

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 17/87

(51) Int.Cl.⁵ : **A01N 43/08**

(22) Anmeldetag: 7. 1.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1991

(45) Ausgabetag: 10. 1.1992

(56) Entgegenhaltungen:

US-A- 3973944 US-A- 3235565 US-A- 3317567 US-A- 3923841
DE-A1-2342468

(73) Patentinhaber:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
NL-2596 HR DEN HAAG (NL).

(54) FUNGIZIDE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Beschrieben werden Träger und wirksamen Bestandteil umfassende fungizide Zusammensetzungen, die als wirksamen Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel I (mit den im Anspruch 1 und in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen für R¹ bis R⁴) enthalten. Die Verbindungen der Formel I können als 2,2,5,5-Tetracyano- und -dihydrofurane bzw. als 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo-Verbindungen bezeichnet werden.

AT 393 934 B

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf fungizide Zusammensetzungen und auf die Verwendung bestimmter Furylverbindungen als Fungizide, auf bestimmte neue Verbindungen als solche und auf die Herstellung von neuen Verbindungen gemäß der Erfindung.

Die Verbindungen, mit welchen die vorliegende Erfindung befaßt ist, können als 2,2,5,5-Tetracyanotetra- und -di-hydrofurane angesehen werden. Gewisse Verbindungen haben zweiwertige Gruppen, die sich zwischen den 3- und 4-Stellungen des Furanringes erstrecken, und werden als 2,2,4,4 Tetracyano-3-oxabicyclo-Verbindungen bezeichnet.

Einige derartige Verbindungen sind bekannt, beispielsweise aus den folgenden Quellen: J.A.C.S., 1963, 85, 2032-3: Diese Literaturstelle beschreibt in allgemeiner Weise, daß sich Tetracyanoethylenoxid an olefinische, acetylenische und aromatische Verbindungen unter Ausbildung von Produkten anlagert, die aus einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Spaltung des Epoxidmoleküls abgeleitet sind. Speziell beschriebene Verbindungen sind 2,2,5,5-Tetracyanotetra- und -di-hydrofurane, 1,1,3,3-Tetracyano-1,3,3a,7a-tetrahydroisobenzofuran und sein gesättigtes Analogon. Für die Verbindungen wird keine Anwendung vorgeschlagen.

Proc. Chem. Soc., 1964, 185-6: Diese Literaturstelle beschreibt eine Reihe von Verbindungen, die durch Addition einer dipolarophilen Verbindung an Tetracyanoethylenoxid gebildet werden. Die Dipolarophilen sind: But-1-en, Cyclopenten, Cyclopentadien, Inden, Furan, Thiophen, Cycloheptatrien, Cyclo-octatetraen, Bicyclo[2,2,1]hepten, Bicyclo[2,2,1]heptadien, Bicyclo[2,2,2]octadien, Benzol, Duren, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren. Für die resultierenden Addukte wird keinerlei Anwendung vorgeschlagen.

J.A.C.S., 1965, 87, 3657-65: Unterschiedliche Addukte von Tetracyanoethylenoxid mit Olefinen, Acetylenen und Aromaten werden beschrieben. Die Olefinaddukte sind in der 3- oder 4-Stellung des resultierenden Tetrahydrofuranringes durch verschiedene Substituenten substituiert, einschließlich unterschiedliche Alkylgruppen, Phenyl- oder Benzylgruppen, Chloratone und Cyanogruppen. Die Acetylenaddukte sind an den 3- und 4-Stellungen des resultierenden Dihydrofuranringes durch Methyl-, Phenyl-, Methoxycarbonyl- und Propinylgruppen substituiert. Es werden bicyclische Addukte beschrieben, die aus der Addition von Tetracyanoethylenoxid an Benzol, p-Xylol, Toluol, Cyclohexen, Naphthalin, 1,4-Dibromnaphthalin, Furan, Thiophen und 2-Chlorthiophen resultieren. Für die Addukte wird keine Anwendung erwähnt.

US-Patent 3 235 565: Dieses Patent beschreibt eine breite Klasse von Polycyano-2,5-dihydrofuranen als Zwischenprodukte für entsprechende carboxylische Oxide, Salze, Ester oder Amide, die zu Kondensationspolymeren führen können. Speziell beschriebene 2,2,5,5-Tetracyano-2,5-dihydrofuran-Verbindungen weisen die folgenden Reste in den 3- und 4-Stellungen auf: H, H; H, Methyl; Methyl, Methyl; H, Phenyl; Phenyl, Phenyl; Methoxycarbonyl, Methoxycarbonyl; Prop-2-ynyl, Methyl; H, 3-(2,2,5,5-Tetracyano-dihydrofuryl), Propyl; H, Pent-4-ynyl; n-Hexyl, Ethoxycarbonyl; Methyl, Butyl-propanoat; Octyl, Methyl-octoat; H, Benzoyloxymethyl; H, Benzyloxymethyl; H, n-Dodecyl; Ethyl, n-Hexyl; H, Isopropyl; H, Cyclohexyl; H, 3-Naphthyl; H, Benzyloxycarbonyl; H, 4-Chlorphenyl; H, 2-Chlormethylphenyl.

US-Patent 3 317 567: Dieses Patent beschreibt eine breite Klasse von Polycyano-2,2,5,5-tetrahydrofuranen als Zwischenprodukte in der Herstellung von Polymermaterialien. Speziell beschriebene 2,2,5,5-Tetracyano-tetrahydrofuran-Verbindungen haben die folgenden Reste in den 3- und 4-Stellungen: H, H; H, Acetoxy; Methyl, Methyl; H, Methyl; Phenyl, Phenyl; H, Phenyl; H, Brommethyl; H, Acetoxymethyl; H, Ethoxymethyl; Phenyl, Ethoxycarbonyl; H, n-Butyl; H, n-Octyl; Methyl, n-Octyl; H, n-Hexadecyl; H, But-3-enyl; H, (2,2,5,5-Tetracyanotetrahydrofuryl) methyl; H, Benzyloxycarbonyl; H, Cyanomethyl; H, omega-Cyanooctyl; Cyanomethyl, Cyanomethyl; H, (Cyclohexyl)oxycarbonylmethyl; H, (Benzyloxycarbonyl)n-hexyl; n-Octyl, (Methoxycarbonyl)heptyl; H, Cyclopentylloxymethyl; H, Hexadecylloxymethyl; Methyl, (Heptylcarbonyloxy)methyl; H, (Pentadecylcarbonyloxy)methyl. Weitere Verbindungen, die als 2,2,5,5-Tetracyanotetrahydrofuranerivate angesehen werden können, werden unter den folgenden Namen beschrieben:

4,7-Dimethyl-1,1,3,3-tetracyano-1,3,3a,7a-tetrahydroisobenzofuran; 1,1,3,3-Tetracyano-1,3,3a,7a-tetrahydroisobenzofuran; 4,4,6,6-Tetracyano-3a,4,6,6a-tetrahydrothieno[2,3-c]furan; 3,3-Dimethyl-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofuran; 1,1,3,3-Tetracyano-1,3,3a,9b-tetrahydronaphtho[1,2-c]furan; 1,3,3a,4,5,6,7,7a-Octahydroisobenzofuran; 3-Methyl-2,2,3,5,5-pentacyanotetrahydrofuran; 4,4,6,6-Tetracyano-3a,4,6,6a-tetrahydrofuro[3,4-b]furan; 6,9-Dibrom-1,1,3,3-tetracyano-1,3,3a,9b-tetrahydronaphtho[1,2-c]furan; 4-Methyl-7-isopropyl-1,1,3,3-tetracyano-1,3,3a,7a-tetrahydroisobenzofuran; 1,1,3,3-Tetracyano-3,3a,8,8a-tetrahydro-1H-indeno[1,2-c]furan; 1,1,3,3-Tetracyanocycloocta[c]furan; 1,1,3,3-Tetracyano-1,3,3a,11b-tetrahydrophenanthro[9,19-c]furan; 1,1,3,3-Tetracyanocyclobuta[c]furan; 4,7-Dichlor-1,1,3,3-tetracyano-1,3,3a,7a-tetrahydroisobenzofuran; 1,1,3,3-Tetracyano-6,9-diethyl-1,3,3a,9b-tetrahydronaphtho[1,2-c]furan.

Tetrahedron, 1968, 24, 2551-66: Diese Literaturstelle beschreibt Addukte von Tetracyanoethylenoxid mit den folgenden Verbindungen:

Prop-2-en; Benzol; Naphthalin; Phenanthren; But-1-en; Cyclopentadien; Furan; Thiophen; Bicycloheptadien; Duren; Cyclopenten; Inden; Bicyclohepten; Bicyclooctadien; Cycloheptatrien; Cyclooctatetraen. Die Literaturstelle

betrifft die Synthese der Addukte, und es wird keine Anwendung hierfür vorgeschlagen.

J.O.C., 1969, 34, 2732: Diese Literaturstelle beschreibt die Umsetzung von Tetracyanoethylenoxid mit Methylrucat (Methyl-cis-13-docosenoat) und mit Methylbrassidat (Methyl-trans-13-docosenoat) unter Bildung von 2,2,5,5-Tetracyano-3-(11-carbomethoxy-undecyl)-4-octyltetrahydrofuranen. Für die Tetrahydrofurane wird keine Anwendung vorgeschlagen.

Org. Mag. Resonance, 1971, 3, 383-8: Diese Literaturstelle betrifft die NMR-Spektren von Cycloadditionsaddukten zwischen Tetracyanoethylenoxid und verschiedenen Norbornadienderivaten. Für die Addukte wird keine Anwendung angeführt.

DE-OS-2 342 468 und US-Patent 3 923 841: 2,2,5,5-Tetracyanotetrahydrofuran wird als Vorläufer in der Herstellung von Tetranatrium- oder Tetrakalium-tetrahydrofuran-2,2,5,5-tetracarboxylat und Hydraten hiervon diskutiert, die als Sequestriermittel und Detergensgerüststoffe nützlich sind. Für das 2,2,5,5-Tetracyanotetrahydrofuran wird keine andere Anwendung erwähnt.

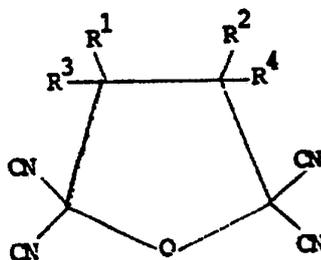
Acta. Chem. Scand., B29, (1975), 441-50: Diese Literaturstelle beschreibt die Cycloadditionsprodukte von Tetracyanoethylenoxid mit Thiophen, einigen substituierten Thiophenen, Furan, Selenophen, Benzo[b]thiophen und Benzo[b]furan. Die Literaturstelle betrifft die Synthese der Produkte und den Reaktionsmechanismus; für die Produkte wird keinerlei Anwendung vorgeschlagen.

US-Patent 3 923 679: Dieses Patent beschreibt 3-Methoxycarbonyl- und 3,4-Di(methoxycarbonyl)-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofurane als Vorläufer in der Herstellung der entsprechenden 2,2,5,5-Tetracarboxylattetrahydrofuran-Detergentien.

Die Offenbarung der vorstehend erwähnten Zeitschriftenartikel ist somit auf die Synthese von Tetracyanofuran, auf ihre spektroskopische Kennzeichnung und auf die Reaktionsmechanismen beschränkt, nach denen sie gebildet werden. Die Patentschriften beziehen sich auf die Herstellung der Verbindungen und auf ihre Anwendung als Zwischenprodukte in der Bereitung weiterer Verbindungen, im allgemeinen Carboxylat-substituierter Furane, die als Lösungsmittel, Weichmacher und Detergentien und in der Herstellung von Filmen und Fasern eingesetzt werden.

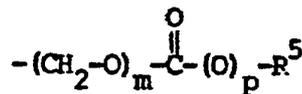
Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bestimmte Tetracyanofuran-Verbindungen eine fungizide Aktivität besitzen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine fungizide Zusammensetzung, umfassend einen wirksamen Bestandteil und wenigstens zwei Träger, von denen wenigstens einer ein oberflächenaktives Mittel ist, geschaffen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als aktiven Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel I



(I)

enthält, in welcher Formel jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe; oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Bicycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe ersetzt ist; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



bedeutet, worin m den Wert 0 hat und p für 0 oder 1 steht oder m den Wert 1 hat und p für 0 steht und R^5 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe darstellt; oder R^1 und R^2 zusammen mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Bicycloalkylen-, Tricycloalkylen-, Cycloalkenylen-, Bicycloalkenylen- oder Tricycloalkenylen-Gruppe mit bis zu 18 Ringatomen, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder durch eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe substituiert ist; oder eine gegebenenfalls substituierte Dihydranaphylen-,

Tetrahydronaphylen-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthylengruppe bedeuten; jeder der Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe oder zusammen eine einfache chemische Bindung darstellen; oder R^1 und R^3 zusammen mit dem dazwischenliegenden Kohlenstoffatom eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Bicycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen

bedeuten, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe ersetzt ist; mit der Maßgabe, daß dann, wenn R^3 und R^4 nicht zusammen eine einfache chemische Bindung darstellen, wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 ein Wasserstoffatom ist.

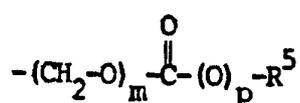
Wenn in dieser Beschreibung der Ausdruck „gegebenenfalls substituiert“ auf eine Alkylgruppe angewendet wird, so können als Substituenten unter anderem beispielsweise Halogenatome und Cyano- und Alkoxygruppen, insbesondere C(1-4)-Alkoxy, vorliegen.

In Bezug auf cyclische Gruppen, einschließlich Arylgruppen, können vorliegende Substituenten unter anderem beispielsweise Halogenatome, Cyano-, Nitro- und Siloxygruppen (beispielsweise Dimethyl-tert.butylsiloxy) und gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Alkanoyl- und Alkanoyloxygruppen, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, vorhanden sein. Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome und Trifluormethyl-, Methoxy- und Methylgruppen. Eine Arylgruppe, sofern substituiert, ist vorzugsweise durch 1 bis 3 Substituenten substituiert.

Die Ausdrücke Alkenylen, Bicycloalkenylen und Tricycloalkenylen werden in dieser Beschreibung verwendet, um zweiwertige Gruppen mit mehr als einer, beispielsweise zwei oder drei Doppelbindungen zu bezeichnen.

Spezifische Beispiele für R^1 oder R^2 als monocyclische Gruppen sind Cyclohexyl, 4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl und 2-Furyl (fällt in die vorstehende Definition als eine Cycloalkenylgruppe mit einer durch ein Sauerstoffatom ersetzten Methylengruppe). Ein Beispiel, worin R^1 und R^3 zusammen mit dem dazwischenliegenden Kohlenstoffatom einen bicyclischen Rest ausbilden, ist 3,3-Dimethylbicyclo-[2.2.1]-hept-2-yl. Beispiele, worin R^1 und R^2 zusammen mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen nicht-aromatische monocyclische, bicyclische oder tricyclische Gruppen ausbilden, sind 1,2-Cyclohexylen, 3,5-Cyclohexadien-1,2-ylen, 4- und 5-Methyl-3,5-cyclohexadien-1,2-ylen, 3,6-Dimethyl-3,5-cyclohexadien-1,2-ylen, 4-Ethoxycarbonyl-1,2-cyclohexylen, 4-((4-Nitrophenoxy)-carbonyl)-1,2-cyclohexylen, 4-Acetyl-1,2-cyclohexylen, 4-([Ethoxycarbonyl] [4-chlor-2-nitrophenylacetamido]methyl)-1,2-cyclohexylen, 3-Acetoxy-1,2-cyclohexylen, 1,2-Cycloheptylen, Bicyclo [2.2.1] hept-2,3-ylen, 5-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hept-2,3-ylen, 1,2-Cyclooctylen, 3-Cycloocten-1,2-ylen, 5-Cycloocten-1,2-ylen, 1,2-Cyclododecylen, 4,5-(2-Thiolin)diyl- und 8-Spiro [9,12-dioxolan (bicyclo[3.2.1]oct-2,3-ylen)]-Gruppen. Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß bicyclische und tricyclische Reste kondensierte Ringe, verbrückte Ringe oder Spiro-Verknüpfungen umfassen können.

Vorzugsweise bedeutet jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte C(1-16)Alkyl-, C(2-8)Alkenyl- oder -Alkinyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Benzylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen, von denen eines ein Sauerstoffatom sein kann; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



worin R^5 eine gegebenenfalls substituierte C(1-6)-Alkylgruppe, Phenylgruppe oder Benzylgruppe darstellt; oder R^1 und R^2 bilden gemeinsam mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Cycloalkenylen-, Bicycloalkylen-, Bicycloalkenylen-, Tricycloalkylen- oder Tricycloalkenylenengruppe mit bis zu 14 Ringatomen, von denen wenigstens eines ein unter Sauerstoff und Schwefel ausgewähltes Heteroatom sein kann; oder eine gegebenenfalls substituierte Dihydronaphylen-, Tetrahydronaphthyl-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthenylengruppe; und jeder der Reste R^3 und R^4 steht unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C(1-6)alkylgruppe oder sie stellen gemeinsam eine einfache chemische Bindung dar; oder R^1 und R^3 stellen zusammen mit dem dazwischenliegenden Kohlenstoffatom eine Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen dar.

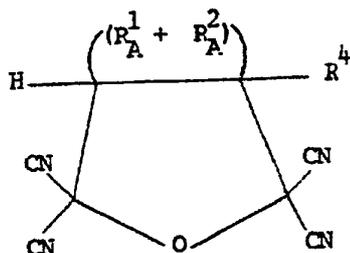
Weiterhin wird bevorzugt, daß jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte C(1-10)alkylgruppe oder eine C(2-6)alkenylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine Benzyl-, Benzoyl-, Furyl- oder Naphthylgruppe; oder eine gegebenenfalls substituierte Cyclohexylgruppe; oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}_2\text{R}^6$ bedeutet, worin R^6 eine gegebenenfalls substituierte C(1-4)Alkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe darstellt; oder R^1 und R^2 zusammen mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Bicycloalkylen- oder Tricycloalkylenengruppe mit bis zu 12 Ringatomen oder eine Cycloalkenylenengruppe, worin eines oder zwei der Ringatome jeder genannten

Gruppe ein unter Sauerstoff oder Schwefel ausgewähltes Heteroatom sein kann bzw. sein können, oder eine Dihydronaphthylen-, Tetrahydronaphthylen-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthenylengruppe bedeuten.

Noch weiter wird es bevorzugt, daß jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C(1-4)alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine C(1-4)alkoxycarbonylgruppe bedeutet; oder R^1 und R^2 zusammen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen eine Cycloalkylen- oder Bicycloalkylengruppe mit bis zu 12 Ringatomen, eine Cycloalkenylengruppe mit bis zu 8 Ringatomen oder eine 9,10-Dihydro-9,10-phenanthrylen- oder 1,2-Dihydro-1,2-acenaphthenylengruppe bilden.

Vorzugsweise stellen R^3 und R^4 zusammen eine einfache chemische Bindung dar, oder ein Rest bedeutet ein Wasserstoffatom und der andere ein Wasserstoffatom oder eine C(1-4)alkylgruppe.

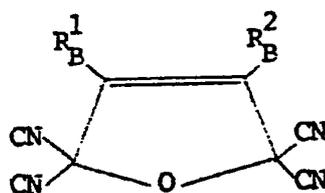
Die Verbindung der Formel I kann mit besonderem Vorteil eine Verbindung der allgemeinen Formel:



(II)

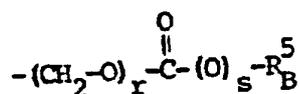
sein, worin $(R_A^1 + R_A^2)$ gemeinsam mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Bicycloalkylen- oder Tricycloalkylen-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkenyl- oder Tricycloalkenylengruppe mit bis zu 14 Ringatomen, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder durch eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe ersetzt ist, oder einen gegebenenfalls substituierten Dihydronaphthylen-, Tetrahydronaphthylen-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthenylengruppe ausbilden; und R^4 ein Wasserstoffatom oder eine C(1-4)alkylgruppe darstellt. Vorzugsweise ist R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, und $(R_A^1 + R_A^2)$ stellt zusammen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen eine 9,10-Dihydro-9,10-phenanthrylengruppe, eine 1,2-Dihydro-1,2-acenaphthenylengruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen- oder Bicycloalkylengruppe mit bis zu 12 Ringatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkenylengruppe mit bis zu 8 Ringatomen, insbesondere eine Cyclohexadienylengruppe, gewünschtenfalls substituiert durch 1 bis 4 Reste, unabhängig voneinander ausgewählt unter Halogenatomen und Alkyl- und Halogenalkylgruppen, dar. Speziell bevorzugte Verbindungen sind 9,10-Dihydro-9,10-phenanthrylen-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofuran, 1,2-Dihydro-1,2-acenaphthenylen-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofuran, Bicyclo[2.2.1]hept-2,3-ylen-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofuran und 2,5-Dimethyl-2,4-cyclohexadien-1,2-ylen-2,2,5,5-tetracyanotetrahydrofuran.

Die Verbindung der Formel I kann vorteilhaft eine Verbindung der allgemeinen Formel:



(III)

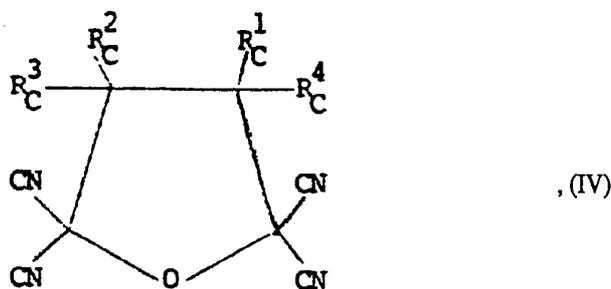
sein, worin jeder der Reste R_B^1 und R_B^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte C(1-6)Alkyl-, Phenyl-, Benzyl-, Naphthylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe mit bis zu 8 Ringatomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



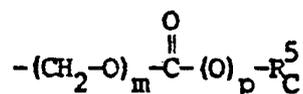
worin R_B^5 eine gegebenenfalls substituierte C(1-6)-Alkylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet und einer der Indices r und s den Wert 0 und der andere den Wert 1 hat, darstellt.

Speziell bevorzugt für R^1_B und R^2_B sind Wasserstoffatome und Benzyl-, Phenyl- und substituierte Phenylgruppen, insbesondere Methyl- und Halogenphenylgruppen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^1_B und R^2_B jeweils Benzylgruppen.

Eine weitere Unterklasse von Verbindungen der allgemeinen Formel I entspricht der allgemeinen Formel:



worin R^1_C und R^2_C in der cis- oder trans-Konfiguration, vorzugsweise trans-Konfiguration vorliegen und unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte C(1-10)-Alkyl- oder Alkenylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-, Benzyl- oder Benzoylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Gruppe der Formel:



darstellen, worin R^5_C eine gegebenenfalls substituierte C(1-6)-Alkylgruppe, Phenylgruppe oder Benzylgruppe bedeutet und m und p wie vorstehend definiert sind; und jeder der Reste R^3_C und R^4_C unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C(1-6)-Alkylgruppe bedeutet; oder R^1_C und R^3_C zusammen mit dem dazwischenliegenden Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl- oder Bicycloalkylrest mit bis zu 10 Ringatomen bedeuten; mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Reste R^1_C , R^2_C , R^3_C und R^4_C Wasserstoffatome bedeuten.

Speziell bevorzugte Gruppen für R^1_C und R^2_C werden unter Phenyl, Methylphenyl, Methoxy- und Dimethoxyphenyl, Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl ausgewählt.

Wenn zu einem cyclischen Rest ausgeführt wird, daß er bis zu einer spezifischen Anzahl von Ringatomen aufweisen kann, so beträgt die Mindestanzahl der Ringatome, die der Rest aufweisen kann, im allgemeinen 4 für einen monocyclischen Rest und 5 für einen bicyclischen Rest, jedoch 5, wenn $R^1 + R^2$ zusammen mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine Cycloalkenylengruppe bilden, und 7, wenn es sich um eine Bicycloalkenylengruppe handelt, weil solche Verbindungen gemäß der Erfindung durch die Umsetzung eines Tetracyanoethylenoxids mit Cycloalkenen hergestellt werden, die wenigstens zwei nicht-kumulierte Doppelbindungen aufweisen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich zur Behandlung von Pflanzen, die einem Pilzbefall unterliegen oder unterliegen können, Samen solcher Pflanzen oder des Mediums, worin die Pflanzen wachsen oder gezogen werden sollen. Bei den Pflanzen handelt es sich vorzugsweise um Weinstöcke.

Der Ort des Pflanzenwachses kann in einfacher Weise mit der Verbindung I bei einer Aufwandsmenge im Bereich von 0,1 bis 1 kg/ha behandelt werden.

Die Erfindung stellt auch die Anwendung einer Verbindung der Formel I gemäß vorstehender Definition als ein Fungizid zur Verfügung.

Eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung enthält vorzugsweise von 0,5 bis 95 Gew.-% aktiven Bestandteil.

Ein Träger in einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist ein beliebiges Material, mit welchem der wirksame Bestandteil formuliert wird, um die Aufbringung auf den zu behandelnden Ort zu erleichtern, der beispielsweise eine Pflanze, ein Samen oder der Boden sein kann, oder zur Erleichterung der Lagerung, des Transportes oder der Handhabung. Ein Träger kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein, einschließlich eines Materials, das normalerweise gasförmig ist, das aber zur Ausbildung einer Flüssigkeit komprimiert worden ist, und jeder beliebige, üblicherweise zur Formulierung von fungiziden Zusammensetzungen verwendete Träger kann eingesetzt werden.

Geeignete feste Träger sind unter anderem natürliche Kieselsäuren wie Diatomeenerden; Magnesiumsilikate, beispielsweise Talk; Magnesium-Aluminiumsilikate, beispielsweise Attapulgite und Vermiculite; Aluminiumsilicate, beispielsweise Kaolinite, Montmorillonite und Glimmer; Calciumcarbonat; Calciumsulfat; synthetische hydratisierte

Siliciumoxide und synthetische Calcium- oder Aluminiumsilikate; Elemente, beispielsweise Kohlenstoff und Schwefel; natürliche und synthetische Harze, beispielsweise Cumaronharze, Polyvinylchlorid, und Styrolpolymere und Copolymere; feste Polychlorphenole; Bitumen; Wachse, beispielsweise Bienenwachs, Paraffinwachs und chlorierte Mineralwachse; und feste Düngemittel, beispielsweise Superphosphate.

5 Geeignete flüssige Träger sind u. a. Wasser; Alkohole, beispielsweise Isopropanol und Glycole; Ketone, beispielsweise Azeton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Ether, aromatische oder araliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol und Xylol; Erdölfraktionen, beispielsweise Kerosin und leichte Mineralöle; chlorierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Perchlorethylen und Trichlorethan. Häufig sind Gemische verschiedener Flüssigkeiten geeignet.

10 Fungizide Zusammensetzungen werden häufig in konzentrierter Form formuliert und transportiert, die anschließend durch den Benutzer vor dem Aufbringen verdünnt werden. Das Vorliegen kleiner Mengen eines Trägers, der ein oberflächenaktives Mittel ist, erleichtert diesen Verdünnungsvorgang.

15 Von besonderem Interesse zur Förderung der Dauer der Schutzwirkung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung ist die Anwendung eines Trägers, der eine langsame Freisetzung der fungiziden Verbindungen in die Umgebung der zu schützenden Pflanze erbringt. Solche Formulierungen mit langsamer Freisetzung könnten beispielsweise in den Boden in der Nähe der Wurzeln eines Weinstocks eingebracht werden oder könnten eine Klebstoffkomponente umfassen, wodurch sie direkt auf den Stamm von beispielsweise einem Weinstock aufgebracht werden können.

20 Ein oberflächenaktives Mittel kann ein Emulgiermittel, ein Dispergiermittel oder ein Netzmittel sein; es kann nicht-ionisch oder ionisch sein. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind u. a. die Natrium- oder Calciumsalze von Polyacrylsäuren und Ligninsulfonsäuren; die Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder aliphatischen Aminen oder Amiden mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen im Molekül mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid; Fettsäureester von Glycerin, Sorbitan, Saccharose oder Pentaerythrit; Kondensationsprodukte hievon mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid; Kondensationsprodukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen, beispielsweise p-Octylphenol oder p-Octylcresol, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid; Sulfate oder Sulfonate dieser Kondensationsprodukte; Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Natriumsalze, von Schwefelsäure- oder Sulfonsäureestern mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Natriumsek.alkylsulfate, Natriumsalze von sulfoniertem Rizinusöl und Natriumalkylarylsulfonate wie Natriumdodecylbenzolsulfonat; und Polymere von Ethylenoxid und Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid.

30 Die Zusammensetzungen der Erfindung können beispielsweise als benetzbare Pulver, Stäube, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate und Aerosole formuliert werden. Benetzbare Pulver enthalten im allgemeinen 25, 50 oder 75 Gew.-% aktiven Bestandteil und weisen gewöhnlich, zusätzlich zu einem festen inerten Träger, drei bis zehn Gew.-% eines Dispergiermittels und, falls erforderlich, 0 - 10 Gew.-% eines oder mehrerer Stabilisatoren und/oder anderer Additive wie Eindringmittel oder Haftmittel auf.

35 Stäube werden gewöhnlich als ein Staubkonzentrat formuliert, das eine ähnliche Zusammensetzung wie ein benetzbares Pulver, jedoch ohne Dispergiermittel, aufweist und das am Feld mit weiterem festen Träger zu einer Zusammensetzung verdünnt wird, die üblicherweise 0,5 - 10 Gew.-% wirksamen Bestandteil enthält. Granulate werden üblicherweise auf eine Korngröße von 10 bis 100 BS mesh (1,676 bis 0,152 mm) bereitet und können durch Agglomerations- oder Imprägniermethoden hergestellt werden.

40 Im allgemeinen werden Granulate 0,5 bis 25 Gew.-% aktiven Bestandteil und 0 - 10 Gew.-% Additive wie Stabilisatoren, Modifikatoren für eine langsame Freisetzung und Bindemittel enthalten. Emulgierbare Konzentrate enthalten üblicherweise zusätzlich zu einem Lösungsmittel und, falls erforderlich, Co-Lösungsmittel, 1 - 50 % Gew./Vol. an wirksamen Bestandteil, 2 - 20 % Gew./Vol. Emulgatoren und 0 - 20 % Gew./Vol. weitere Additive wie Stabilisatoren, Eindringmittel und Korrosionsinhibitoren. Suspensionskonzentrate werden üblicherweise so vermischt, daß ein stabiles, nicht sedimentierendes fließfähiges Produkt erhalten wird und weisen gewöhnlich einen

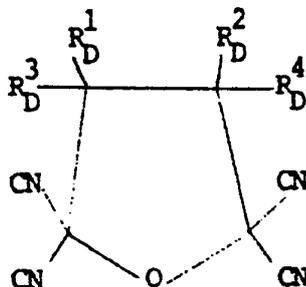
45 Gehalt an 10 bis 75 Gew.-% wirksamen Bestandteil, 0,5 - 15 Gew.-% Dispergiermittel, 0,1 - 10 Gew.-% Suspendiermittel wie Schutzkolloide und thixotropierende Mittel, 0 - 10 Gew.-% weitere Additive wie Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Eindringmittel und Haftmittel, und Wasser oder eine organische Flüssigkeit auf, worin der wirksame Bestandteil im wesentlichen unlöslich ist; bestimmte organische Feststoffe oder anorganische Salze können in der Formulierung in gelöster Form vorliegen, um zur Verhinderung einer Sedimentation beizutragen, oder als Gefrierschutzmittel für Wasser.

Die Zusammensetzungen können auch weitere Bestandteile enthalten, beispielsweise andere Verbindungen mit pestiziden, insbesondere insektiziden, akariziden, herbiziden oder fungiziden Eigenschaften.

50 Wäßrige Dispersionen und Emulsionen, beispielsweise Zusammensetzungen, die durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers oder eines Konzentrates gemäß der Erfindung mit Wasser erhalten werden, liegen ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Diese Emulsionen können vom Wasser-in-Öl-Typus oder vom Öl-im-Wasser-Typus sein und können eine dicke, mayonnaise-ähnliche Konsistenz aufweisen.

Bekannte Verbindungen der Formel I können nach dem Verfahren hergestellt werden, das in den zuvor in dieser Beschreibung erörterten Zeitschriftenartikeln angewendet wird, beispielsweise J.A.C.S., 1965, 87, 3657-65, oder nach einem analogen Verfahren.

Bestimmte Verbindungen der Formel I sind neu. Dementsprechend stellt die Erfindung auch Verbindungen der allgemeinen Formel V



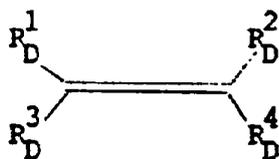
(V)

zur Verfügung, in welcher Formel R_D^1 eine substituierte Phenylgruppe und R_D^2 eine Alkoxy-carbonylgruppe bedeuten; oder R_D^1 ein Wasserstoffatom und R_D^2 eine Fluorphenylgruppe ist; oder jeder der Reste R_D^1 und R_D^2 unabhängig voneinander unter substituierten Phenylgruppen und gegebenenfalls substituierten Benzylgruppen ausgewählt ist; oder R_D^1 und R_D^2 gemeinsam mit den benachbarten Kohlenstoffatomen eine Cycloalkylengruppe mit 9 bis 14 Ringatomen oder eine Cycloalkenylengruppe mit 8 bis 12 Ringatomen bedeuten; und R_D^3 und R_D^4 jeweils Wasserstoffatome oder gemeinsam eine einfache chemische Bindung darstellen.

Bevorzugte neue Verbindungen sind:

3,4-Dibenzyl-2,2,5,5-tetracyano-2,5-dihydrofuran,
 3,4-Di(4-methylphenyl)-2,2,5,5-tetracyano-2,5-dihydrofuran,
 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[10.3.0]pentadecan,
 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[6.3.0]undec-6-en und
 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[6.3.0]undec-8-en.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel V gemäß vorstehender Definition geschaffen, welches Verfahren ein Umsetzen von Tetracyanoethylenoxid mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



, (VI)

worin R_D^1 , R_D^2 , R_D^3 und R_D^4 wie vorstehend definiert sind, bei einer Temperatur im Bereich von 70 °C bis zur Rückflußtemperatur umfaßt. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels. Das verwendete Lösungsmittel kann gegenüber Tetracyanoethylenoxid vollständig inert sein (beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dibromethan oder 1-Brom-2-Chlorethan) oder kann im Prinzip zur Reaktion damit befähigt sein, wird aber nicht in eine Reaktion eintreten, weil die Verbindung (VI) bevorzugt mit Tetracyanoethylenoxid reagiert (beispielsweise Benzol, Toluol und Xylol).

Gelegentlich ist es erforderlich, daß die Umsetzung unter Druck oder in einem verschlossenen Gefäß abläuft, um sicherzustellen, daß sie bei geeigneter Temperatur ohne Verlust an Reagenzien durch Verdampfen erfolgt.

Die Erfindung wird nunmehr in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Herstellung von 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[10.3.0]pentadecan

Ein Gemisch aus 0,72 g (5 mMol) Tetracyanoethylenoxid und 0,83 g (5 mMol) Cyclododecen in 20 ml trockenem Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der dunkelbraune Rückstand wurde in heißem Ethanol gelöst und mit Kohle behandelt. Nach dem Filtrieren wurde die Ethanolösung mehrere Tage beiseite gestellt, innerhalb welcher Zeit 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[10.3.0]pentadecan in Form großer heller Kristalle ausgeschieden wurde, 0,5 g, F. 105-6 °C, Ausbeute 33 %.

Analyse: Theorie:	69,7 % C	7,1 % H	18,1 % N
gefunden:	69,3 % C	7,1 % H	17,8 % N

5

Beispiel 2Herstellung von 3,4-Dibenzyl-2,2,5,5-tetracyano-2,5-dihydrofuran

Ein Gemisch aus 1,4 g (6,98 mMol) Dibenzylacetylen und 1 g (6,94 mMol) Tetracyanoethylenoxid in 16 ml 1,2-Dibromethan wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit Kohle behandelt und ergab einen gelben Feststoff. Die Kristallisation aus Ether/Dichlormethan führte zu 3,4-Dibenzyl-2,2,5,5-tetracyano-2,5-dihydrofuran in Form weißer Kristalle, 0,75 g, F. 156-7 °C, Ausbeute 32 %.

10

Analyse: Theorie:	75,4 % C	4,08 % H	16,0 % N
gefunden:	75,5 % C	4,0 % H	15,8 % N

15

Beispiel 3Herstellung von 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[3.3.0]octan

0,5 g (7,3 mMol) Cyclopenten und 1,01 g (7 mMol) Tetracyanoethylenoxid wurden in 40 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert und in einem geschlossenen Pyrex-Rohr 17 Stunden auf 150 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und der Rückstand wurde mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff behandelt und filtriert. Beim Einengen und Kühlen kristallisierte 2,2,4,4-Tetracyano-3-oxabicyclo[3.3.0]octan in Form hellbernsteinfarbener Platten aus, 0,7 g, F. 105-7 °C, Ausbeute 47 %.

20

25

Analyse: Theorie:	62,3 % C	3,8 % H	26,4 % N
gefunden:	61,3 % C	3,5 % H	27,3 % N

30

Unter Anwendung der Methoden der vorstehend beschriebenen Beispiele 1 bis 3 wurden weitere Verbindungen hergestellt. Nähere Angaben zu diesen Verbindungen sind in den nachfolgenden Tabellen enthalten. In diesen Tabellen bedeutet der Buchstabe A, daß eine Verbindung nach einem der im vorstehenden Beispiel 1 angegebenen Verfahren hergestellt worden ist, d. h. durch Rückflußsieden in trockenem Toluol unter einer Stickstoffatmosphäre. Der Buchstabe B zeigt an, daß eine Verbindung nach einem Verfahren hergestellt worden ist, das dem im obigen Beispiel 2 beschriebenen entspricht, d. h. durch Rückflußsieden in trockenem 1,2-Dibromethan unter einer Stickstoffatmosphäre. Der Buchstabe C gibt an, daß eine Verbindung nach einem Verfahren hergestellt worden ist, das dem im obigen Beispiel 3 beschriebenen entspricht, d. h. durch Erhitzen auf 120 bis 150 °C in einem verschlossenen Rohr. Der Buchstabe N zeigt an, daß die Herstellung ohne Lösungsmittel erfolgte. Die Tabellen geben die nicht optimierten Ausbeuten der Verbindungen an, da der Zweck der Versuche darin bestand, Verbindungen in für fungizide Screening-Tests ausreichenden Mengen zu schaffen, und nicht darin, die Reaktions- und Extraktionsmethoden zu optimieren, um hochprozentige Ausbeuten zu erreichen. Die nachfolgenden Tabellen geben auch die für jedes Beispiel angewendete Reaktionszeit und das Umkristallisationslösungsmittel an, wobei folgender Schlüssel verwendet wird:

35

40

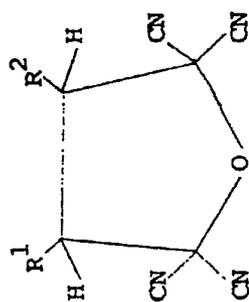
45

- a Benzol
- b Diethylether
- c Chloroform
- d Tetrachlorkohlenstoff
- e 1,2-Dichlorethan
- f Cyclohexan
- g Ethanol
- h Diethylen Hexan
- i Diethyletherdichlormethan
- j Diethyletherchloroform
- k Chloroformtetrachlorkohlenstoff
- l Säulenchromatographie

50

55

Tabelle I (A)



Bei- spiel Nr.	$(R^1 + R^2)$ ↑ d. h. $(R^1 + R^2)$ zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	Methode	Zeit h	Aus- beute, %	F., °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
4	1,2-Cyclohexylen	C	16	70	115-116	k	$C_{12}H_{10}N_4O$	63,5 63,6	4,4 4,3	24,7 24,9
5	1,2-Cycloheptylen	A	10	38	114-116	d	$C_{13}H_{12}N_4O$	65,0 64,6	5,0 4,8	23,3 23,9
6	1,2-Cyclooctylen	B	6	50	112-113	d	$C_{14}H_{14}N_4O$	66,1 66,1	5,5 5,5	22,0 21,8
7	3-Cycloocten-1,2-ylen	B	1	23	175	k	$C_{14}H_{12}N_4O$	66,7 65,7	4,8 4,7	22,2 21,8
8	5-Cycloocten-1,2-ylen	B	2,5	34	136-7	k	$C_{14}H_{12}N_4O$	66,7 66,2	4,8 4,6	22,2 21,9

Tabelle I (Fortsetzung)

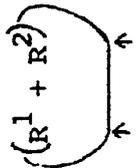
Bei- spiel Nr.	 d. h. (R ¹ +R ²) zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	Methode	Zeit h	Aus- beute, %	F., °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
9	Bicyclo[2.2.1]hept-2,3- ylen	B	7	53	195-8 (Zers.)	l	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O	65,5 65,2	4,2 4,9	23,5 23,1
10	5-Acetoxy-bicyclo[2.2.1] hept-2,3-ylen	B	5	25	182-4	k	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₃	60,8 60,2	4,1 4,0	18,9 18,8
11	4,5-(2-Thioliol)diyl	C	16	50	156-8	e	C ₁₀ H ₄ N ₄ OS			
12	3,5-Cyclohexadin-1,2- ylen	N	96	10	160-2	l	C ₁₂ H ₆ N ₄ O	64,9 64,8	2,7 2,5	25,2 24,6
13	Gemisch aus 4- und 5-Methyl-3,5-cyclo- hexadien-1,2-ylen	A	23	61	129-132 (Zers.)	b	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O	66,1 65,9	3,1 3,2	23,7 24,1
14	1,2-Dihydro-1,2- naphthylen	B	4	80	170,5-173	a	C ₁₆ H ₈ N ₄ O			
15	1,2,3,4-Tetrahydro- 1,2-naphthylen						C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O			
16	9,10-Dihydro-9,10- phenanthrylen	B	17	56	252-3	a	C ₂₀ H ₁₀ N ₄ O	74,5 74,5	3,1 3,0	17,4 17,2
17	3-Acetoxy-1,2-cyclo- hexylen	B	6	25	146-7	h	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₃	59,1 59,2	4,2 4,0	19,7 19,3

Tabelle I (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	$\left(\overset{\uparrow}{R^1} + \overset{\uparrow}{R^2} \right)$ d. h. $(R^1 + R^2)$ zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	Methode	Zeit h	Aus- beute, %	F., °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
18	4-Ethoxycarbonyl-1,2- cyclohexylen	B	5	67	112-6	i	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	60,4 60,5	4,7 4,7	18,8 18,9
19	4-((4-Nitrophenoxy)car- bonyl)-1,2-cyclohexylen	B	6	35	170-5	l	C ₁₉ H ₁₃ N ₅ O ₅	58,3 56,4	3,3 3,8	17,9 16,8
20	4-((Ethoxycarbonyl)[4- chlor-2-nitrophenyl- acetamido]methyl)-1,2- cyclohexylen	B	7	68	98-110	l	C ₂₃ H ₁₉ ClN ₆ O ₆	54,1 53,0	3,7 3,8	16,4 15,6
21	2,5-Dimethyl-2,4-cyclo- hexadien-1,6-ylen	N	20	45	218-9	e	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O	67,2 67,2	4,0 3,9	22,4 22,4
22	4-Acetyl-1,2-cyclohexylen	B	6	16	175-6		C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂	62,9 62,6	4,1 4,5	21,0 20,7
23	8-Spiro[9,12-dioxolan)- (bicyclo[3.2.1]oct-2,3- -ylen)]	B	4	56	200-2	d	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₃	61,9 61,4	4,5 4,2	18,1 18,1
24	1,2-Dihydro-1,2-acc- naphthylen	B	4	29	244-5 (Zers.)		C ₁₈ H ₈ N ₄ O	73,0 73,1	2,7 2,7	18,9 18,9

Tabelle I (Fortsetzung)

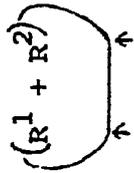
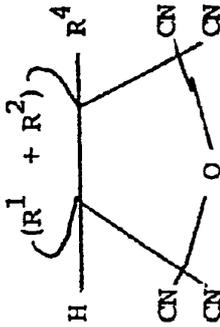
Bei- spiel Nr.	 d. h. (R ¹ +R ²) zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	Methode	Zeit h	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
81	2,5-Diethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	B	17	172-3	I	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O	69,1 68,9	5,0 5,3	20,1 20,4
82	2,5-Diisopropyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	B	20	205-7	I	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O	70,6 70,7	5,9 6,0	18,3 18,3
83	2-Methyl-5-bromo-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	B	20	224-5	I	C ₁₃ H ₇ BrN ₄ O	49,5 49,4	2,2 2,3	17,8 17,6
84	2,4,5-Trimethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	ohne Lösungs- mittel	12	160-2	I	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O	68,2 67,8	4,5 4,6	21,2 21,0
85	2,4,5-Triethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	B	5	98-100	I	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O	70,6 70,2	5,9 5,9	18,3 18,2

Tabelle I (B)



Bei- spiel Nr.	$(R^1 + R^2)$ ↑ d. h. $(R^1 + R^2)$ zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	R^4	Methode	Zeit h	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
86	3-Methyl-2,4- cyclohexadien-1,6-xylen	CH ₃	B	20	98-100	I	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O	67,2 68,0	4,0 4,3	22,4 21,0
87	3-Ethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-xylen	C ₂ H ₅	B	17	96-98	I	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O	69,1 69,9	5,0 5,1	20,1 20,3
88	2,3,5-Trimethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-xylen	CH ₃	ohne Lösungs- mittel	17	105-7	I	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O	69,1 68,2	5,0 5,0	20,1 20,0
89	2,4-Dimethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-xylen	CH ₃	ohne Lösungs- mittel	7	102-4	I	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O	68,2 68,1	4,5 4,6	21,2 21,3

Tabelle I (B) (Fortsetzung)

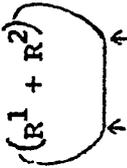
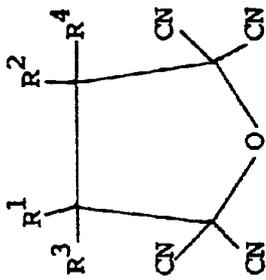
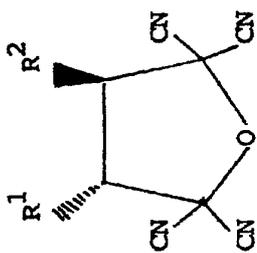
Bei- spiel Nr.	 $(R^1 + R^2)$ d. h. $(R^1 + R^2)$ zusammen mit den beiden dazwischen liegenden Kohlenstoffatomen	R ⁴	Methode	Zeit h	F., °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
90	3-Isopropyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	C ₃ H ₇ i	B	20	130-2	I	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O	70,6 71,2	5,9 6,1	18,3 18,1
91	2,3,4,5-Tetramethyl-2,4- cyclohexadien-1,6-ylen	CH ₃	ohne Lösungs- mittel	24	106-8	I	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O	69,9 68,3	5,5 5,5	19,2 18,4

Tabella 2



Bei- spiel Nr.		Methode	Zeit h	Ausbeute %	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
25	R ¹ und R ³ bilden zusammen mit dem dazwischen liegenden Kohlenstoffatom eine 3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]-hept-2-yl Gruppe R ² , R ⁴ : beide Wasserstoff	B	2.5	13	139-40	1	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O	68,5 67,0	5,7 5,5	20,0 19,4
26	R ¹ , R ³ : beide Wasserstoff R ² : 4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl, R ⁴ : Methyl	B	1.5	6.5	154-6	1	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O	68,5 68,2	5,7 5,2	20,0 19,5

Tabelle 3

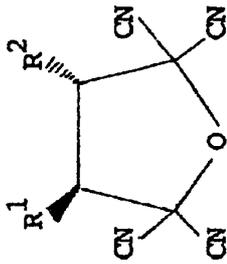


Bei- spiel Nr.	R ¹ (trans, soweit nicht angegeben)	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute %	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
27	H	CH ₂ CN	B	17	33	151-2	i	C ₁₀ H ₅ N ₅ O 56,9 56,9	56,9 56,9	2,4 2,4	33,2 33,2
28	H	C ₄ H ₉ ⁿ	A	10	44	Öl	I	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O 63,1 61,3	63,1 61,3	5,3 5,2	24,6 23,7
29	H	C ₄ H ₉ ^t	A	30	44	Öl	I	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O 63,1 63,1	63,1 63,1	5,3 5,3	24,55 24,4
30	H	C ₆ H ₁₃ ⁿ	A	6	33	Öl	I	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O 65,6 64,1	65,6 64,1	6,2 6,1	21,9 21,4
31	H	C ₈ H ₁₇ ⁿ	A	5	29	Öl	I	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O 67,6 67,2	67,6 67,2	7,0 7,2	19,7 19,5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ¹ (trans, soweit nicht angegeben)	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute %	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
32	H	(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	A	18	50	64-5	h	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O	63,7 64,0	4,4 4,1	24,8 24,5
33	H	Phenyl	A	6	27	142-4	a	C ₁₄ H ₈ N ₄ O	67,7 67,9	3,2 3,2	22,6 22,8
34	Acetoxy- methyl	Acetoxymethyl [cis]	B	6,5	56	104-6	i	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₅	53,2 53,0	3,8 3,9	17,7 17,8
35	Phenyl	Phenyl [cis]	A	7	44	180-2	d	C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O	74,1 72,6	3,7 3,1	17,3 18,0
36	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	A	5	38	104-5	l	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O	63,2 63,4	5,3 5,1	24,6 24,7
37	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₃ H ₇ ⁿ	A	8	67	91-2	l	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O	65,6 65,8	6,3 6,6	21,9 21,9
38	Phenyl	Phenyl									
39	4-Chlor- phenyl	4-Chlorphenyl	B	5	58	242-3	i	C ₂₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O	61,1 60,5	2,6 2,4	14,2 13,9

Tabelle 4



Bei- spiel Nr.	R ¹ (trans, soweit nicht angegeben)	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
40	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	B	4,5	64	86-7	j	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₃	55,8 55,6	3,9 3,5	21,7 21,5
41	Phenyl	Benzoyl	B	6,5	78	169-73 (Zers.)	c	C ₂₁ H ₁₂ N ₄ O ₂	71,6 71,6	3,4 3,1	15,9 15,8
42	Phenyl	CH(OC ₂ H ₅) ₂	A	25	57	100-1	h	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₃	65,1 65,0	5,2 5,2	16,0 16,0
43	Phenyl	CO ₂ CH ₃	B	5	58	131-3	d	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ O ₃	62,7 62,4	3,3 3,1	18,3 18,2
44	Phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	3	78	104-5	d	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₃	63,7 63,8	3,8 3,7	17,5 17,2

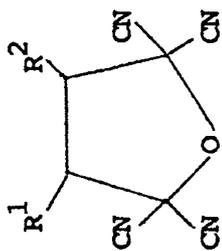
Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ¹ (trans, soweit nicht angegeben)	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
45	Phenyl	CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	B	4	65	107-8	d	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₃	69,1 69,4	3,7 3,6	14,7 14,3
46	4-Methyl- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	3,5	94	124-6	d	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₃	64,7 64,8	4,2 3,9	16,8 16,8
47	3,4-Dichlor- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	A	3,5	43	196-8	h	C ₁₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₃	52,4 52,7	2,6 2,5	14,4 14,3
48	3-Trifluor- methylphenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	7	74	104-6	b	C ₁₈ H ₁₁ F ₃ N ₄ O ₃	55,7 55,6	2,9 2,9	14,4 14,4
49	2-Methoxy- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	2,5	47	88-9	d	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	61,7 61,7	4,0 3,9	16,0 15,9
50	3-Methoxy- phenyl	COC ₂ H ₅	B	4	40	69-70	h	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	61,7 61,7	4,0 3,8	16,0 16,1
51	4-Methoxy- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	6,5	91	94-6	b	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	61,7 61,0	4,0 4,4	16,0 14,5

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ¹ (trans, soweit nicht angegeben)	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
52	3,4-Dimethoxy- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	4	42	134-6	d	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₅	60,0 59,5	4,2 3,9	14,7 14,7
53	4-Acetoxy- phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	6,5	41	135-7	i	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₅	60,3 59,9	3,7 3,2	14,8 13,9
54	3-Methoxy- phenyl	CO ₂ CH ₂ CCl ₃	B	6	41	133-4	i	C ₁₈ H ₁₁ Cl ₃ N ₄ O ₄	47,6 45,7	2,4 2,3	12,3 11,4
55	2-Furyl	2,4,6-Trichlor phenoxy- carbonyl	B	4,5	28	200-3	i	C ₁₉ H ₇ Cl ₃ N ₄ O ₄	49,4 49,3	1,5 1,6	12,1 12,3
56	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅ [cis]	B	24	55	93-5	d	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₃	53,2 53,2	3,8 3,7	17,7 17,5
57	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	B	24	70	96-8	d	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₅	53,2 52,9	3,8 3,6	17,7 17,4
58	3-(Dimethyl-t butyl-siloxy) Phenyl	CO ₂ C ₂ H ₅	B	4	58	104,7	h	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₄ Si	61,3 61,1	5,8 5,7	13,4 13,7

Tabelle 5



Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute %	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
59	H	Phenyl	A	5	41	129-31	d	C ₁₄ H ₆ N ₄ O C ₁₄ H ₆ N ₄ O	68,3 67,9	2,4 2,1	22,8 22,6
60	CH ₃	Phenyl	B	16	58	103-5	d	C ₁₅ H ₈ N ₄ O C ₁₅ H ₈ N ₄ O	69,2 69,2	3,1 2,9	21,5 21,6
61	H	4-Fluorphenyl	A	4,5	50	182-4	a	C ₁₄ H ₅ FN ₄ O C ₁₄ H ₅ FN ₄ O	63,6 63,8	1,9 2,0	21,2 21,5
62	H	4-Methylphenyl	A	4,5	12	114-5	d	C ₁₅ H ₈ N ₄ O C ₁₅ H ₈ N ₄ O	69,2 69,1	3,1 3,1	21,5 21,4
63	H	(Benzoyloxy)- methyl	B	15	55	159-62	c	C ₁₆ H ₈ N ₄ O ₃ C ₁₆ H ₈ N ₄ O ₃	63,2 63,0	2,6 2,5	18,4 18,3

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	Methode	Zeit h	Aus- beute %	F. °C	Lösungs- mittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
64	Phenyl	Phenyl	B	17	67	179-82	a	C ₂₀ H ₁₀ N ₄ O			
65	Phenyl	3-Methylphenyl	B	17	22	128-30	d	C ₂₁ H ₁₂ N ₄ O	75,0 75,0	3,6 3,6	16,7 16,8
66	Phenyl	2-(Trifluor- methyl)phenyl	B	17	37	101-3	d	C ₂₁ H ₉ F ₃ N ₄ O	64,6 64,5	2,3 2,3	14,4 14,5
67	Phenyl	2,5-Dichlor- phenyl	B	17	18	182-3	d	C ₂₀ H ₈ Cl ₂ N ₄ O	61,4 59,8	2,0 1,9	14,3 16,0
68	Phenyl	4-Methoxy- phenyl	B	24	28	158-60	l	C ₂₁ H ₁₂ N ₄ O ₂	71,6 71,6	3,4 3,4	15,9 15,7
69	Phenyl	4-Nitrophenyl	B	17	50	167-8	d	C ₂₀ H ₉ N ₅ O ₃	65,4 65,4	2,5 2,3	19,1 19,3
70	4-Methyl- phenyl	4-Methylphenyl	B	17	61	160-3	l	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O	75,4 75,9	4,0 4,1	16,0 16,2
71	2-Brom- phenyl	2-Bromphenyl	B	12	47	167-9	i	C ₂₀ H ₈ Br ₂ N ₄ O	50,0 49,9	1,7 1,7	11,7 11,6

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R ¹	R ²	Methode	Zeit h	Ausbeute %	F. °C	Lösungsmittel	Analyse berechnet: gefunden:	C	H	N
72	2-Naphthyl	2-Naphthyl	B	24	12	162-4	l	C ₂₈ H ₁₄ N ₄ O	79,6 79,3	3,3 3,4	13,3 12,9
73	Cyclohexyl	Cyclohexyl	B	4	55	180-1	d	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O	71,9 71,2	6,6 6,6	16,8 17,2
74	Phenyl	CO ₂ CH ₂ ² CH ₂ ³	B	17	55	91-3	d	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ O ₃	64,2 64,0	3,1 3,0	17,6 17,8
75	Phenyl	4-Methoxyphenoxycarbonyl	B	17	20	115-6	h	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₄	66,7 66,6	3,0 3,0	14,1 14,1
76	Phenyl	4-Nitrophenoxycarbonyl	B	17	35	140-2	b	C ₂₁ H ₉ N ₅ O ₅	61,3 61,4	2,2 2,3	17,0 16,6
77	Phenyl	3-Trifluormethylphenoxy-carbonyl	B	17	63	147-9		C ₂₂ H ₉ F ₃ N ₄ O ₃	60,8 60,6	2,1 2,2	12,9 13,0
78	Phenyl	2-Chlor-4-trifluoromethylphenoxy-carbonyl	B	17	30	83-5	h	C ₂₂ H ₈ F ₃ ClN ₄ O ₃	56,4 56,3	1,7 2,1	12,0 11,6
79	4-Nitrophenyl	Ethoxycarbonyl	B	7	45	94-5	f	C ₁₇ H ₉ N ₅ O ₅	56,2 55,5	2,5 2,2	19,3 21,8
80	H	4-Pentinyl	B	17	35	70-2	h	C ₁₃ H ₈ N ₄ O	66,1 66,1	3,4 3,5	23,7 23,1

Jede Verbindung der vorstehenden Beispiele 1 bis 91 wurde durch eine 1,3-dipolare Additionsreaktion mit Tetracyanoethylenoxid hergestellt. Tetracyanoethylenoxid kann nach der Methode von J.A.C.S., 1965, 87, 3651, bereitet werden. Viele dipolarophile Precursoren waren im Handel erhältlich, die anderen wurden unter Anwendung bekannter Literaturmethoden synthetisiert. Die Verbindungen der Formel I, deren dipolarophilen Zwischenprodukte synthetisiert werden mußten, sind nachstehend unter Bezugnahme auf die Beispielsnummer des erhaltenen Adduktes angegeben.

Beispiel 17

Bekannte dipolarophile Substanz. (Dict. Org. Compds.)

Beispiel 18

Bekannte dipolarophile Substanz. (Dict. Org. Compds.)

Beispiel 19Herstellung von 3-Cyclohexencarbonsäure-4-nitrophenylester

Eine Lösung von 1,7 g (5,5 mMol) Diisopropylcarbodiimid in 15 ml Dichlormethan wurde zu einem Gemisch von 1,5 g (11,9 mMol) 3-Cyclohexencarbonsäure (Tetrahedron Lett., 1979, 399) und 1,65 g (11,9 mMol) 4-Nitrophenol in 45 ml eisgekühltem Dichlormethan zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde bei Umgebungstemperatur 17 Stunden gerührt, 1 ml Eisessig wurde zugesetzt und das Gemisch wurde in Wasser eingegossen. Das Produkt wurde in Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Extrakte wurden aufeinanderfolgend mit 10%igem wäßrigem NaHCO₃, 3M CHI, Wasser und Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde ein Lösungsmittel verdampft, Ether wurde zugesetzt und das Gemisch wurde filtriert. Das Einengen des Filtrats und das Kühlen ergab den Ester in Form eines weißen Feststoffes (2,15 g), F. 62-66 °C. Ausbeute: 73 %

Analyse: berechnet:	63,1 % C	5,3 % H	5,7 % N
gefunden:	62,6 % C	5,7 % H	6,6 % N

Beispiel 20Herstellung von N-(4-Chlor-2-nitrophenylacetamido)-3-cyclohexan-1-glycin-ethylester

4 ml (54,8 mMol) Thionylchlorid wurden zu einer Suspension von 3,75 g (24,2 mMol) 3-Cyclohexen-1-glycin (JACS, 1958, 80, 2698) in 55 ml eisgekühltem Ethanol zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde 21 Stunden zum Rückfluß erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und die organische Phase wurde aufeinanderfolgend mit gesättigtem Natriumcarbonat und mit Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Eindampfen verbleibt ein zähflüssiges gelbes Öl, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt wurde und den 3-Cyclohexen-1-glycin-ethylester als farbloses Öl (3,5 g, 79 %), Kp. 190-210 °C/2 mmHg ergab.

Analyse: berechnet:	65,5 % C	9,3 % H	7,6 % N
gefunden:	63,4 % C	11,1 % H	7,5 % N

Eine Lösung von 0,9 g (4,9 mMol) des Esters in 5 ml Benzol wurde zu einer Lösung von 1,1 g (5,0 mMol) 4-Chlor-2-nitrobenzoylchlorid in 20 ml Benzol, das 1 ml (7,2 mMol) Triethylamin enthielt, zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde eine Stunde zum Rückfluß erhitzt, in Wasser eingegossen und das Produkt wurde in Ether extrahiert. Die übliche Aufarbeitung führte zu einem zähflüssigen orangefarbenen Öl, das durch Chromatographie an Kieselsäure unter Elution mit Dichlormethan:Methanol (Volumenverhältnis 10:1) gereinigt wurde und das Amid als ein Diastereoisomerengemisch ergab (1,5 g), Ausbeute 83 %.

Analyse: berechnet:	55,7 % C	5,2 % H	7,6 % N
gefunden:	54,8 % C	5,3 % H	7,0 % N

Beispiel 34

Bekannte dipolarophile Verbindung. (Angew. Chem. Int. Edn. Engl., 1978, 17, 569)

Beispiel 39

Bekannte dipolarophile Verbindung. (Chem. Commun., 1976, 1053)

5

Beispiel 42

Bekannte dipolarophile Verbindung (Dict. Org. Compds.)

Die in der Synthese zahlreicher Verbindungen der Tabelle 3 verwendeten Cinnamat-Zwischenprodukte können nach jeder der folgenden beiden generellen Methoden hergestellt werden. Die erste Methode für Alkylcinnamate besteht darin, die entsprechende, im Handel erhältliche Zimtsäure mit dem entsprechenden Alkohol in Gegenwart von Säure zum Rückfluß zu erhitzen. Die Methode wird durch die Herstellung von Ethyl-3,4-dimethoxy-cinnamat veranschaulicht, das in der Bereitung der Verbindung von Beispiel 52 verwendet wird.

10

Herstellung von Ethyl-3,4-dimethoxy-cinnamat

Eine Lösung von 5 g (24 mMol) 3,4-Dimethoxyzimtsäure und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure in 50 ml Ethanol wurde 17 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck entfernt, 50 ml Wasser wurden zu dem Rückstand zugesetzt und das Produkt wurde in Ether extrahiert. Die organische Phase wurde aufeinanderfolgend mit gesättigtem wäßrigem NaHCO₃, Wasser und Salzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Eindampfen ergab einen öligen Rückstand, der beim Kühlen kristallisierte und den Ethylester als einen reifarbenen Feststoff ergab (5,26 g), F. 149-152 °C, Ausbeute 93 %

15

20

Analyse: berechnet:	66,1 % C	6,8 % H
gefunden:	66,3 % C	7,0 % H

25

Die zweite allgemeine Methode, für Arylcinnamate, besteht darin, die im Handel erhältliche entsprechende Zimtsäure mit dem entsprechenden Arylalkohol in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid und N,N-Dimethylaminopyridin umzusetzen. Diese Methode ist in Angew. Chem. Int. Edn. Engl., 1978, 522 beschrieben.

Es sind weiterhin auch spezielle Wege zur Gewinnung von Cinnamatzwischenverbindungen verfügbar. Beispielsweise wurde die Verbindung Ethyl-4-acetoxy-cinnamat, die als Zwischenprodukt in der Herstellung der Verbindung von Beispiel 53 verwendet wurde, in folgender Weise erhalten.

Eine Lösung von 1 ml (14 mMol) Acetylchlorid in 13 ml Dioxan wurde zu einem gut gerührten Gemisch aus 2 g (10,4 mMol) Ethyl-4-hydroxycinnamat und 1 g (25 mMol) pulverförmigem Natriumhydroxid in 25 ml Dioxan zugesetzt, das mit einigen Tropfen „Aliquat 336“ (Markenname) einem Phasentransferkatalysator, versetzt worden war. Das gebildete Gemisch wurde 40 Minuten gerührt, eingengt, in 80 ml Wasser eingegossen und das Produkt wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 3M Chlorwasserstoffsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft und ergaben einen öligen Rückstand. Dieser wurde durch Chromatographie an Kieselsäure unter Elution mit Dichlormethan gereinigt und ergab den Diester in Form eines Öles, das langsam kristallisierte (1,15 g), F. 44-46 °C, Ausbeute 47 %.

30

35

40

Analyse: berechnet:	66,6 % C	6,0 % H
gefunden:	66,6 % C	5,9 % H

45

Beispiel 61

Bekannte dipolarophile Verbindung. Can. J. Chem., 1963, 41, 1084

Beispiel 62

Bekannte dipolarophile Verbindung. Can. J. Chem., 1963, 41, 1084

50

Beispiel 63

Bekannte dipolarophile Verbindung. Ann. 1955, 596, 72

Beispiel 64

Bekannte dipolarophile Verbindung. Tetrahedron, 1958, 3, 204

55

Beispiel 65

Bekannte dipolarophile Verbindung. JACS., 1967, 89, 230

Beispiel 69

Bekannte dipolarophile Verbindung. JACS., 1967, 89, 230

Beispiel 70

5 Bekannte dipolarophile Verbindung. J. Prakt. Chem., 1911, 83, 214

Beispiel 71

Bekannte dipolarophile Verbindung. J.A.C.S., 1959, 81, 3013

10 Beispiel 72

Bekannte dipolarophile Verbindung. Bull. Chem. Soc., Jpn, 1970, 43, 3567

Beispiel 73Herstellung von 1,2-Dicyclohexylethin

15 Ein Gemisch aus 12 g (53,8 mMol) 1,2-Dicyclohexylethandion und 7 g 85%igem Hydrazinhydrat in 50 ml Propan-1-ol wurde 24 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Bis-hydrazon als ein weißer Feststoff (7,3 g), F. 143-44 °C, Ausbeute 54 %.

20 Analyse: berechnet: 67,2 % C 10,4 % H 22,4 % N
 gefunden: 67,0 % C 10,5 % H 22,3 % N

25 Das Bis-hydrazon (5 g, 20 mMol) wurde in 50 ml Benzol suspendiert und 8,7 g gelbes Quecksilber(II)-oxid wurden unter raschem Rühren zugesetzt. Das erhaltene Gemisch wurde 17 Stunden zum Rückfluß erhitzt, abkühlen gelassen und filtriert. Das Einengen des Filtrates hinterließ einen öligen Rückstand, der über eine Kieselsäure-Säule laufen gelassen wurde und mit Hexan eluiert wurde. Das 1,2-Dicyclohexylethin wurde als ein farbloses Öl erhalten (2,8 g), Ausbeute 74 %.

30 Analyse: berechnet: 88,4 % C 11,6 % H
 gefunden: 88,2 % C 12,0 % H

35 Die als dipolarophile Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 74 bis 79 verwendeten Acetylenester können nach üblichen Veresterungsmethoden aus den entsprechenden Carbonsäuren und Alkoholen hergestellt werden. Als Beispiel sei die Herstellung der Verbindung von Beispiel 78 wie folgt angegeben:

Herstellung von (2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)-phenylpropiolat

40 2,3 g (18,3 mMol) Diisopropylcarbodiimid in 15 ml CH₂Cl₂ wurden zu einer Lösung von 2,25 g (15,4 mMol) Phenylpropioisäure und 3,0 g (15,3 mMol) 2-Chlor-4-trifluormethylphenol in 30 ml eisgekühltem CH₂Cl₂ zugesetzt. Das Eisbad wurde nach beendeter Zugabe entfernt, das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur kommen gelassen und 3 Stunden gerührt. Das Gemisch wurde filtriert, zu dem Filtrat wurde Ether zugesetzt und die organische Phase wurde aufeinanderfolgend mit 3M HCl, 1M NaOH, Wasser und Salzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft und führte zu einem rohen Öl, das durch Verdampfungschromatographie unter Elution mit Hexan:Ether (Volumenverhältnis 2:1) gereinigt wurde und die
 45 Titelverbindung als ein helles Öl ergab (4,2 g, 84 %).

Aktivitätstests

50 Die fungizide Aktivität von Verbindungen gemäß der Erfindung wurde mit Hilfe der nachfolgenden Versuche überprüft.

a) Direkte Schutzwirkung gegen Wein-Mehltau (Plasmopara viticola: Pvp)

55 Der Test ist ein direkter Schutzauftrag unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Unterseiten von Blättern ganzer Weinstöcke (Sorte Cabernet Sauvignon) werden mit eine Lösung des Wirkstoffes in Wasser/Aceton (Volumenverhältnis 1:1) mit einem Gehalt an 0,04 Gew.-% „Triton X-155“ (Handelsmarke) (Octylphenolpolyoxyethylen-oberflächenaktives Mittel) bei eine Dosierung von 1 kg Wirkstoff je Hektar unter Verwendung einer vorrückenden Sprühvorrichtung besprüht, die 620 l/ha liefert, und nach weiteren 24 Stunden unter normalen Glashaubbedingungen werden die Unterseiten der Blätter durch Besprühen mit einer wäßrigen Lösung beimpft, die

10⁴ Zoosporangien/ml enthält. Die beimpften Pflanzen werden 24 Stunden in einem Hochfeuchteabteil, 5 Tage unter normalen Glashausbedingungen und dann weitere 24 Stunden unter hoher Feuchtigkeit gehalten. Die Bewertung beruht auf dem Prozentsatz der Blattfläche, die durch Sporenbildung bedeckt ist, im Vergleich mit jener auf Kontrollblättern.

5

b) Direkte Schutzwirkung gegen Wein-Mehltau Persistenztest (*Plasmopara viticola*: P.v.per)

Der Test ist der gleiche wie vorstehend unter a) beschrieben, mit dem Unterschied, daß die beimpften Pflanzen 4 Tage lang in einem Hochfeuchteabteil gehalten werden.

c) Antisporenaktivität gegen Wein-Mehltau (*Plasmopara viticola*: Pva)

10

Der Test ist ein direkter Antisporentest unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Unterseiten von Blättern ganzer Weinstöcke (Sorte Cabernet Sauvignon) werden durch Besprühen mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 10⁴ Zoosporangien/ml, zwei Tage vor der Behandlung mit der Testverbindung beimpft. Die beimpften Pflanzen werden 24 Stunden lang in einem Hochfeuchteabteil gehalten, und dann 24 Stunden bei Glashaus-Umgebungstemperatur und -Feuchtigkeit. Sobald die Pflanzen trocken sind, werden die infizierten Blätter auf ihrer Unterseite mit einer Lösung von Wirkstoff in Wasser/Aceton, enthaltend 0,04 Gew.-% „Triton X-155“ (Handelsmarke) (ein Octylphenolpolyethoxylat-oberflächenaktives Mittel) besprüht. Das Sprühen wird mit einer vorrückenden Sprühvorrichtung ausgeführt, die 620 l/ha liefert, und die Konzentration des wirksamen Materials wird so berechnet, daß eine Aufwandsmenge von 1 kg/ha erreicht wird. Nach dem Aufsprühen werden die Pflanzen in normalen Glashausbedingungen während 96 Stunden gehalten und dann 24 Stunden lang in das Hochfeuchteabteil überführt, um die Sporenbildung zu induzieren, bevor die Bewertung ausgeführt wird. Die Bewertung erfolgt visuell und beruht auf dem Prozentsatz der Blattfläche, die durch Sporenbildung bedeckt ist, verglichen mit jener auf Kontrollblättern.

15

20

d) Direkte Schutzwirkung gegen Wein-Grauschimmel (*Botrytis cinerea*: Bcp)

25

Der Test ist ein direkter Schutztest unter Verwendung einer Blattsprühung und wird wie unter a) beschrieben, ausgeführt, mit dem Unterschied, daß die Blätter durch Besprühen mit einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 10⁵ Conidien/ml beimpft werden.

e) Aktivität gegen Wein-Fleckenkrankheit (*Leptosphaeria nodorum*: Ln.)

30

Der Test ist ein direkter Antisporentest unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Blätter von Weizenpflanzen (Sorte Mardler) werden im Einblattstadium durch Besprühen mit einer wäßrigen Suspension mit einem Gehalt an 8 x 10⁵ Sporen/ml beimpft. Die beimpften Pflanzen werden vor der Behandlung 24 Stunden in einem Hochfeuchteabteil gehalten. Die Pflanzen werden in einer Dosis von 1 kg wirksamen Material je Hektar unter Verwendung einer vorrückenden Sprühvorrichtung, wie unter a) beschrieben, besprüht. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen 5 Tage unter normalen Glashausbedingungen gehalten, worauf die Bewertung vorgenommen wird. Die Bewertung beruht auf dem Prozentsatz der Blattfläche, die durch Sporenbildung bedeckt ist, verglichen mit jener auf den Blättern von Kontrollpflanzen.

35

f) Aktivität gegen Gerste-Staubbrand (*Erysiphe graminis* f. sp. hordei: Eg)

40

Der Test ist ein direkter Antisporentest unter Verwendung einer Blattsprühung. Blätter von Gerstensämlingen, Sorte Golden Promise, werden durch Bestäuben mit Mehltau-Conidien einen Tag vor der Behandlung mit der Testverbindung beimpft. Die beimpften Pflanzen werden über Nacht bei Glashausumgebungstemperatur und -Feuchtigkeit vor der Behandlung gehalten. Die Pflanzen werden mit einer Dosis von 1 kg Wirkstoff je Hektar unter Verwendung einer vorrückenden Sprühvorrichtung, wie unter a) beschrieben, besprüht. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen in ein Abteil bei Umgebungstemperatur und -Feuchtigkeit bis zu 7 Tage lang zurückgebracht, wonach die Bewertung vorgenommen wird. Die Bewertung beruht auf dem Prozentsatz der Blattfläche, die durch Sporenbildung bedeckt ist, im Vergleich mit jener auf den Blättern von Kontrollpflanzen.

45

g) Aktivität gegen Apfel-Mehltau (*Podosphaera leucotricha*: Pl)

50

Der Test ist ein direkter Antisporentest unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Oberseiten von Blättern von vollständigen Apfelsämlingen werden durch Besprühen mit einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 10⁵ Conidien/ml 2 Tage vor der Behandlung mit der Testverbindung beimpft. Die beimpften Pflanzen werden sofort getrocknet und bei Glashausumgebungstemperaturen und -Feuchtigkeit vor der Behandlung gehalten. Die Pflanzen werden mit einer Dosis von 1 kg Wirkstoff je Hektar unter Verwendung einer vorrückenden Sprühvorrichtung, wie unter a) beschrieben, besprüht. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen in ein Abteil bei Umgebungstemperatur und -Feuchtigkeit während bis zu neun Tagen gehalten, worauf die Auswertung vorgenommen wird. Die Bewertung beruht auf dem Prozentsatz der Blattfläche, die durch Sporenbildung bedeckt ist, verglichen mit jener auf den Blättern von Kontrollpflanzen.

55

h) Aktivität gegen Reisblatt-Brand (*Pyricularia oryzae* Po)

Der Versuch ist ein direkter Radikaltest unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Blätter von Reissämlingen (etwa 30 Sämlinge je Topf) werden mit einer wäßrigen Suspension mit einem Gehalt an 10^5 Sporen/ml 20 - 24 Stunden vor der Behandlung mit der Testverbindung besprüht. Die beimpften Pflanzen werden über Nacht unter hoher Feuchtigkeit gehalten und dann trocken gelassen, bevor sie mit einer Dosis von 1 kg Wirkstoff je Hektar unter Verwendung einer vorrückenden Sprühhvorrichtung, wie unter a) beschrieben, besprüht werden. Nach der Behandlung werden die Pflanzen in einem Reisabteil bei 25 - 30 °C und hoher Feuchtigkeit gehalten. Die Bewertung erfolgt 4 - 5 Tage nach der Behandlung und beruht auf der Dichte nekrotischer Läsionen und dem Verdorrungsgrad, verglichen mit Kontrollpflanzen.

i) Aktivität gegen Tomatenmehltau (*Alternaria Solani* As)

Der Test ist ein direkter Schutztest unter Verwendung einer Blattsprühung. Die Oberseiten von Blättern junger Paradeispflanzen werden mit einer Lösung von wirksamem Material, wie vorstehend in a) beschrieben, besprüht. Nach 24 Stunden unter normalen Glashausbedingungen werden die Oberseiten der Blätter durch Besprühen mit einer wäßrigen Suspension mit einem Gehalt an 10^4 Sporen/ml beimpft. Die beimpften Pflanzen werden 72 Stunden in einem Hochfeuchteabteil gehalten und werden dann auf niedrigere Feuchtigkeit gebracht (50 - 70 % relative Feuchtigkeit). Die Bewertung erfolgt 8 Tage nach der Beimpfung.

j) Aktivität gegen Weizen-Augenfleck (*Pseudocercospora herpotrichoides* Ph)

Der Test wird *in vitro* vorgenommen. Es werden Proben bereitet, worin 0,7 ml Lösung, enthaltend 2 mg Wirkstoff, gelöst in Aceton, gleichmäßig in 20 ml geschmolzenem halb Starkem Kartoffeldextrose-Agar (gebildet durch Auflösen von 2 g Kartoffelextrakt, 10 g Dextrose und 7,5 g Agar in 1 l Wasser und Sterilisieren während 15 Minuten bei 121 °C) gelöst werden und die gebildeten 20 ml-Portionen in 9 cm-Petrischalen erstarren gelassen werden. Die Konzentration des Wirkstoffes in den erhaltenen Proben beträgt 100 ppm. Nach dem Verfestigen werden zwei Pflöpfen von 5 mm Durchmesser, die aus der Entwicklungsfront einer Vorratsplatte einer 3 bis 4 Wochen alten Kultur von *P. herpotrichoides* auf voll Starkem Kartoffel-Dextrose-Agar, inkubiert bei 20 - 22 °C in der Dunkelheit, genommen worden waren, in gleichem Abstand auf die Oberfläche jeder Probe aufgebracht, mit der Mycelseite nach oben. Die Proben werden 11 Tage bei 20 bis 22 °C in der Dunkelheit inkubiert, bevor sie bewertet werden. Das diametrale Wachstum wird gemessen, unter Subtraktion der Pflöpfenstärke, und die Ergebnisse werden mit dem Wachstum auf einer Probe verglichen, in welcher 0,7 ml Aceton ohne Gehalt an Wirkstoff in 20 ml halb Starkem Kartoffelagar dispergiert werden.

k) Aktivität gegen Weizensaatbrand (*Fusarium culmorum*: FcS)

Der Test ist ein Antisporentest unter Verwendung einer Bodentränkung. Oberflächensterilisierte Weizensamen (Var. Waggoner) werden durch Tränken mit einer wäßrigen Suspension mit einem Gehalt an 7×10^5 Sporen/ml (60 mg Samen je 80 ml Suspension) bei 22 °C während 6 Stunden beimpft. Die Samen werden dann in Töpfen (5 je Topf) in Sand in einer Tiefe von 1 cm eingesät. Ein Tag nach der Beimpfung und dem Pflanzen wird das wirksame Material in einer Dosis von 10 kg/ha durch gleichmäßiges Aufgießen einer Bodentränke (Konzentration 0,36 g/l Wirkstoff in 12 % Volumen/Volumen Aceton/Wasser) über den Sand aufgebracht. Die Töpfe werden dann in ein Glashaus gebracht, bei 25 °C gehalten und sparsam bewässert. 21 Tage nach dem Beimpfen werden die aufgegangenen Sämlinge aus den Töpfen entnommen und ihre Wurzeln werden vorsichtig gewaschen. Es wird eine visuelle Bewertung vorgenommen, beruhend auf der Entwicklung von Läsionen am Wurzelstamm und an den Oberwurzeln, verglichen mit Kontrollsämlingen.

Das Ausmaß der Krankheitsbekämpfung in allen vorstehend angeführten Versuchen wird als eine Bewertung im Vergleich mit einem Verdünnungsmittel behandelten Kontrollpflanzen gemäß den folgenden Kriterien ausgedrückt:

1 = etwa 50 bis 80%ige Krankheitsbekämpfung

2 = größer als 80%ige Krankheitsbekämpfung.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Bei- spiel	Pvp	Pv.per	Pva	Bcp	Ln	Eg	Pl	Po	As	Ph	Fcs
5	1	2	2		2					2		
	2	2	2									
10	3	2	1		2							2
	4	2	2									1
	5	1										
	6	2	2		2			2				
	7		2		1					1		
15	8		2		2	2	1					
	9	2	2		2							
	10		2			1						
	11	2		2						1		
	12	2		1						2		1
20	13	1			2							
	14	2			2							
	15	2										
	16		2									
	17	2	1									
25	18	2	2									
	19	2					1					
	20	2			2			1				
	21	2	2		2							
	22											
30	23				1				1		2	2
	24	2									1	
	25	2								2		
	26	2								2		
	27		2									
35	28					2	1			1		
	29								2			
	30					1	2					
	31		1				2					1
	32	2					1					
40	33				1							1
	34	1	2									
	35	2	2							2		
	36				2							
	37	2			1							
45	38	1										
	39		2									
	40		1									
	41		1									
	42	2							1			
50	43	1	2		1							
	44											2
	45	1	2									
	46		1									
	47		2									
55	48		1									
	49	2	1									
	50	2	2									

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Bei- spiel	Pvp	Pv.per	Pva	Bcp	Ln	Eg	Pl	Po	As	Ph	Fcs
5	51	2										
	52	2	1		1							
10	53	2								1		
	54	1									2	
	55	2										
	56		1									
	57	1			2							
15	58						1					
	59	2	2		2		1					
	60				1							
	61	2	2							1		
	62	2	2	2	2		1					
20	63	2	1		2							1
	64	2	2		1							
	65	2	2									
	66	2	2				1					
	67			1								
25	68	2	2							2		
	69	1										1
	70				1			1	2			
	71	2										
	72				1							
30	73									2		
	74				2							
	75										1	
	76										1	
	77									1		
35	78										2	
	79	2	1									
	80						1					
	81	2								2		1
	82									1		
40	83	1		1				2	2		1	
	84	2			2			1		2	2	
	85	1						1			2	2
	86	2			2			1			2	2
	87	2								2	2	
45	88	1										

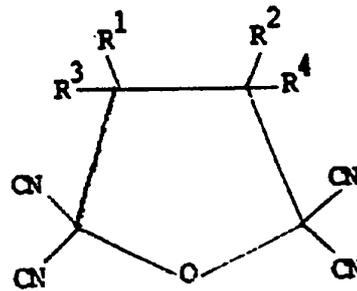
50

PATENTANSPRÜCHE

55

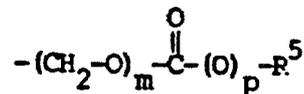
1. Fungizide Zusammensetzung, umfassend einen wirksamen Bestandteil und wenigstens zwei Träger, von denen wenigstens einer ein oberflächenaktives Mittel ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktiven Bestandteil eine

Verbindung der allgemeinen Formel I



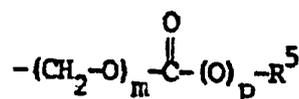
(I)

in welcher Formel jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe; oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Bicycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder durch eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe ersetzt ist; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



bedeutet, worin m den Wert 0 hat und p für 0 oder 1 steht oder m den Wert 1 hat und p für 0 steht und R^5 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe darstellt; oder R^1 und R^2 zusammen mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Bicycloalkylen-, Tricycloalkylen-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkenyl- oder Tricycloalkenylengruppe mit bis zu 18 Ringatomen, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder durch eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe substituiert ist; oder eine gegebenenfalls substituierte Dihydronaphtylen-, Tetrahydronaphtylen-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthylengruppe bedeuten; jeder der Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe oder zusammen eine einfache chemische Bindung darstellen; oder R^1 und R^3 zusammen mit dem dazwischenliegenden Kohlenstoffatom eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Bicycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen bedeuten, worin wenigstens eine Methylengruppe gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom oder eine Sulfon- oder Sulfoxidgruppe ersetzt ist; mit der Maßgabe, daß dann, wenn R^3 und R^4 nicht zusammen eine einfache chemische Bindung darstellen, wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 ein Wasserstoffatom ist, enthält.

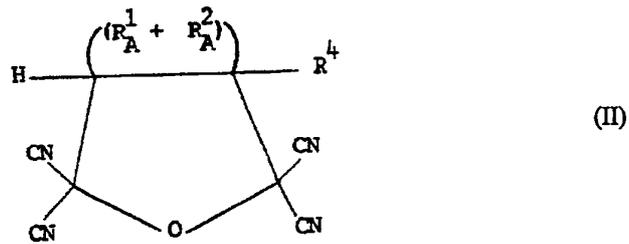
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte C(1-16)Alkyl-, C(2-8)Alkenyl- oder -Alkynyl-, Phenyl, Naphtyl- oder Benzylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylgruppe mit bis zu 12 Ringatomen bedeutet, von denen eines ein Sauerstoffatom sein kann; oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



bedeutet, worin R^5 eine gegebenenfalls substituierte C(1-6)alkylgruppe, Phenylgruppe oder Benzylgruppe darstellt; oder R^1 und R^2 gemeinsam mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkylen-, Cycloalkenyl-, Bicycloalkylen-, Bicycloalkenyl-, Tricycloalkylen- oder Tricycloalkenylengruppe mit bis zu 14 Ringatomen ausbilden, von denen wenigstens eines ein unter Sauerstoff und Schwefel ausgewähltes Heteroatom sein kann; oder eine gegebenenfalls substituierte Dihydronaphtylen-, Tetrahydronaphtylen-, Dihydrophenanthrylen- oder Dihydroacenaphthylengruppe bilden; und jeder der Reste R^3 und R^4 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine C(1-6)alkylgruppe steht oder gemeinsam eine einfache chemische Bindung darstellen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I jeder der Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C(1-4)alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine C(1-4)alkoxycarbonylgruppe bedeutet; oder R^1 und R^2 gemeinsam mit den benachbarten Kohlenstoffatomen eine Cycloalkylen- oder Bicycloalkylengruppe mit bis zu 12 Ringatomen, eine Cycloalkenylengruppe mit bis zu 8 Ringatomen oder eine 9,10-Dihydro-9,10-phenanthrylen- oder 1,2-Dihydro-1,2-acenaphthenylengruppe bilden; und R^3 und R^4 zusammen eine einfache chemische Bindung darstellen oder ein Rest ein Wasserstoffatom und der andere Rest ein Wasserstoffatom oder eine C(1-4)alkylgruppe bedeuten.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I die Verbindung die allgemeine Formel II



aufweist, worin $(R^1_A + R^2_A)$ gemeinsam mit den dazwischenliegenden Kohlenstoffatomen eine 9,10-Dihydro-9,10-phenanthrylen- oder 1,2-Dihydro-1,2-acenaphthenylengruppe oder eine gegebenenfalls durch 1 bis 4 Halogenatome oder C(1-4)Alkyl- oder -Halogenalkylgruppen substituierte Cyclohexadienylgruppe darstellt; und R^4 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet.

5. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Wirkstoffe zur Bekämpfung von Fungi.