft. Es wurde 3 Stunden bei -78°C nachgerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und nacheinander mit 5 ml H_2O , 20 ml Ethanol, 15 ml 6n NaOH und 17 ml 35 %iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinten Methylenchloridphasen werden getrocknet und eingeengt. Es verblieb 37 g (78 % d. Th.) Produkt als farbloses Öl. Das entstandene cis/trans Gemisch (> 90 % cis) wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

analog Beispiel 9 wurden hergestellt:

Beispiel 10**4-(cis-4-Isopropenyl-cyclohexyloxy)-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin
(farbloses Öl)**

Beispiel 11

4-[cis-4-(1-Methyl-but-1-enyl)-cyclohexyloxy]-chinazolin (E/Z-Gemisch)
(farbloses Öl)

Beispiel 12

5-(Chlor-4-(cis-4-ethenyl-cyclohexylamino)-6-ethyl-pyrimidin

Zu einer Lösung von 25,15 g (224 mmol) Kalium-tert.-Butylat in 80 ml THF wurde bei 0°C portionsweise 66,7 g (187 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben. Nach 10 Minuten gab man 20,0 g (75 mmol) 5-Chlor-6-ethyl-4-(cis-4-formyl-cyclohexylamino)-pyrimidin, gelöst in 80 ml THF, tropfenweise bei 0°C zu und rührte noch 1 Stunde bei der angegebenen Temperatur. Man verteilte zwischen Dichlormethan und Wasser, extrahierte die wäßrige Phase mit Dichlormethan und erhielt nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittelsystem Petrolether/Essigester = 4:1) 14,5 g (72 % d.Th.) der Vinylverbindung als farbloses Öl, $n_D^{23} = 1.5504$.

Herstellung der Vorstufe 5-Chlor-6-ethyl-4-(cis-4-formyl-cyclohexylamino)-pyrimidin

Zu einer Lösung von 5,5 g (43 mmol) Oxalylchlorid in 50 ml Dichlormethan wurden unter N₂ bei -78°C 6,7 g (86 mmol) DMSO in 17 ml Dichlormethan gegeben. Nach 5 Minuten gab man 10,6 g (39 mmol) der Hydroxymethylverbindung aus Beispiel 3 gelöst in je 5,3 ml DMSO und Dichlormethan zu und rührte 1 Stunde bei der angegebenen Temperatur. 35,6 g (350 mmol) Triethylamin wurden zugetropft. Nach 20 Minuten ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, gab 105 ml H₂O dazu, extrahierte mit Dichlormethan und erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels 9,5 g (35,5 mmol = 91 %) des Aldehydes als weißen Feststoff, Fp.: 96 bis 97°C.

analog Beispiel 12 wurden hergestellt:

Beispiel 13

5-Chlor-6-ethyl-4-[trans-4-(1-propenyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
(farbloses Öl)

Beispiel 14

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-propenyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
(farbloses Öl)

Beispiel 15

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(2-bromethenyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
(farbloses Öl)

Beispiel 16

4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamino]-5-chloro-6-ethyl-pyrimidin

1,8 g (13,0 mmol) K_2CO_3 wurden in 10 ml Dimethylformamid vorgelegt und 1,3 g (8,5 mmol) cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamin und 1,5 g (8,5 mmol) 4,5-Dichloro-6-ethylpyrimidin zugegeben und 4 Stunden bei 80°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die abgekühlte Reaktionslösung in Wasser aufgenommen. Es wurde mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 chromatographiert. Man erhielt 1,8 g (71,1 % d.Th.) farbloses Öl.

Herstellung der Vorstufen**cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamin**

11,0 g (72,3 mmol) 4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexanon wurden mit 7,0 g (410 mmol) NH_3 , gelöst in 120 ml Methanol in Gegenwart von 3,0 g Rh/C (5 %ig) bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Reaktionstemperatur von 50°C 24 Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Man erhielt 9,8 g (88 % d.Th.) farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexanon

5,0 g (0,036 mol) 4-Isopropenyl-cyclohexanon (Vorstufe zu Beispiel 4) wurden unter Schutzgas in 150 ml Hexan vorgelegt und bei -20°C 16,5 g (0,134 mol) Diethylzink (1M in Hexan) und anschließend 58,0 g (0,22 mol) Dijodmethan zugetropft. Es wurde für 2 Stunden bei -60°C und anschließend für 6 Stunden bei 0°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und zur Aufarbeitung auf kalte NH_4Cl -Lösung gegeben und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Man erhielt 5,3 g (96 % d.Th.) farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

analog Beispiel 16 wurden hergestellt:

Beispiel 17

4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamino]-chinazolin

farblose Kristalle, Fp.: 107 bis 108°C

Beispiel 18

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

farbloses Öl

Beispiel 19

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 20

4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexyloxy]-chinazolin

Eine Lösung von 1,7 g (7,9 mmol) cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexanol in 20 ml Tetrahydrofuran wurde mit 0,32 g (10,8 mmol) Natriumhydrid (80 % Dispersion in Mineralöl) versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gab man 1,2 g (7,2 mmol) 4-Chlorchinazolin, gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran hinzu und erhitze 2 Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Isopropanol zur Reaktionslösung gegeben, 15 Minuten nachgerührt, auf Wasser gegossen und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 3:1 chromatographiert. Man erhielt 1,2 g (62 % d.Th.) farbloses Öl, welches allmählich erstarrte.

analog wurde hergestellt:

Beispiel 21

4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexyloxy]-5,6,7,8-tetrahydro-chinazolin
farbloses Öl

Herstellung der Vorstufe cis-4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexanol

Eine Lösung von 4,0 g (26,3 mmol) 4-(1-Methyl-cyclopropyl)-cyclohexanon in 30 ml THF wurde bei -78°C zu 5,5 g (29,0 mmol) L-Selektride (1M in THF) getropft und 3 Stunden nachgerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionslösung nacheinander mit 4 ml H₂O, 15 ml Ethanol,

66

11 ml 6n NaOH und 13 ml 35 %iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen und dann wäßrig aufgearbeitet. Es wurde mit Methylenchlorid extrahiert, getrocknet und eingeengt. Man erhielt 3,4 g (86 % d.Th.) farbloses Kristallpulver, Fp.: 56 bis 57°C

Beispiel 22

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-methyl-cyclohexyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

2,83 g (15 mmol) 4-Chlor-5-methoxy-6-methoxymethyl-pyrimidin [Collection Czechoslov. Chem. Commun. **33**, 2266 (1968)], 2,93 g (15 mmol) cis-4-(1-Methylcyclohexyl)-cyclohexylamin und 3,03 g (30 mmol) Triethylamin werden in 10 ml Toluol 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Wasser ausgerührt, die organische Phase getrocknet und eingeengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Ethylacetat). Man erhielt 1,2 g (23 % d.Th.) reines cis-Isomeres als farbloses Öl.

Herstellung der Vorstufen:

cis-4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexylamin

36 g (0,185 mol) 4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexanon wurde in 210 ml mit Ammoniak gesättigtem Methanol in Gegenwart von 3 g Rhodium (5 %ig auf Kohle) bei 50°C und 50 bar Wasserstoff-Druck reduktiv aminiert. Man erhielt 26,5 g (73 % d.Th.) eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexanon

Zu einer Lösung von 45,8 g (0,23 mol) 4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexanol in 900 ml Aceton tropfte man bei 15 bis 20°C eine Lösung aus 23 g Natriumdichromat in einem Gemisch von 19 ml konzentrierter Schwefelsäure und 65 ml Wasser. Man rührte eine Stunde bei Raumtemperatur, setzte 150 ml Isopropanol zu, rührte weitere 15 Minuten und saugte vom anorganischen Material ab. Das Filtrat wurde mit festem Natriumbicarbonat auf pH 6,5 bis 7 gebracht und erneut abfiltriert. Nach Einengen wurde mit Toluol/Wasser aufgenommen und die organische Phase getrocknet und eingeeengt.

Vakuumdestillation ergab 36 g (80 % d.Th.) eines farblosen Öls, das allmählich erstarrte. Fp.: 46 bis 47°C

cis-4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexanol

56,1 g (0,29 mol) 4-(1-Methyl-cyclohexyl)-phenol (aus 1-Methylcyclohexen und Phenol nach Chem. Ber. 57, 857 (1924)) wurde in 200 ml Methanol, dem 1 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde bei 50°C und 150 bar Wasserstoff in Gegenwart von 5 g Rhodium (5 %ig auf Kohle) hydriert. Nach Absaugen vom Katalysator und Einengen verblieben 56,1 g (98,5 % d.Th.) fast reiner cis Alkohol als farbloser Feststoff.

Analog Beispiel 22 wurden hergestellt:

Beispiel 23

4-[cis-4-(1-Methylcyclohexyl)-cyclohexylamino]-chinazolin

farblose Kristalle, Fp.: 113 bis 114°C

Beispiel 24

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methylcyclohexyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

farbloses Öl

Beispiel 25**5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-cyclohexyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin****Beispiel 26****4-[cis-4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexyloxy]-chinazolin**

1,47 g (7,5 mmol) cis-4-(1-Methyl-cyclohexyl)-cyclohexanol (Beispiel 22) und 300 mg (10 mmol) Natriumhydrid (80 %ig) in Öl) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung auf 50°C erwärmt. Man gab 1,23 g (7,5 mmol) 4-Chlorchinazolin zu und erhitzte 8 Stunden unter Rückfluß. Es wurde mit Toluol verdünnt und mit Wasser ausgerührt. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Petrolether/Ethylacetat 7:3). Man erhielt ein farbloses Öl. Zur weiteren Reinigung wurde in Ether aufgenommen und mit etherischer Salzsäure das Hydrochlorid gefällt. Aus diesem wurde mit Natronlauge das Endprodukt als freie Base wiedergewonnen. Ausbeute 0,82 g (33,7 % d.Th.) farblose Kristalle, Fp.: 77 bis 78°C

Beispiel 27

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-methyl-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Die Verbindung wurde völlig analog Beispiel 22 ausgehend von Phenol und 1-Methylcyclohexen erhalten (farbloses Öl).

analog wurden hergestellt:

Beispiel 28

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 29

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 30

4-[cis-4-(1-Methyl-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-chinazolin
farblose Kristalle, Fp.: 118 bis 119°C

Beispiel 31

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-Methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

Hergestellt analog Beispiel 22 aus 1,2 g (6,8 mmol) 4,5-Dichlor-6-ethyl-pyrimidin, 1,5 g (7,6 mmol) 1-Amino-4-(1-methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexan (Darstellung analog der Synthese von 4-Trimethylsilyl-cyclohexylamin, DOS 19511562, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6012 (1954)) und 2,0 g Triethylamin in 10 ml Toluol. Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 9:1 ergab neben 0,1 g (4,4 % d.Th.) trans-Produkt (Harz) 1,1 g (47,9 % d.Th.) cis-Isomer (farbloses Harz).

analog wurden hergestellt:

Beispiel 32

4-[cis-4-(1-Methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-chinazolin
farblose Kristalle, Fp.: 142 bis 143°C

Beispiel 33

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 34

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 35

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-1-sila-cyclopentyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 36

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-(1-methyl-1-sila-cyclohexyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin
farbloses Öl

Beispiel 37

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-methyl-1-sila-cyclohexyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

Beispiel 38

4-[cis-4-(1-Methyl-1-sila-cyclohexyl)-cyclohexylamino]-chinazolin
(farbloses Harz)

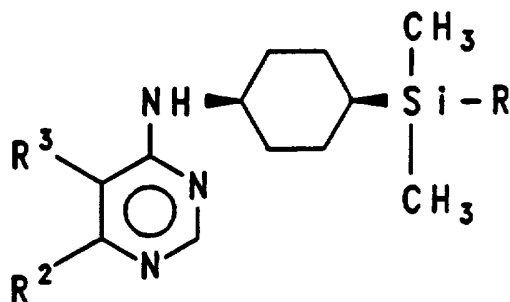
Beispiel 39

5-Brom-6-ethyl-4-[cis-4-[(2-ethoxy-ethyl)-silyl]-cyclohexylamino]-pyrimidin

Hertellung analog Beispiel 31 aus 0,97 g (4,4 mmol) 5-Brom-4-chlor-6-ethyl-pyrimidin, 1,00 g (4,4 mmol) 1-Amino-4-[dimethyl-(2-ethoxy-ethyl)-silyl]-cyclohexan (Darstellung analog der Synthese von 4-Trimethylsilyl-cyclohexylamin, DOS 19511562, Helv. Chim. Acta 59, 717 (1976)) und 15 ml Triethylamin als Lösungsmittel und Hilfsbase. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 7:3 ergab 0,68 g (37,3 % d.Th.) Produkt als farbloses Öl.

analog Beispiel 39 wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen synthetisiert.

Tabelle 1



Bsp. Nr.	R ²	R ³	R	Brechungsindex bei 22°C	Fp. [°C]
40	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5205	Öl
41	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5153	Öl
42	-CH=CH-CH=CH-		-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		69-70
43	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ Si-C≡C-	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
44	C ₂ H ₅	HC≡C-	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
45	C ₂ H ₅	J	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
46	C ₂ H ₅	OCH ₃	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
47	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
48	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
49	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1,5172	Harz
50	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃		Harz
51	-CH=CH-CH=CH-		(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1,5609	Harz
52	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	1,5122	Harz
53	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5138	Harz
54	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5162	Harz
55	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5079	Harz

Bsp. Nr.	R ²	R ³	R	Brechungs- index bei 22°C	Fp. [°C]
56	-CH=CH-CH=CH-		(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5461	Harz
57	C ₂ H ₅	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	1,5097	Harz
58	C ₂ H ₅	H	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅		Harz
59	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅		Harz
60	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅		Harz
61	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ -O- 		Harz
62	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ -O- 		Harz
63	C ₂ H ₂ OCH ₃	OCH ₃	(CH ₂) ₃ -O- 		Harz
64	-CH=CH-CH=CH-		(CH ₂) ₃ -O- 		Harz
65	C ₂ H ₅	Cl	-(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,5099	Harz
66	C ₂ H ₅	Br	-(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,5169	Harz
67	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,5048	Harz
68	C ₂ H ₅	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,5073	Harz
69	-CH=CH-CH=CH-		-(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	1,5462	Harz
70	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5067	Harz
71	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5139	Harz
72	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5048	Harz

73

Bsp. Nr.	R ²	R ³	R	Brechungsindex bei 22 °C	Fp. [°C]
73	-CH=CH-CH=CH-		(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5429	Harz
74	C ₂ H ₅	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5070	Harz
75	C ₂ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂		Harz
76	C ₂ H ₅	Br	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂		Harz
77	CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂		Harz
78	C ₂ H ₅	OCH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5070	Harz
79	-CH=CH-CH=CH-		(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃) ₂	1,5490	Harz

Beispiel 80

4-[4-cis-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexyloxy]-chinazolin

2,0 g (6,1 mmol) cis-4-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexanol wurden in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran mit 0,22 g (7,3 mmol) Natriumhydrid (80 %ige Dispersion in Mineralöl) versetzt und 3 Stunden auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 1,1 g (6,6 mmol) 4-Chlorchinazolin zugegeben und 6 Stunden unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 3 ml Isopropanol zugegeben, zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Wasser/Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde getrocknet, eingeeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 7:3) gereinigt. Man erhielt 1,9 g (68 % d. Th.) eines farblosen Feststoffs. Fp. 107 bis 108 °C

Analog wurden erhalten

Beispiel 81

4-[cis-4-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexyloxy]-5,6,7,8-tetrahydro-chinazolin; Fp. 114 bis 115°C.

Beispiel 82

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexyloxy]-pyrimidin; Fp. 58 bis 59°C.

Beispiel 83

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(1-cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexyloxy]-pyrimidin; farbloses Öl

Herstellung des Edukt-Alkohols cis-4-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexanol

Der Alkohol wurde durch katalytische Hydrierung (100°/100 bar/Rh-Katalysator) auf 4-(2,2,2-Trifluor-1-phenyl-1-trifluormethyl-ethyl)-phenol in Methanol, unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure, erhalten.

Beispiel 84

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(1-cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

2,0 g (6 mmol) cis-4-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexylamin, 1,1 g (6,00 mmol) 4,5-Dichlor-6-ethylpyrimidin und 1,2 g (12 mmol) Triethylamin wurden ohne Lösungsmittel 6 Stunden bei 90°C gerührt. Man nahm mit Wasser/Dichlormethan auf, trocknete die organische Phase und engte ein. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat ergab 1,3 g (46 % d. Th.) farbloses Öl.

75

Herstellung des Edukt-Amins cis-4-(1-Cyclohexyl-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-cyclohexylamin

Der als Edukt für die Beispiele 80 bis 83 beschriebene Alkohol cis-4-(Bis-trifluormethyl-cyclohexylmethyl)-cyclohexanol wurde mit Jones-Reagens ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) in Aceton (analog Org. Synth. Coll. Vol. V, 310) zum entsprechenden Cyclohexanon oxidiert und dieses durch reduktive Aminierung ($\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{Rhodium}$, $100^\circ/100$ bar, Lösungsmittel Methanol) ins Cyclohexylamin überführt. Hierbei wurde fast ausschließlich das cis-Isomere erhalten.

Beispiel 85**4-(cis-4-Cyano-cyclohexylamino)-5-chlor-6-ethyl-pyrimidin**

4,1 g (10 mmol) trans-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexan-p-toluolsulfonat und 20 ml Lithiumcyanid-Lösung (0,5M Lösung in Dimethylformamid) wurden 2 Stunden bei Raumtemperatur und 6 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde mit Wasser (Dichlormethan aufgenommen und das Rohprodukt an Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat 1:1 chromatographiert. Es wurde zunächst eine Mischfraktion, bestehend aus etwas Edukt und dem Eliminierungsprodukt 5-Chlor-6-ethyl-4-(cyclohex-1-en-4-ylamino)-pyrimidin (Fp. 91 bis 92°C) und anschließend 0,3 g (11 % d. Th.) gewünschtes Produkt erhalten. farblose Kristalle, Fp. 131 bis 132°C

Herstellung des Edukts**trans-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexan-p-toluolsulfonat**

11,0 g (43 mmol) trans-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexanol wurd in 50 ml Pyridin gelöst und bei 0°C portionsweise 8,2 g (43 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid eingetragen. Man rührte 6 Stunden bei Raumtemperatur, goß auf Eis, säuerte mit konz. Salzsäure auf pH 3 bis 4 an und extrahierte mit Dichlormethan. Nach Trocknen der organischen Phase und

76

Abziehen des Lösungsmittels verblieb 14,4 g (81,7 % d. Th.) farbloser Feststoff.

Fp. 142 bis 144°C

Das für obige Umsetzung benötigte trans-4-(5-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexanol wurde nach zwei Methoden erhalten:

- a.) NaBH_4 -Reduktion von 4-(4-Chlor-6-ethyl-pyrimidin-4-ylamino)-cyclohexanon (Darstellung: DE-A-44 17 163)
- b.) Umsetzung von 4,5-Dichlor-6-ethyl-pyrimidin mit 4-Amino-cyclohexanol in Gegenwart von Triethylamin analog Beispiel 83
Fp. 140 bis 141°C.

Beispiel 86

5-Chlor-6-ethyl-4-[cis-4-(2-triethylsilyl-ethyl)-cyclohexylamino]-pyrimidin

2,0 g (7,3 mmol) 5-Chlor-4-(cis-4-ethenyl-cyclohexylamino)-6-ethyl-pyrimidin (Beispiel 12) und 1,22 g (10,5 mmol) Triethylsilan wurden mit einer Spatelspitze Hexachloroplatinsäure unter Rückfluß erwärmt. Nach Hydrolyse mit verdünnter NH_4Cl -Lösung extrahierte man mit Ether und reinigte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittelsystem Petrolether/Essigester = 9:1). Man erhielt 0,72 g (1,9 mmol = 25 %) des Silans (farbloses Öl, $n_D^{23} = 1.5206$).

Beispiel 87

4-[cis-4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-propyl)-cyclohexyloxy]-chinazolin

Die Verbindung wurde analog Beispiel 9 aus 4-Chlorchinazolin und cis-4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluor-propyl)-cyclohexanol (Beispiel 2) in Gegenwart von 2 Äquivalenten Natriumhydrid synthetisiert.
farblose Kristalle, Fp.: 159 bis 160°C

analog Beispiel 87 wurden hergestellt:

Beispiel 88

5-Methoxy-6-methoxymethyl-4-[cis-4-(2-hydroxy-1,1,1-trifluorpropyl)-cyclohexyloxy]-pyrimidin

farbloses Öl

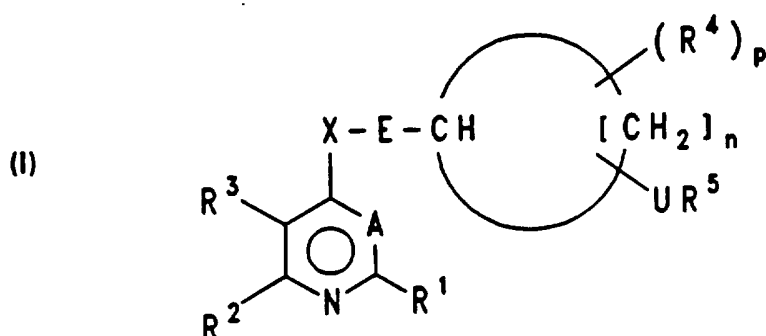
Beispiel 89

4-[cis-4-(2-Hydroxy-1,1,1-trifluorpropyl)-cyclohexyloxy]-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin

farbloße Kristalle, Fp.: 88 bis 90°C

Patentansprüche:

1. Verbindung der allgemeinen Formel I,



in welcher

R^1 Wasserstoff, Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_3-C_5) -Cycloalkyl oder Halogen- (C_3-C_5) -cycloalkyl bedeutet;

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl, (C_2-C_4) -Halogenalkenyl, (C_2-C_8) -Alkynyl, (C_2-C_4) -Halogenalkynyl, Tri- (C_1-C_4) -alkylsilyl- (C_2-C_4) -alkynyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -halogenalkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxy- (C_1-C_4) -halogenalkyl, Halogen, Hydroxy, (C_1-C_4) -Hydroxyalkyl, (C_1-C_4) -Alkanoyl, (C_1-C_4) -Alkanoyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkanoyl, (C_3-C_5) -Cycloalkyl, (C_3-C_5) -Halogenocycloalkyl, Cyano, (C_1-C_4) -Cyanalkyl, Nitro, (C_1-C_4) -Nitroalkyl, Thiocyano, (C_1-C_4) -Thiocyanoalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylthio- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_4) -Halogenalkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl oder (C_1-C_4) -Halogenalkylsulfonyl bedeutet; oder

R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen isocyclischen Ring bilden, der, falls es sich um einen 5-Ring handelt, an Stelle von CH_2 ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann oder der, falls es sich um einen 6-Ring handelt, an Stelle von einer oder zwei CH-Einheiten ein oder zwei

Stickstoffatome enthalten kann und der gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Reste substituiert ist und diese Reste (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₄)-Halogenalkoxy bedeuten; oder

R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen isocyclischen Ring bilden, der an Stelle von einer oder zwei CH₂-Gruppen Sauerstoff und/oder Schwefel enthalten kann und der gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 (C₁-C₄)-Alkylgruppen substituiert ist;

A CH oder N bedeutet;

X NH, Sauerstoff oder S(O)_q bedeutet mit q = 0, 1 oder 2;

E für eine direkte Bindung oder eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₄)-Alkandiygruppe, vorzugsweise für eine direkte Bindung steht;

n die ganzen Zahlen 2, 3, 4, 5 oder 6 bedeutet;

(R⁴)_p und UR⁵ Substituenten des unter Beteiligung von [CH₂]_n gebildeten isocyclischen Rings sind;

R⁴ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Alkylthio bedeutet; und

p 1 oder 2 bedeutet;

U eine direkte Bindung, Sauerstoff oder eine Gruppe S(O)_m bedeutet mit m = 0, 1 oder 2;

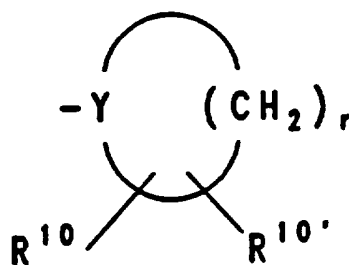
R⁵ für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat und A für Stickstoff steht, Alkenyl bedeutet; oder

R⁵ für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, Alkenyl bedeutet; oder

R⁵ für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht und A die oben angegebenen Bedeutungen hat, Alkyl bedeutet; oder

R⁵ für den Fall, daß U für eine Gruppe S(O)_m steht, m = 1 oder 2 ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder

- R⁵** für den Fall, daß U für Schwefel steht und A für CH steht, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff steht und A für Stickstoff steht, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U Sauerstoff und A CH bedeutet, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U eine direkte Bindung und A CH bedeutet, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, und A für Stickstoff steht, eine Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, eine Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, Alkynyl, Hydroxyalkyl, Cyanalkyl, Cyano, Nitro, Nitroalkyl, Thiocyano, Thiocyanoalkyl, Cycloalkoxyalkyl, Cycloalkylalkoxyalkyl, Aryloxyalkyl, Arylalkoxyalkyl, Heterocycliloxyalkyl, Heterocyclylalkoxyalkyl, Alkylmercaptoalkyl, Cycloalkylmercaptoalkyl, Cycloalkylalkylmercaptoalkyl, Arylmercaptoalkyl, Arylalkylmercaptoalkyl, Heterocyclylmercaptoalkyl, Heterocyclylalkylmercaptoalkyl, eine Gruppe



81

in der Y Kohlenstoff oder Silizium bedeutet, r eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, und R^{10} und $R^{10'}$ Alkyl bedeuten, wobei für den Fall, daß Y Silizium bedeutet, R^{10} bevorzugt mit Y verknüpft ist; oder eine Gruppe $R^6R^7R^8Si[(C_1-C_4)\text{-Alkyl}]_s$ bedeutet, wobei s Null oder 1 ist und R^6 und R^7 Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet und R^8 Mono-, Di- oder Trioxaalkyl oder Cycloalkyl-oxa-alkyl bedeuten und für den Fall, daß s 1 bedeutet, auch Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Arylalkyl bedeutet;

wobei die aufgeführten Aryl-, Heterocyclyl- und die davon abgeleiteten Reste unsubstituiert oder mit bis zu 3, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten versehen sein können,

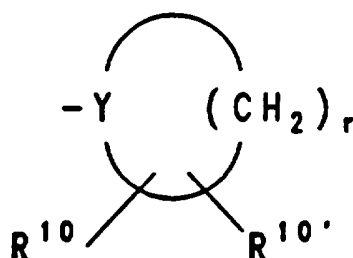
und in den genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder $(R^6R^7R^8Si)\text{-Alkyl}$ -Resten eine oder mehrere nicht benachbarte gesättigte Kohlenstoff-Einheiten durch Heteroatom-Einheiten, wie Sauerstoff, $S(O)_x$ mit $x = 0, 1$ oder 2 , NR^9 oder $SiR^6'R^7'$ ersetzt sein können, wobei R^9 Wasserstoff, $(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{-Alkanoyl}$ oder $(C_1-C_4)\text{-Alkoxy}$ bedeutet, und wobei R^6' und R^7' $(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$ bedeuten, und worin darüber hinaus 3 bis 12 Atome dieser gegebenenfalls wie vorstehend modifizierten Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne die angegebenen Variationen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclioxy, Heterocyclylthio, Alkanoyl, Cycloalkanoyl, Halogenalkanoyl, Aroyl, Arylalkanoyl, Cycloalkylalkanoyl, Heterocyclylalkanoyl, Alkoxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkylalkoxycarbonyl, Arylalkoxycarbonyl, Heterocyclylalkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Heterocyclioxycarbonyl, Alkanoyloxy, Halogenalkanoyloxy, Cycloalkanoyloxy,

Cycloalkylalkanoyloxy, Aroyloxy, Arylalkanoyloxy, Heterocycloylalkanoyloxy, Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Hydroxy, Cyano, Thiocyano oder Nitro substituiert sein können, wobei die cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringsysteme unter den soeben genannten Substituenten unsubstituiert oder mit bis zu drei, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten versehen sein können, und deren Salze.

2. Verbindung gemäß Anspruch 1, in welcher

- R^5 für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat und A für Stickstoff steht, (C_2-C_{20}) -Alkenyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U die oben angegebenen Bedeutungen hat, A für CH steht und R^2 und R^3 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, (C_2-C_{20}) -Alkenyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U für eine Gruppe $S(O)_m$ und A die oben angegebenen Bedeutungen hat, (C_1-C_{20}) -Alkyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U für eine Gruppe $S(O)_m$ steht, $m = 1$ oder 2 ist und A die oben angegebene Bedeutung hat, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U für Schwefel steht und A für CH steht, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U für Sauerstoff steht und A für Stickstoff steht, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U Sauerstoff und A CH bedeutet, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U eine direkte Bindung und A CH bedeutet, Heterocyclyl bedeutet; oder
- R^5 für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für Stickstoff steht, eine (C_1-C_{20}) -Halogenalkylgruppe bedeutet, die, falls sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder

- R⁵** für den Fall, daß U für Sauerstoff oder eine direkte Bindung steht, A für CH steht und R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ungesättigten Ring bilden, eine (C₁-C₂₀)-Halogenalkylgruppe bedeutet, die für den Fall, daß sie unsubstituiert ist, mehr als 4 Kohlenstoffatome besitzen muß; oder
- R⁵** für den Fall, daß U und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, (C₂-C₂₀)-Alkynyl, (C₁-C₂₀)-Hydroxyalkyl, (C₁-C₂₀)-Cyanalkyl, Cyano, Nitro, (C₁-C₂₀)-Nitroalkyl, Thiocyano, (C₁-C₂₀)-Thiocyanoalkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocycloxy-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Arylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Aryl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, Heterocyclyl-(C₁-C₄)-alkylmercapto-(C₁-C₄)-alkyl, eine Gruppe



in der Y Kohlenstoff oder Silizium bedeutet, r eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet, und R¹⁰ und R^{10'} (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, wobei für den Fall, daß Y Silizium bedeutet, R¹⁰ bevorzugt mit Y verknüpft ist; oder eine Gruppe R⁶R⁷R⁸Si[(C₁-C₄)-Alkyl]_s bedeutet, wobei s Null oder 1 ist und R⁶ und R⁷ (C₁-C₄)-Alkyl, bevorzugt Methyl bedeutet und R⁸ Mono-, Di- oder Trioxa-(C₁-C₂₀)-alkyl oder (C₃-C₈)-Cycloalkyl-oxa-(C₁-C₄)-alkyl bedeuten und für den Fall, daß s 1 bedeutet, auch (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₈)-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-(C₁-C₄)-alkyl bedeutet;

wobei die aufgeführten Aryl-, Heterocyclyl- und die davon abgeleiteten Reste unsubstituiert oder mit bis zu 3, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten versehen sein können,

und in den genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder $(R^6R^7R^8Si)$ -Alkyl-Resten eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte gesättigte Kohlenstoff-Einheiten durch Heteroatom-Einheiten, wie Sauerstoff, $S(O)_x$ mit $x = 0, 1$ oder 2 , NR^9 oder SiR^6R^7 ersetzt sein können, wobei R^9 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkanoyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy bedeutet, und wobei R^6 und R^7 (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten, und worin darüber hinaus 3 bis 12 Atome dieser gegebenenfalls wie vorstehend modifizierten Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste einen Cyclus bilden können und diese Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoff-Reste mit oder ohne die angegebenen Variationen, gegebenenfalls mit einem oder mehreren, im Falle von Halogen bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Resten aus der Reihe Halogen, Aryl, Aryloxy, Arylthio, (C_3-C_8) -Cycloalkoxy, (C_3-C_8) -Cycloalkylthio, Heterocyclyl, Heterocyclioxy, Heterocyclylthio, (C_1-C_{12}) -Alkanoyl, (C_3-C_8) -Cycloalkanoyl, (C_2-C_{12}) -Halogenalkanoyl, Aroyl, Aryl- (C_1-C_4) -alkanoyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -alkanoyl, Heterocyclyl- (C_1-C_4) -alkanoyl, (C_1-C_{12}) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_{12}) -Halogenalkoxycarbonyl, (C_3-C_8) -Cycloalkoxycarbonyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -alkoxycarbonyl-, Aryl- (C_1-C_4) -alkoxycarbonyl, Heterocyclyl- (C_1-C_4) -alkoxycarbonyl, Aryloxycarbonyl, Heterocyclioxycarbonyl, (C_1-C_{12}) -Alkanoyloxy, (C_2-C_{12}) -Halogenalkanoyloxy, (C_3-C_8) -Cycloalkanoyloxy, (C_3-C_8) -Cycloalkyl- (C_1-C_4) -alkanoyloxy, Aroyloxy, Aryl- (C_1-C_4) -alkanoyloxy, Heterocyclyl- (C_1-C_4) -alkanoyloxy, (C_1-C_{12}) -Alkylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Hydroxy, Cyano, Thiocyano oder Nitro substituiert sein können, wobei die cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ringsysteme unter den soeben genannten Substituenten

unsubstituiert oder mit bis zu drei, im Falle von Fluor auch bis zur Maximalanzahl an gleichen oder verschiedenen Substituenten versehen sein können,

und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.

3. Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, in welcher

R¹ Wasserstoff, Chlor oder Fluor bedeutet;

R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Halogencyclopropyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Trimethylsilylethynyl, Methoxymethyl oder Cyano bedeutet;

R³ Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Halogenalkenyl, (C₂-C₄)-Alkinyl, Trimethylsilylethynyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl bedeutet; oder

R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der im Falle des 5-Rings an Stelle einer CH₂-Einheit ein Schwefelatom enthalten kann; oder

R² und R³, zusammen mit den Kohlenstoffatomen an die sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der an Stelle einer CH₂-Einheit ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom enthalten kann;

A CH oder N bedeutet;

X NH oder Sauerstoff bedeutet;

E für eine direkte Bindung steht;

n die Zahl 5 bedeutet;

R⁴ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Trifluormethyl oder (C₁-C₄)-Alkoxy bedeutet; und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.

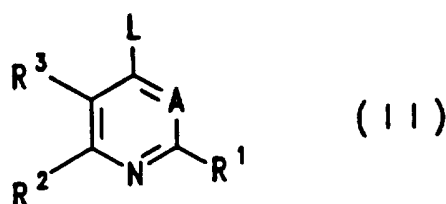
4. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in welcher
- R¹ Wasserstoff oder Fluor bedeutet,
 - R² Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, (C₁-C₂)-Fluoralkyl, Ethinyl, Trimethylsilylethinyl, Cyclopropyl oder Methoxymethyl bedeutet;
 - R³ Halogen, Methyl, Ethyl, Ethinyl, Trimethylsilylethinyl, Methoxy, Ethoxy oder Cyano bedeutet; oder
 - R² und R³ zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin- oder Chinolin-System bilden, das im carbocyclischen Teil durch Fluor substituiert sein kann; oder
 - R² und R³ zusammen mit den Kohlenstoffatomen an die sie gebunden sind, einen gesättigten 6-gliedrigen Ring bilden, der an Stelle einer CH₂-Gruppe ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann;
 - R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl bedeutet.
5. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in welcher
- R¹ Wasserstoff bedeutet;
 - R² Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, 1-Fluorethyl, Ethinyl, Trimethylsilylethinyl oder Methoxymethyl bedeutet;
 - R³ Fluor, Chlor, Brom, Ethinyl, Trimethylsilylethinyl oder Methoxy bedeutet; oder
 - für den Fall, daß A Stickstoff bedeutet,
 - R² und R³ zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin-System bilden, das mit einem Fluoratom substituiert sein kann; oder
 - R² und R³ zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-System bilden;
 - A CH oder N bedeutet;
 - X NH oder Sauerstoff bedeutet;
 - E für eine direkte Bindung steht;
 - R⁴ Wasserstoff oder Methyl bedeutet;
 - n die Zahl 5 bedeutet;

und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.

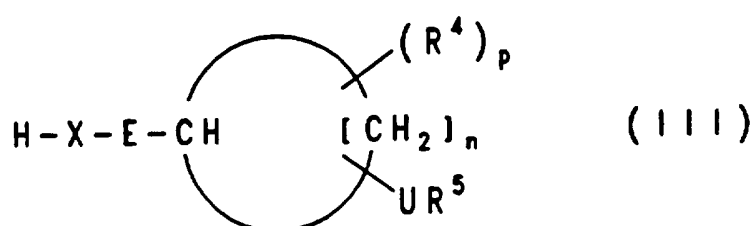
6. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, in welcher
- R¹ Wasserstoff bedeutet;
 - R² Ethyl oder Methoxymethyl bedeutet;
 - R³ Fluor, Chlor, Brom oder Methoxy bedeutet; oder
 - R² und R³ zusammen mit dem Ringsystem, an das sie gebunden sind, das Chinazolin- oder 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-System bilden;
 - A CH oder N bedeutet;
 - X NH oder Sauerstoff bedeutet;
 - E für eine direkte Bindung steht;
 - R⁴ Wasserstoff bedeutet;
 - n die Zahl 5 bedeutet;
 - U eine direkte Bindung bedeutet;
- und des weiteren die Gruppen -X-E- und UR⁵, falls n = 5 ist und es sich damit um ein Cyclohexansystem handelt, zueinander cis-ständig sind, und die Positionen 1 und 4 einnehmen.
7. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, in welcher
- R² Methoxymethyl und R³ Methoxy bedeutet, oder
 - R² Ethyl und R³ Chlor oder Brom bedeutet;
 - X NH bedeutet;
 - A Stickstoff bedeutet;
- und deren Salze.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II

88



worin A, R¹, R² und R³ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben und L eine Abgangsgruppe bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III



worin X, E, U, n, p, R⁴ und R⁵ die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und die so oder auf andere Weise erhaltenen Verbindungen der Formel I, falls R³ Wasserstoff bedeutet, gegebenenfalls in der Position 5 des Heterocyclus halogeniert oder in der Seitenkette R⁵ weiter derivatisiert, und die erhaltene Verbindung gegebenenfalls in ihr Salz überführt.

9. Mittel enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens ein Formulierungsmittel.

10. Fungizides Mittel gemäß Anspruch 9, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

11. Insektizides, akarizides, ixodizides oder nematizides Mittel gemäß Anspruch 9, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Zusatz- oder Hilfsstoffen.

12. Pflanzenschutzmittel, enthaltend eine fungizid, insektizid, akarizid oder nematizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens einem weiteren Wirkstoff, vorzugsweise aus der Reihe der Fungizide, Insektizide, Lockstoffe, Sterilantien, Akarizide, Nematizide und Herbizide zusammen mit den für diese Anwendung üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
13. Mittel zur Anwendung im Holzschutz oder als Konservierungsmittel in Dichtmassen, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zusammen mit den für diese Anwendungen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen.
14. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder Mittel gemäß Anspruch 9, zur Anwendung als Tierarzneimittel, vorzugsweise bei der Bekämpfung von Endo- oder Ektoparasiten.
15. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wirkstoff und die weiteren Zusätze zusammen gibt und in eine geeignete Anwendungsform bringt.
16. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10, 12 und 13 als Fungizid.
17. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10 und 13 als Holzschutzmittel oder als Konservierungsmittel in Dichtmitteln, in Anstrichfarben, in Kühlschmiermitteln für die Metallbearbeitung oder in Bohr- und Schneidölen.

- 18. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate oder auf Saatgut eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10, 12 und 13 appliziert.**
- 19. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden, bei welchem man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10 und 12 appliziert.**
- 20. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10 und 12 zur Bekämpfung von Schadinsekten, Acarina, Mollusken und Nematoden.**
- 21. Saatgut, behandelt oder beschichtet mit einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 9, 10 und 12.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: I Application No
PCT/EP 95/03928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D239/42 C07D239/94 C07D239/88 C07D239/46 C07F7/08
A01N43/54

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07F

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 19050 (HOECHST) 30 September 1993 cited in the application see page 63; claims; examples 228,1334; tables 1,14	1-3, 12-19
A	EP,A,0 519 211 (HOECHST) 23 December 1992 see page 32 - page 57; claims	1-3,8-20

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

16 January 1996

Date of mailing of the international search report

19 January 1996 (19.01.96)

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: l Application No

PCT/EP 95/03928

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9319050	30-09-93	DE-A- 4208254	16-09-93
		AU-B- 3746693	21-10-93
		CA-A- 2131545	30-09-93
		CN-A- 1076692	29-09-93
		EP-A- 0631575	04-01-95
		HU-A- 67295	28-03-95
		JP-T- 7506347	13-07-95
		ZA-A- 9301774	30-09-93

EP-A-0519211	23-12-92	JP-A- 6234750	23-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03928

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D239/42 C07D239/94 C07D239/88 C07D239/46 C07F7/08
A01N43/54

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D C07F

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 19050 (HOECHST) 30. September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 63; Ansprüche; Beispiele 228,1334; Tabellen 1,14 ---	1-3, 12-19
A	EP,A,0 519 211 (HOECHST) 23. Dezember 1992 siehe Seite 32 - Seite 57; Ansprüche -----	1-3,8-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19 Januar 1996 (19.01.96)

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Francois, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 95/03928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9319050	30-09-93	DE-A- 4208254	16-09-93
		AU-B- 3746693	21-10-93
		CA-A- 2131545	30-09-93
		CN-A- 1076692	29-09-93
		EP-A- 0631575	04-01-95
		HU-A- 67295	28-03-95
		JP-T- 7506347	13-07-95
		ZA-A- 9301774	30-09-93
EP-A-0519211	23-12-92	JP-A- 6234750	23-08-94