

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



03 105590 00

PETITORIO

REGISTRO DE PATENTES
NÚMERO DE REGISTRO: 2002-12-01 1736036
FECHA: 17 de Mayo de 2002
LUGAR: BOGOTÁ, COLOMBIA
DEPENDENCIA: SECRETARÍA DE ECONOMÍA

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de Alemania.

Dirección: 67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania
Domicilio: Ludwigshafen,
República Federal de Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C.
C.E.

☐
☐

NIT
Otro
Cual

☐
☐

Número

3

**REPRESENTANT
E
O APODERADO**

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 217 82 11
E-mail: clientes@camyp.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.
C.E.

☒
☐

NIT
Otro
Cual

☐
☐

Número 438,019 T.P. 31,929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **RHEINHEIMER, Joachim**
Merziger Str. 24,
D-67063 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania
3. **ROSE, Ingo**
C 2, 19, 68159 Mannheim,
República Federal de Alemania
5. **SCHÄFER, Peter**
Römerstr. 1,
D-67308 Ottersheim,
República Federal de Alemania
7. **AMMERMANN, Eberhard**
Von-Gagem-Strasse 2,
D-64646 Heppenheim,
República Federal de Alemania
9. **STRATHMANN, Siegfried**
Donnersbergstr. 9,
D-67117 Limburgerhof,
República Federal de Alemania

2. **GYPSE, Andreas**
B 4,4, D-68159 Mannheim,
República Federal de Alemania
4. **GROTE, Thomas**
Im Hoehnhausen 16,
D-67157 Wachenheim,
República Federal de Alemania
6. **SCHIEWECK, Frank**
Lindenweg 4,
D-67258 Hessheim,
República Federal de Alemania
8. **SPEAKMAN, John-Bryan**
In den Hahndornen 7,
D-67273 Bobenheim,
República Federal de Alemania
10. **LORENZ, Gisela**
Erlenweg 13,
D-67434 Hambach,
República Federal de Alemania

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/05499
Publicación Internacional No. WO 02/094797

Fecha: 17 de Mayo de 2002
Fecha: 28 de Noviembre de 2002

6

Título (54)COMPUESTOS DE OXACIN(TI)ONA UTILIZADOS COMO FUNGICIDAS

7

Clasificación Internacional (51) C07D 265/24

bien importantes translocados sistemáticamente y son de importante actividad siguiendo la aplicación en el suelo y en particular siguiendo la aplicación foliar.

Ellas son especialmente importantes para controlar un gran número de hongos o una variedad de cultivos de plantas tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, pasto, bananas, algodón, soja, café, caña de azúcar, vid, especie de frutas, ornamentales y vegetales tales como pepinos, habichuelas, tomates, papas y cucurbitáceas, y sobre las semillas de estas plantas.

Específicamente ellas son adecuadas para controlar las siguientes enfermedades de plantas:

Las especies *Alternaria* en vegetales y frutas,
Botrytis cinerea (moho gris) en fresas, vegetales, ornamentales y vid,
Cercospora arachidicola en cacahuete,
Erysiphe cichoracearum y *sphaeroteca fuliginea* en cucurbitáceas,
Erysiphe graminis (mildew polvoroso) en cereales,
Especies *fusarium* y *verticillium* en varias plantas,
Especies *helminthosporium* en cereales,

~~168~~
163

Especies mycosphaerella en bananas y cacahuetes,
Phytophthora Infestans en papas y tomates,
Plasmopara viticola en vid,
Podosphaera leucotricha en manzanas,
Pseudocercospora herpotrichoides en trigo y cebada,
Especies Pseudoperonospora en lúpulo y pepino,
Especie Puccinia en cereales,
Pyricularia oryzae en arroz,
Especies Rhizoctonia en algodón, arroz y pasto,
Especies Septoria en in trigo,
Uncinula necator en vid,
Especies Ustilago en cereales y caña de azúcar, y
Especies Venturia (costra) en manzanas y peras.

Los compuestos I son adecuados para controlar hongos dañinos tales como Paecilomyces variotii en la protección de materiales (por ejemplo madera, papel, dispersiones de pintura, fibras o tejido) y en la protección de productos almacenados.

Los compuestos I son aplicados mediante el tratamiento del hongo, o de las planta, semillas, materiales a ser protegido contra infección de hongos, con una cantidad fungicidamente activa de los

164
169

ingredientes activos. La aplicación puede ser efectuada tanto antes como después de la infección de los materiales, plantas o semillas por el hongo.

En general las composiciones fungicidas comprenden entre 0,1 a 95, preferiblemente 0,5 a 90, % por peso de ingrediente activo.

Cuando se usa en protección de plantas, las proporciones de aplicación están entre 0,01 a 2,0 kg de ingrediente activo por ha, dependiendo de la naturaleza del efecto deseado.

En el tratamiento de semillas, cantidades de ingrediente activo de 0,01 a 0,1 g, preferiblemente 0,01 a 0,05 g, generalmente se requieren por kilogramo de semilla.

Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados la proporción de aplicaciones de ingrediente activo depende de la naturaleza del campo de aplicación y del efecto deseado. La proporción de aplicación convencionalmente utilizada en la protección de materiales son, por ejemplo, entre 0,001 g a 2 kg,

170

preferiblemente 0,005 g a 1 kg, de ingrediente activo por metro cubico de material tratado.

Los compuestos I pueden ser convertidos en las fórmulaciones acostumbradas, es decir soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso depende del propósito partículas; en cualquier caso, se debe garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto de acuerdo con la invención.

Las fórmulaciones son preparadas en la forma conocida, es decir extendiendo el ingrediente activo con solvente y/o portadores, usando emulsificadores y dispersantes si se desea, también es posible usar otros solventes orgánicos como solventes auxiliares si se usa agua como diluyente. Auxiliares que son adecuado son esencialmente: solventes tales como aromáticos (por ejemplo xileno) aromáticos clorinados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral) alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona), aminas (por ejemplo etanolamina, dimetilformamida) y agua; portadores tales como minerales naturales del suelo (por ejemplo caolines, arcillas, talco, tiza) y minerales sintéticos del suelo

171

(por ejemplo sílica altamente dispersa, silicatos); emulsificadores tales como emulsificadores no iónicos y aniónicos (por ejemplo éteres de alcohol graso de polioxietileno, alquilsulfonatos y arilsulfonatos) y dispersantes tales como licores sobrantes de lig-nin-sulfito y metilcelulosa.

Sustancias activas de superficie adecuada son metales álcali, metales de tierras alcalinas y sales de amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonato, alquilo sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol grasos y ácidos grasos y sus metales álcali y sales de metales de tierras alcalinas, sales de éter de glicol alcohol grasos sulfatados, condensados de derivados de naftaleno y naftalenosulfonatados con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol o formaldehído, éter de octilfenil polioxietileno, isoocetilfenol etoxilado, octilfenol, nonifenol, éteres de poliglicol alquilfenol, éteres de poliglicol tributilfenil, alcoholes de polieter alquilarilo alcohol isotridecilo, condensados de óxido etileno/alcohol graso, aceite de castor etoxilado éteres de alquilo polioxietileno, poliexipropileno etoxilado,

172

acetal éter de poliglicol lauril alcohol, ésteres de sorbitol, licor sobrante de lignin-sulfito y metilcelulosa.

Materiales que son adecuados para la preparación de soluciones rociables directamente, emulsiones, pastas o dispersiones de aceite son fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición, tales como queroseno o aceites diesel, adicional mente aceite de brea de carbón y aceites de origen animal o vegetal, alifático, hidrocarburos cíclicos y aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilatados o sus derivados, metano, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetrahidroclozuros de carbón, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isoforeno, solventes altamente polares, por ejemplo dimetilformamida, sulfóxido dimetil, N-metilpirrolidona y agua.

Polvos, materiales para dispersión y polvos pueden ser preparados al mezclar o moler concomitantemente las sustancias activas con un portador sólido.

Gránulos, por ejemplo gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, pueden ser preparados agregando los ingredientes activos a portadores sólidos. Ejemplos de portadores sólidos son tierras minerales, tales como sílicas, sílica gel, silicatos, talco, caolín, paligorsquita, caliza, cal viva, tiza, arcilla terrosa, loes, arcilla, dolomita, tierras diatomáceas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos del suelo, fertilizantes, por ejemplo sulfato de amonio, nitrato de amonio, úreas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa y otros portadores sólidos.

En general, las formulaciones comprenden entre 0,01 a 95% por peso preferiblemente entre 0,1 a 90% por peso, de ingrediente activo. Los ingredientes activos se emplean en una dureza entre 90 a 100%, preferiblemente 95 a 100% (de acuerdo al espectro de RMN).

Ejemplos de formulaciones son:

174

- I. 5 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan íntimamente con 95 partes por peso de caolín finamente dividido. Esto da un polvo que comprende el 5% por peso de ingrediente activo.
- II. 30 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan íntimamente con una mezcla de 92 partes por pesos de sílica gel pulverizada y 8 partes por peso de aceite de parafina que han sido rociadas sobre la superficie de esta sílica gel. Esto da una formulación de ingrediente activo con buenas propiedades de adhesión (comprende 23% por peso de ingrediente activo).
- III. 10 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 90 partes por peso de xileno, 6 partes por peso de el aducto de 8 a 10 moles de óxido de etileno y 1 mol de ácido oleico N-monoetanolamida, 2 partes por peso de dodecílbenzenosulfonato de calcio y 2 partes por peso del aducto de 40 mol de óxido de etileno y 1 mol de aceite de castor (comprende 9% por peso de ingrediente activo).

125
175

- IV. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 60 partes por peso de ciclohexanona, 30 partes por peso de isobutanol, 5 partes por peso del aducto de 7 moles de oxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 5 partes por peso del aducto de 40 mol de oxido de etileno y un mol de aceite de castor (comprende 16% por peso de ingrediente activo).
- V. 80 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención son mezcla a fondo con 3 partes por peso de diisobutilnaftaleno- α -sulfonato de sodio, 10 partes por peso de sal de sodio de ácido lignosulfónico de un licor sobrante de sulfito y 7 partes por peso de sílica gel pulverizada, y la mezcla se depositó en un molino de martillo (comprendo 80% por peso de ingrediente activo).
- VI. 90 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezcla con 10 partes por peso de N-metil-alfa-pirrolidona, que da una solución que es adecuada para uso en la forma de micro gotas (comprende 90% por peso de ingrediente activo).

~~176~~
176

VII. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en una mezcla compuesta de 40 partes por peso de ciclohexanona, 30 partes por peso de isobutanol, 20 partes por peso del aducto de 7 moles de oxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 10 partes por peso del aducto de 40 mol de oxido de etileno y 1 mol de aceite de castor. Verter la solución en 100.000 partes por peso de agua y finalmente distribuirla en ellas da una dispersión acuosa que comprende 0,02% por peso de ingrediente activo.

VIII. 20 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se mezclan a fondo con 3 partes por peso de diisobutilnaftaleno-alfa-sulfonato de sodio, 17 partes por peso de sal de sodio de ácido lignosulfónico de un licor sobrante de sulfito y 60 partes por peso de sílica gel pulverizada, y la mezcla se deposita en un molino de martillo. Finalmente se distribuye la mezcla en 20.000 partes por peso de agua da una mezcla rociables que comprende 0,1% por peso de ingrediente activo.

177

IX. 10 partes por peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en 63 partes por peso de ciclohexanona, 27 partes por peso de dispersante (por ejemplo una mezcla de 50 partes por peso de el aducto de 7 mol de óxido de etileno y 1 mol de isooctilfenol y 50 partes por peso de el aducto de 40 mol de óxido de etileno y mol de aceite de castor). La solución depositada se diluye posteriormente mediante distribución en agua a la concentración deseada, por ejemplo a una concentración en el rango de entre 1 a 100 ppm.

Los compuestos activos pueden ser usados tal como, en la forma de su formulación o las formas de uso preparadas a partir de esta, es decir en la forma de soluciones rociables directamente, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, polvo, materiales de diseminación, o gránulos, por medio de rociado atomización, espolvoreado, dispersado o vertido. El uso de las formas depende completamente de los propósitos deseados; en cualquier caso, esto es deseado para garantizar la distribución más fina posible del ingrediente activo de acuerdo con la invención.

Af
178

El uso de formas acuosas pueden ser preparados a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos rociables, dispersiones de aceite) mediante adición de agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite, las sustancias o disueltas en aceite o solvente, pueden ser homogeneizadas en agua por medio de humectación, ligadores, dispersante o emulsificadores. Sin embargo, es posible preparar concentrados compuestos de sustancias activas, humectantes, ligadoras, dispersante o emulsificadores y, si es apropiado solventes o aceites, y tales concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones del ingrediente activo en los productos listos para usar pueden ser variados dentro de rangos sustanciales. En general, ellos están entre 0,0001 a 10%. Frecuentemente, satisface aún las proporciones de aplicación bajas de los compuestos I en las preparaciones listas para usar, por ejemplo de 2 a 200 ppm. Las preparaciones listas para usar con concentraciones de ingrediente activo en el rango de entre 0,01 a 1% son preferidas de igual manera.



También, los ingredientes activos pueden ser usados muy exitosamente en procesos de volumen ultra bajo (ULV), es posible aplicar formulaciones que comprendan más del 95% por peso de ingrediente activo, o aun el ingrediente activo sin aditivos.

Varios tipos de aceites, herbicidas fungicidas, otros pesticidas, o bactericidas pueden ser agregados a los ingredientes activos, si es apropiado también solo inmediatamente antes de usar (tanque de mezclas). Estos agentes pueden ser mezclados con los agentes de acuerdo con la invención en una proporción de peso de 1:10 a 10:1.

En la forma de uso como fungicidas, las composiciones de acuerdo a la invención también pueden estar presentes juntas conjuntos con otros ingredientes activos, por ejemplo con herbicidas, insecticidas, reguladores de crecimiento, fungicidas o también con fertilizantes. Mezclar los compuestos I o las composiciones que las comprenden en la forma de uso como fungicidas con otros fungicidas frecuentemente resulta en un fungicida de amplio espectro de acción.

180
180

La siguiente lista de fungicidas, junto con los cuales los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser usados, desea ilustrar las posibles combinaciones, pero no imponer ninguna limitante:

- Azufre, ditiocarbamatos y sus derivados, tales como
 hierro (III) dimetilditiocarbamato,
 dimetilditiocarbamato de zinc,
 etilenobisditiocarbamato de zinc,
 etilenobisditiocarbamato de manganeso,
 etilenodiaminobisditiocarbamato de zinc manganeso,
 disulfuro de tretametiltiuram, complejo de amonio de
 zinc (N,N-etilenobisditiocarbamato), complejo de
 amonio de zinc (N,N'-propilenobisditiocarbomato),
 (N,N'-propilenobisditiocarbamato) de zinc, N,N'-
 polipropilenobis(tiocarbamoil) disulfuro;
- Derivados nitro, tales como crotonato de dinitro(1-
 metilheptil)fenil, 2-sec-butil-4, 6-dinitrofenil
 3,3-dimetilacrilato, carbonato de 2-sec-butil-4,6-
 dinitrofenilisopropil, 5-nitro-isoftalato de
 diispropilo;

101

- Sustancias heterocíclicas, tales como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilano)-s-triazina, eftalimidofosfonotioato de 0,0-dietilo, 5-amino-1-[bis(dimetilamino)fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,2-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditio[4,5-b]quinoxalina, 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbamato de metilo, 2-metoxycarbonilaminobenzimidazol, 2-(2-furil)benzimidazol, 2-(4-tiazolil)benzimidazol, N-(1,1,2,2-tetracloroetil)tiotetrahidroftalamida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida, N-triclorometiltiotetrahidroftalimida;
- N-diclorofluorometiltio-N', N'-dimetil-N-fenilsulfo-diamida, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazol, 2-tiocianatometiltiobenzotiazol, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxi-benceno, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, piridino-2-tiol 1-oxido, 8-hidroxiquinolina o su sal de cobre, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiino, 2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiino 4,4-dioxido, 2-metil-5,6-dihidro-4h-piran-3-carboxanilida, 2-metil-

182
182

furan-3-carboxanilida, 2,5-dimetilfuran-3-carboxanilida, 2,4,5-trimetilfuran-3-carboxanilida, N-ciclohexil-2,5-dimetilfuran-3-carboxamida, N-ciclohexil-N-metoxi-2,5-dimetilfuran-3-carboxamida, 2-metilbenzanilida, 2-yodobenzanilida, N-formil-N-morfolino-2,2,2-tricloroetil acetal, piperazina-1,4-diilbis-1-(2,2,2-tricloroetil)formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1-formilamino-2,2,2-tiocloroetano, 2,6-dimetil-N-tridecilmorfolino o sus sales, 2,6-dimetil-N-ciclododecilmorfolino o sus sales, N-[3-(p-tert-butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetilmorfolino, N-[3-(p-tert-butilfenil)-2-metilpropil]-piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-N-propil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N-(2,4,6-triclorofenoxietil)-N'-imidazolil-urea, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorofenil)-oxiran-2-ilmetil]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-clorofenil)- α -(4-clorofenil)-5-

pirimidinometanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-
 6-metilpiridina, bis(p-clorofenil)-3-
 piridinometanol, 1,2-bis(3-etoxicarbonil-2-
 tioureido)benceno, 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-
 tioureido)benceno;

- Estrobilurinas tales como metil E-metoxiimino-[α -(o-
 toliloxi)-o-tolil]acetato, metil E-2-[2-[6-(2-
 cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil)-3-
 metoxiacrilato, N-metil-E-metoxiimino-[α -(2-
 fenoxifenil)]acetamida, N-metil-E-metoxiimino-[α -
 (2,5-dimetilfenoxi)-o-tolil]acetamida, metil E-2-(2-
 [(2-trifluorometilpiridil-6-)oximetil]fenil)-3-
 metoxiacrilato, metil (E,E)-metoxiimino-(2-[1-(3-
 tri-
 fluorometilfenil)etilidenoaminoximetil]fenil)acetat
 o, metil N-(2-[[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-
 il]oximetil]-fenil)-N-metoxicarbamato;

- Anilinopirimidinas tales como N-(4,6-
 dimetilpirimidin-2-il)anilina, N-[4-metil-6-(1-
 propinil)pirimidin-2-il]-anilina, N-[4-metil-6-
 ciclopropilpirimidin-2-il]anilina;

~~184~~
184

- Fenilpirroles tales como 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il) pirrol-3-carbonitrilo;
- Cinnamamidas tales como 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acrilolmorfolino;
- Y una variedad de fungicidas tales como acetato de dodecilguanidina, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxietyl]glutaramida, hexaclorobenceno, metil N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2-furoil)-DL-alaninara, DL-N-(2,6-dimetilfenil)metil éster -N-(2'-metoxiacetil)-alanina, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-amino-butirrolactona, metil éster DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)-alanina, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-[3,5-diclorofenil(5-metil-5-metoximetil)-1,3-oxazolidina-2,4-diona, 3-(-3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamoilhidantoin, N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonil)-2-metoximino]acetamida, 1-[2-(2,4-dicloro-fenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol, alcohol

185

2,4-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazolil-1-metil)benzhidril, N-(3-cloro-2-,6-dinitro-4-trifluorometilfenil)-5-trifluorometil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis(4-fluorofenil)metilsilil)metil)-1H-1,2,4-tiazol.

Los ejemplos adelante sirven para ilustrar la invención y no serán entendidos como limitantes de esta.

Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1: O-metil (6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima (compuesto I-A1.2)

1.1 Metil 2-cianato-5-clorobenzoato

A -20 °C, 20,0 g (0,198 moles) de trietilamina se agregaron con agitación a 21,0 g (0,198 moles) de bromuro de cianógeno en 200 ml de acetona. Después de 5 minutos, 36,9 g (0,198 moles) de metil 5-cloro-2-hidroxibenzoato se agregaron, y la mezcla fue agitada a -20 °C durante 30 minutos. La mezcla fue

186
186

filtrada, el filtro fue lavado con 200 ml de acetona y las bases orgánicas fueron concentradas bajo presión reducida. Esto dio 34,4 g del compuesto del título como un sólido amarillo que además fue reaccionado directamente.

1.2 6-cloro-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima

34,4 g (0,163 moles) de metil 2-cianato-5-clorobenzoato en 400 ml de metanol y 11,3 g (0,163 moles) de hidrocioruro de hidroxilamina fueron agitadas a temperatura ambiente durante 1 hora. El solvente fue luego removido bajo presión reducida y el residuo fue lavado con dietileter. Una solución de 20,5 g de bicarbonato de sodio en 400 ml de agua fue agregada y el producto crudo fue luego agitado durante 16 h, filtrado, agitado con 500 ml de agua durante otras 16 h, filtrado y secado esto dio 12,3 g de 6-cloro-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima.

188
188

1.4 O-metil (6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz [e]
oxazin-4(3H)-ona)-2-oxima

Una solución de 500 mg (2,0 mmoles) de 6-cloro-3-propil-4H-1,3-benz [e] oxazin-4(3H)-ona-2-oxima en 20 ml de dimetilformamida fue agregado inmediatamente, a temperatura ambiente, con agitación, a 80 mg (2,1 mmoles) de hidruro de sodio (60%) en 10 ml de dimetilformamida. 430 mg (3,0 mmoles) de yoduro de metilo fueron luego agregados, y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla resultante fue vertida en 50 ml de una solución de dihidrogenfosfato de sodio acuoso (10% de fuerza) y extraída 4 veces en cada caso con 50 ml de metil terc-butil éter. Los extractos combinados fueron lavados con 30 ml de una solución de cloruro de sodio saturada, secado sobre sulfato de sodio y concentrado bajo presión reducida. Esto dio el compuesto del título como un producto crudo que, por purificación, fue lavado sucesivamente con dietil éter y n-hexano. Esto dio 230 mg del compuesto del título de punto de fusión 158 °C.

192
192

					(t) ; 7,04 (d) ; 7,85 (d) ; 8,32 (s).
1- Al.129	n-propilo	n-propilo	0	--	52°C
1- Al.130	n-propilo	n-propilo	1	6- metilo	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) d= 0,93 (t) ; 1, 03 (t) ; 1,68 (m) ; 2,40 (s) ; 3,75 (t) ; 4,02 (t) ; 7,35 (d) ; 7,55 (d) ; 7,70 (s)
1- Al.131	metilo	n-propilo	1	6- metilo	50°C
1- Al.132	n-propilo	metilo	1	6- metilo	125°C
1- Al.133	n-propilo	metilo	1	6- metoxi	107°C
1- Al.134	ciclopro- pilometilo	2-propilo	1	6-yodo	88°C
1- Al.135	ciclopro- pilometilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	142°C
1- Al.136	n-butilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	121°C
1- Al.137	n-propilo	ciclopro- pilometilo	1	6-yodo	155°C
1- Al.138	n-butilo	2-propilo	1	6-yodo	89°C
1- Al.139	n-propilo	2-propilo	1	6-yodo	90°C

193
193

Ejemplos de uso:

Ejemplos de la actividad contra hongos dañinos

La actividad fungicida de los compuestos de la fórmula I fueron demostrados mediante los siguientes experimentos:

Los compuestos activos fueron usados como preparaciones acuosas de compuestos activos que contenían el compuesto activo en una concentración de 250 ppm, 63 ppm, 16 ppm y 4 ppm, respectivamente. La preparación acuosa del compuesto activo fue preparado diluyendo una solución de 10% en peso del compuesto activo, 63% en peso de ciclohexanona y 27% en peso de emulsificador (20 partes por peso de Nekanil® LN (Lutensol® AP6, agente humectante que tiene acción de dispersión y emulsificación basado en alquilfenoles etoxilados) y 10 partes en peso de Wettol® EM (emulsificador no iónico basado en aceite de castor etoxilado)) con agua en la cantidad requerida para la concentración deseada.

194

Ejemplo de uso 1 - actividad protectora contra mildew en pepinos

Hojas de plántulas de pepino del cultivo "Chinesische Schlange" que han crecido en materas fueron, en la etapa de cotiledón, rociadas a un punto con una preparación acuosa de compuesto activo. 20 horas después de la cubierta de rociado se ha secado las plantas fueron inoculadas con una suspensión de esporas de mildew del pepino (*Spharoteca Fuliginea*). Las plantas fueron luego cultivadas en un invernadero a 20-24 °C y 60-80% de humedad atmosférica relativa durante 7 días. La extensión del desarrollo del mildew fue luego determinada visualmente en un % de infección del área de cotiledón.

En este ensayo, aún las plantas que han sido tratadas solo con 4 ppm del compuesto activo del ejemplo 1 (compuesto I-A1.2 de la tabla 1) no mostraron infección, mientras que las plantas no tratadas fueron infectadas 90%. Índices de aplicación superior dieron el mismo resultado como 4 ppm. Por otra parte, el uso de otros compuestos de la tabla 4 dio el resultado mostrado en la tabla 5 adelante.

195

Tabla 5

Compuesto Activo	Porcentaje de infección de hojas en la concentración prescrita del compuesto activo en el trabajo del compuesto activo acuoso		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
Compuesto I-A1. 2	0	0	0
compuesto I-A1. 4	0	0	0
compuesto I-A1. 8	0	0	0
compuesto I-A1. 12	0	0	0
compuesto I-A1. 20	0	0	0
compuesto I-A1. 24	0	0	0
compuesto I-A1. 28	0	0	0
compuesto I-A1. 68	0	0	0
compuesto I-A1. 72	0	0	0
compuesto I-A1. 76	0	0	0
compuesto I-AI.132	0	10	10
compuesto I-	0	5	10

~~196~~
196

Al. 133			
compuesto I- Al. 134	0	0	0
compuesto I- Al. 135	0	0	3
compuesto I- Al. 136	0	0	
compuesto I- Al. 137	0	0	
compuesto I- Al. 138	0	0	
compuesto I- Al. 139	0	0	
No tratado	90		

Ejemplo de uso 2 - actividad protectora contra mildew de trigo causado por *Erysiphe* (syn. *Blumeria*) *graminis forma tritici specialis*

El primer desarrollo completo de las hojas de plántulas de trigo de la variedad "Kanzler" que han crecido en materias fueron rociadas hasta un punto con una preparación acuosa de compuesto activo preparado de una solución que contiene 10% de compuesto activo, 85% de ciclohexanona y 5% de emulsificador. 24 horas después de que la cubierta rociada se ha secado sobre las plantas

197
197

estas fueron inoculadas con una suspensión de espóra acuosa de mildew de trigo (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *tritici specialis*). Las plantas fueron luego cultivadas en un invernadero a 20-24 °C y 60-90 % de humedad atmosférica relativa. Después de 7 días del desarrollo de la extensión del mildew fue determinada visualmente en un porcentaje de infección de las hojas los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6:

Compuesto Activo	Porcentaje de infección de hojas en la concentración prescrita del compuesto activo en el trabajo del compuesto activo acuoso		
	250 ppm	63 ppm	16 ppm
Compuesto I-A1. 2	0	0	0
compuesto I-A1. 4	0	0	0
compuesto I-A1. 8	0	0	0
compuesto I-A1. 12	0	0	0
compuesto I-A1. 20	0	0	0
compuesto I-	0	0	0

198
198

Al. 24			
compuesto I- Al. 28	0	0	0
compuesto I- Al. 68	0	0	0
compuesto I- Al. 72	0	0	0
compuesto I- Al. 76	0	0	0
compuesto I- Al. 132	0	0	0
compuesto I- Al. 133	0	0	20
compuesto I- Al. 134	0	0	0
compuesto I- Al. 135	0	0	5
compuesto I- Al. 136	0	0	
compuesto I- Al. 137	0	0	
compuesto I- Al. 138	0	0	
compuesto I- Al. 139	0	0	
No tratado	85		

R^1 es hidrógeno, es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , los cuales son en cada caso sustituidos o no sustituidos mediante $O-R^4$, $C(O)O-R^5$, NR^6R^7 , $C(O)NR^6R^7$, $S-R^8$, cicloalquilo C_3-C_8 , fenilo o mediante heterociclilo saturado o no saturado con 5 o 6 miembros que tienen 1 a 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N; O y S; en donde fenilo y heterociclilo pueden ser mono-di- o trisustituidos, mediante haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 o haloalquinilo C_2-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

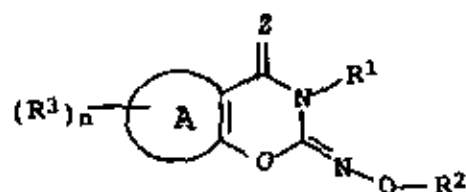
R^3 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6 ;

y en cual

R^4 , R^5 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 o haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxicarbonilo C_1-C_4 -

196
200REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de oxazin(eti)ona de la fórmula I



En los cuales las variables Z, R¹, R², R³ y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre,

A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono;

n es un número de 0 a 4;

20/201

alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o C_1-C_4 -alcoxicarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 , R^7 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 , haloalquino C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonil C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxicarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 y R^7 juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos también pueden formar un N-heterociclo saturado con 5, 6 o 7 miembros los cuales pueden contener un heteroátomo adicional seleccionado del grupo que consiste de O, N y S y/o que puede ser sustituido mediante 1 a 4 grupos alquilo C_1-C_6 ;

R^8 , representa alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 , haloalquino C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonilo C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxicarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

03-105590

Y las sales útiles agricolamente de los compuestos I de oxazín(eti)ona.

2. Un compuesto como se reivindicó en la reivindicación 1 en donde A es un anillo de benceno, tiofeno o piridina fusionado.
3. Un compuesto como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2 donde R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 .
4. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde n es 1, 2, 3 o 4.
5. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , o halógeno.
6. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde A es un

anillo de benceno fusionado y las variables Z, R^1 , R^2 , R^3 y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre;

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es ciano, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o halógeno;

n es 1 o 2.

7. Un compuesto como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde A es un anillo tiofeno fusionado y las variables Z, R^1 , R^2 , R^3 y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre;

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenoilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenoilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 o cicloalquilo- C_3-C_8 -alquilo- C_1-C_4 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 o halógeno;

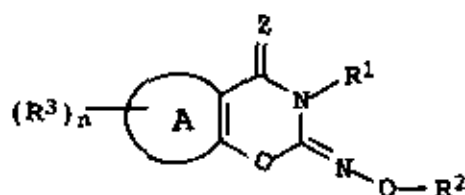
n es 1 o 2.

8. El uso de compuestos de la fórmula I y sus sales útiles agrícolamente como se reivindicó en la reivindicación 1 para controlar hongos fitopatogénicos.

9. Una composición, que comprende una cantidad efectiva fungicidamente de al menos un compuesto de la fórmula I y/o en al menos una sal útil agrícolamente de I como se reivindicó en la reivindicación 1 y en al menos un portador.

RESUMEN

Compuestos de oxazin(eti)ona de la fórmula I



En los cuales las variables Z, R¹, R², R³ y n son como se definió en la reivindicación 1 y A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono y las sales útiles agrícolaemente de los compuestos I de oxazin(eti)ona son descritos.

Por otra parte, la invención describe el uso de compuestos I y sus sales para controlar hongos fitopatógenicos, tales composiciones comprenden los compuestos I y/o sus sales en una cantidad efectiva

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/42193-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP0205499	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17.05.2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21.05.2001
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D265/24, C07D265/24		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		
1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter. 3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: - I ☒ Grundlage des Bescheids - II ☐ Priorität - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 06.12.2002		Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.07.2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Bediensteter Kollmannsberger, M Tel. +49 89 2399-7364 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-43 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-10 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

210
270

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/05499

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-10
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-10
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-10
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

211
211

Zu Punkt V

V-1. Stand der Technik

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: WO 00 51992 A (MARSHALL ERIC ALLEN ;DU PONT (US); BEREZNAK JAMES FRANCIS (US)) 8. September 2000 (2000-09-08); in der Anmeldung erwähnt
- D2: US-A-3 491 092 (WEDEMEYER KARLFRIED ET AL) 20. Januar 1970 (1970-01-20)
- D3: DE 19 56 043 A (BAYER AG) 13. Mai 1971 (1971-05-13); in der Anmeldung erwähnt
- D4: DE 22 18 301 A (BAYER AG) 25. Oktober 1973 (1973-10-25)

V-2. Neuheit (Art. 33(2) PCT)

D1 offenbart Verbindungen, die an der R^2 entsprechenden Stelle C4-C10-Alkyl (geradkettig oder verzweigt, siehe D1 Seite 25 ff.) tragen (vgl. Definition von R^2 als C4-C10-Alkoxy in D1). Demgegenüber beansprucht die gegenwärtige Anmeldung Verbindungen, in denen R^2 Cyclobutyl ist oder sich in der Länge der Alkylkette (C1-C3) unterscheidet. D2 offenbart Verbindungen für $R^2=H$ (siehe Beispiele 33, 34, 79, 82, 83). D3 beschreibt Verbindungen, bei denen der Iminostickstoff acyliert ist (siehe Anspruch 1). Die Verbindungen in D4 zeigen keine Alkoxygruppe, sondern eine Trifluormethylgruppe am Iminostickstoff.

Art. 33(2) PCT ist daher erfüllt.

V-2. Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

D1 und D2 offenbaren beide Verbindungen mit fungiziden Eigenschaften, genauso wie die vorliegende Anmeldung. Die vorliegend beanspruchten Verbindungen unterscheiden sich nur in der Länge der Alkylkette der Alkoxygruppe am Iminostickstoff (1-3 statt 4-10 in D1). Zudem beschreibt D2 Verbindungen mit freier Hydroxygruppe an dieser Position, die die gleiche Aktivität besitzen, so dass offenbar die Länge dieser Alkylkette für die Aktivität unwesentlich ist. Der Fachmann würde

212
ZH

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/05499

daher im Lichte von D1 und D2 die vorliegend beanspruchten Verbindungen als offensichtliche Alternativen zu den in D1 und D2 bereits offenbarten ansehen.

Der Anmelder konnte allerdings glaubhaft nachweisen, dass im Vergleich zu den in D1 beispielhaft offenbarten N-Alkyliminoverbindungen der Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch ein erfindungsgemässes Sauerstoffatom zu unerwartet verbesserten Ergebnissen führt. Die Aufgabe, Verbindungen mit im Vergleich zum Stand der Technik verbesserten Eigenschaften zu finden, wurde daher auf nicht naheliegende Weise gelöst.

Art. 33(3) PCT ist somit ebenfalls erfüllt.

1 214

INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR
INTERNACIONAL

Expediente Internacional PCT/EP02/05499

I. Base del informe

1. Con respecto a los componentes de la solicitud de registro internacional (las hojas de reemplazo presentadas a la Oficina de Registro previa requisición según Artículo 14, se consideran en el marco de este informe como "presentado originalmente" y no deben serle anexadas por no contener modificaciones (Reglas 70.16 y 70.17)):

Descripción, páginas :

1-43 versión original

Reivindicaciones, No.:

1-10 en la versión original

2. Con respecto al idioma: Todos los componentes antes mencionados estuvieron a disposición de la Autoridad en el idioma en que fue presentada la solicitud de registro internacional o se presentaron en éste, siempre y cuando en este punto no se indique nada diferente.

La Autoridad competente tuvo los componentes en idioma: a disposición o se presentaron en ese idioma; en este caso se trata de

- ☐ el idioma de la traducción que fue presentada para fines de la búsqueda internacional (Recherche) (Regla 23.1 (b)).
- ☐ el idioma de publicación de la solicitud de registro internacional (según Regla 48.3 (b))
- ☐ el idioma de la traducción presentada para fines del examen internacional preliminar (según Regla 55.2 y/o 55.3).

3. Con respecto a la secuencia de nucleótidos y/o aminoácidos dada a conocer en la solicitud de registro internacional, se realizó el examen internacional preliminar con base en el protocolo de secuencia que:

- ☐ está contenido en forma escrita en la solicitud de registro internacional
- ☐ fue presentado en forma legible por computador junto con la solicitud de registro internacional
- ☐ fue presentado posteriormente a la autoridad competente en forma escrita
- ☐ fue presentado posteriormente a la autoridad competente en forma escrita legible por computador

[Handwritten signature]

245
245

[] se presentó la declaración de que el protocolo de secuencia presentado posteriormente por escrito no va más allá del contenido dado a conocer en la solicitud de registro internacional en el momento de la solicitud.

[] Se presentó la declaración de que las informaciones registradas en forma legible por computador corresponden al protocolo de secuencia escrito.

4. Debido a las modificaciones se suprimieron los siguientes documentos:

[] descripción, páginas:

[] reivindicaciones, Nos.:

[] dibujos, hoja:

5. [] Este informe se elaboró sin tener en cuenta (algunas de) las modificaciones, puesto que éstas, debido a las razones señaladas, en opinión de la autoridad competente van más allá del contenido dado a conocer en la versión original presentada (Regla 70.2 (c)).

(En el punto 1 deberá hacerse referencia a las hojas de reemplazo que contienen tales modificaciones; éstas deberán ser anexadas a este informe).

6. Otras observaciones adicionales:

V. Comprobación fundamentada según Artículo 35 (2) con respecto a la novedad, a la actividad inventiva y a la aplicabilidad industrial; documentos y declaraciones para apoyar lo establecido

1. Comprobación

Novedad (N)

Sí: Reivindicaciones 1-10

No: Reivindicaciones

Actividad inventiva (IS)

Sí: Reivindicaciones 1-10

No: Reivindicaciones

Aplicabilidad industrial (IA)

Sí: Reivindicaciones 1-10

No: Reivindicaciones

2. Documentos y declaraciones

ver hoja anexa

Acust

216
216

Zu Punkt V

V-1. Estado de la técnica

Se hace referencia a los siguientes documentos:

- D1: WO 00 51992 A (MARSHALL ERIC ALLEN :DU PONT (US); BEREZNAK JAMES FRANCIS (US)) 8. September 2000 (2000-09-08); mencionado en la solicitud.
D2: US-A-3 491 092 (WEDEMEYER KARLFRIED ET AL) 20. Enero 1970 (1970-01-20)
D3: DE 19 56 043 A (BAYER AG) 13. Mai 1971 (1971-05-13); in der Anmeldung erwähnt
D4: DE 22 18 301 A (BAYER AG) 25. Oktober 1973 (1973-10-25)

V-2. Neuheit (Art. 33(2) PCT)

D1 da a conocer compuestos que llevan C4-C10-Alkyl (de cadena recta o ramificada, véase D1 páginas 25 y siguientes) en el lugar correspondiente a R^2 (comparar definición de R^2 como C4-C10-Alkoxi en D1). Por otro lado la presente solicitud de registro reivindica compuestos en los cuales R^2 es ciclobutilo o se diferencia en la longitud de la cadena alquilo (C1-C3). D2 da a conocer compuestos para $R^2=H$ (véanse ejemplos 33, 34, 79, 82, 83). D3 describe compuestos en los cuales está acilado el iminonitrógeno (véase reivindicación 1). Los compuestos en in D4 no presentan grupos alcoxi, sino un grupo trifluormetilo en el iminonitrógeno.

El Art. 33(2) PCT se cumple por lo tanto .

V-2. Actividad inventiva (Art. 33(3) PCT)

D1 y D2 dan a conocer ambos compuestos con propiedades fungicidas, al igual que la presente solicitud de registro. Los compuestos reivindicados en esta solicitud solamente se diferencia en la longitud de la cadena alquilo del grupo alquilo en el iminonitrógeno (1-3 en lugar de 4-10 en D1). Adicionalmente describe D2 compuestos con grupos hidroxil libres en esta posición, los cuales poseen la misma actividad, de modo que evidentemente la longitud de esta cadena alquilo es irrelevante para la actividad. El experto consideraría, por lo tanto, a la luz de D1 y D2 los compuestos aquí reivindicados como clara alternativa a los ya dados a conocer en D1 y D2.

Sin embargo, el solicitante pudo demostrar de manera fidedigna que en comparación con los compuestos N-alquilimino, dados a conocer como ejemplos en D1, la sustitución de un grupo CH_2 por un átomo de oxígeno según la invención, produce resultados mejorados inesperados. La tarea de encontrar compuestos con propiedades mejoradas en comparación con el estado de la técnica se solucionó de manera no convencional

El Art. 33(3) PCT, por lo tanto, se cumple igualmente.

C 6448

Ante mí para legalizar

218

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

REC'D 05107A 22 0000 1 11 00 011
2000 1 0010000 01 10 0000

姓名: 王 强 性别: 男 年龄: 25 身高: 175 体重: 70 血型: A 学历: 本科 专业: 计算机科学与技术 毕业院校: 清华大学 工作经历: 曾在某互联网公司担任软件开发工程师 3 年 曾在某大型企业担任系统管理员 2 年 曾在某创业公司担任产品经理 1 年 语言能力: 普通话流利 英语六级 日语二级 兴趣爱好: 阅读 运动 旅行 摄影 音乐 特长: 编程 逻辑思维 沟通能力 团队合作 自我评价: 为人正直 做事认真 责任心强 善于学习 勇于挑战 具备良好的团队协作精神和沟通能力 能够承受工作压力 能够在团队中发挥积极作用 希望能够在贵公司找到一个能够充分发挥自己才能的平台 为公司的发展贡献自己的一份力量 联系方式: 电话: 138-1234-5678 邮箱: wangqiang@example.com 地址: 北京市海淀区中关村大街 1 号 100080

REPONENTE	Tipo de	Valor	Quantidade	Un. Med	Valor Total	Un. Med
AVELINHA ABUSADORA	CONDOMINIO	PARCELA POPULAR	001	0010	15.000,00	00.000,00

6034 7 0 11 0 0 7 1 2 8834

7-1984 500,000,000 8-1984 500,000,000	SUMMARY 2,000,000,000	TOTAL 2,000,000,000 2,000,000,000
--	-------------------------------------	---

1 MONS-01-01 SOLIDARITES	2 TRANSFER OF SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	400,000.00

694. 20000215102 41L 5292.

1. PROCESSES :
 2. PROCESSES :

[illegible]

Colo 00361-894017-3

218
219

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación: 611000000 000000000 Folio: 218

Fecha: 2003-12-01 17:55:05

Trámite: 611 001-PATENTE 173 PASO PAJO 413 PRESENTAR

Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	()	()
INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	()	()
INCOMPLETA ()	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	()	()
INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable:

Edwina Navarro
01-18-2003

Fecha:



Folio 220

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
EMILIO FERRERO
Apoderado(a)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:	Radicación No.	03- 105590
	Solicitud Internacional	PCT/EP02/05499
	Fecha inicio fase nacional	21/12/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	1458
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

16 DIC 2003


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202054

26
26

26

of base, based on the compound II or III, is employed. The molar ratio of base (calculated as base equivalents) to compounds II or III is in particular in the range from 1:1 to 1:5. Tertiary amines can also be employed in a relatively large excess, for example as solvent or cosolvent.

The reaction is preferably carried out in an organic solvent. Suitable solvents are all solvents which are usually employed for alkylations and which dissolve the reactants in the reaction to a sufficient degree and are for their part inert. Preference is given to aprotic polar solvents, for example ketones such as acetone or methyl ethyl ketone, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, amides such as dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone and cyclic ureas, furthermore aliphatic and alicyclic ethers such as methyl tert-butyl ether, diisopropyl ether, dimethoxyethane, diglycol dimethyl ether, dioxane and tetrahydrofuran, and also aromatic compounds such as toluene, xylene or chlorobenzene, and mixtures of these solvents.

Depending on the reactivity of the substrates and the alkylating agents, the temperature required for the alkylation can be in the range from -80 to +150°C. The alkylation is preferably carried out at temperatures in the range from -20 to +110°C.

Work-up of the reaction product to give the target compound I can be carried out using the methods customary for this purpose. In general, the reaction mixture is initially worked up by extraction, or the solvent used is removed by customary methods, for example by distillation. It is also possible, after dilution of the reaction mixture with water, to extract the target compound I from the reaction mixture using a volatile organic solvent which for its part is removed again by distillation. It is also possible to precipitate the target compound from the reaction mixture by adding water. This gives a crude product which contains the product of value I. For further purification, it is possible to use the customary methods such as crystallization or chromatography, for example on alumina or silica gels. It is also possible to chromatograph the substances obtainable by the process on optically active adsorbates to obtain pure enantiomers.

After the alkylation, the keto group in I can be converted into the thiocarbonyl function using customary sulfurizing agents "S", giving the oxazinethione compounds I where Z = S.

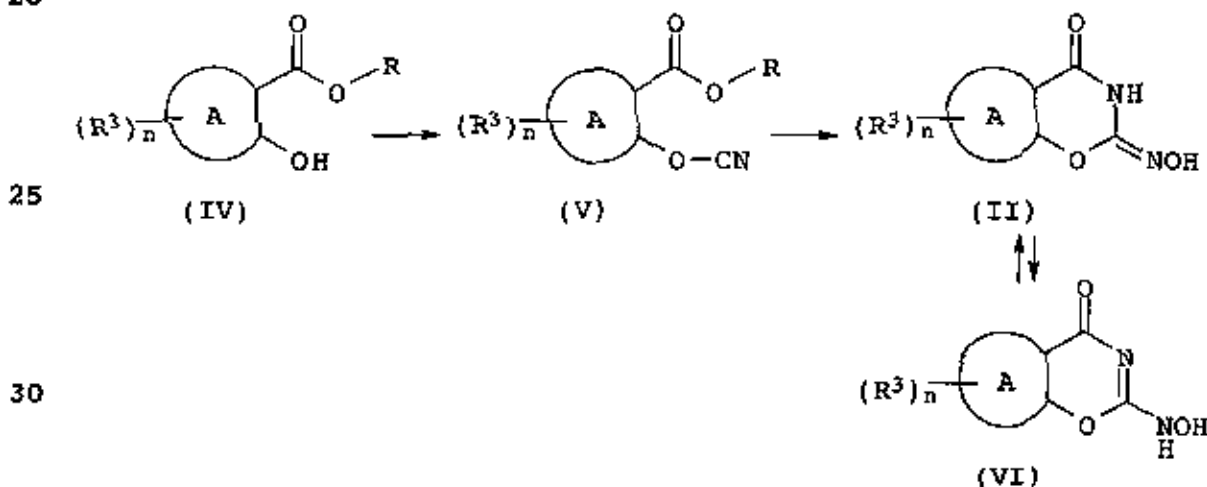
To this end, the compounds I are reacted with a customary sulfurizing agent, for example P_2S_5 or Lawesson's reagent [2,4-bis-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane-2,4-disulfide]. The reaction is preferably carried out in an inert organic solvent, for example one of the ethers or aromatic compounds mentioned above, or mixtures thereof, at temperatures in the range from 0 to 150°C. Corresponding processes are known from US 3,755,582, which is expressly incorporated herein by way of reference.

10

The starting materials II can be prepared analogously to the literature mentioned above, in the manner shown in scheme 2, starting from α - or ortho-hydroxycarboxylic acid esters of the formula IV. The compound II is in a steady state with its tautomer IV, which is of only minor importance for the subsequent alkylation. In the formulae IV and V, R is, for example, a C_1 - C_4 -alkyl group, in particular a methyl group.

Scheme 2:

20



30

In a first step, an α - or ortho-hydroxycarboxylic acid ester of the formula IV is reacted with a cyanating agent such as cyanogen bromide or cyanogen chloride to give the cyanate V. The cyanating agent is generally employed in stoichiometric amounts, i.e. in equimolar amounts, based on IV, where it is possible to deviate from the exact stoichiometry, but these deviations should preferably be not more than 20 mol%. The cyanation is generally carried out at temperatures in the range from -80 to +100°C, preferably in the range from -40 to +60°C. The reaction is preferably carried out in the presence of an auxiliary base, suitable auxiliary bases being the bases mentioned for the alkylation. Preferred bases are the tertiary amines. The base is

45

28
78

preferably employed in equimolar amounts, based on IV, it being possible to deviate from the exact stoichiometry.

The cyanation of IV is generally carried out in an organic solvent. Suitable organic solvents are, in principle, all solvents used in the art in which the reactants are soluble to a sufficient degree during the reaction and which for their part are inert. These include, in particular, aprotic polar solvents, for example ketones, such as acetone or methyl ethyl ketone, nitriles, such as acetonitrile, dimethyl sulfoxide, amides, such as dimethylformamide, dimethylacetamide or N-methylpyrrolidone, cyclic ureas, aliphatic and alicyclic ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl tert-butyl ether, dimethoxyethane, diglycol dimethyl ether, dioxane or tetrahydrofuran, and also aromatic hydrocarbons, such as toluene, xylenes or chlorobenzene, and mixtures of these solvents.

The cyclization to give the 2-hydroxyiminooxazinone II is carried out by reacting V with hydroxylamine or a customary salt, for example the chloride or sulfate, of hydroxylamine. Here, hydroxylamine is preferably employed in a stoichiometric, i.e. at least equimolar, amount, it also being possible to use an excess of hydroxylamine which, however, should preferably be not more than 50 mol%, based on the stoichiometry of the reaction. The reaction temperatures are generally in the range from -20 to +150°C and preferably in the range from +20 to 110°C.

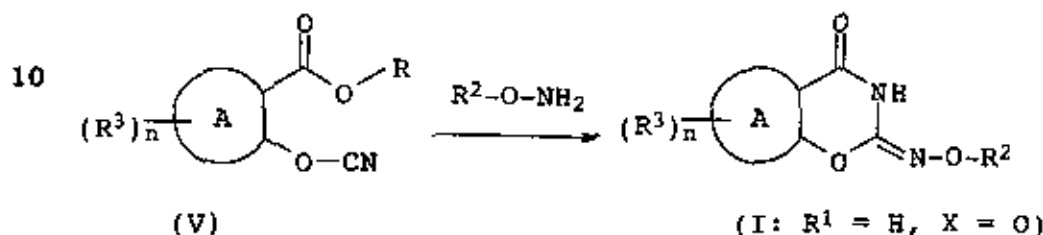
The cyclization of V is usually carried out in an organic solvent, for example one of the solvents mentioned above, or a mixture thereof with water. Preferred solvents are alcohols, in particular C₁-C₃-alkanols, such as methanol, ethanol, n- or isopropanol, and mixtures thereof, and also their mixtures with water. It may be advantageous to change the solvent during the course of the reaction. Thus, it has been found to be expedient to initially start the reaction in an organic solvent, preferably one of the alcohols mentioned above, and then to conclude the reaction in water.

Occasionally, the conversion may be enhanced by adding a base during the course of the reaction. Bases suitable for this purpose are inter alia the carbonates, bicarbonates and hydroxides of alkali metals and alkaline earth metals, for example sodium bicarbonate, sodium carbonate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate, calcium hydroxide and calcium carbonate, and also tertiary amines, such as triethylamine or pyridine.

26
7A

Instead of hydroxylamine or its salts, it is also possible, as shown in scheme 3, to use O-alkylated hydroxylamines R^2-O-NH_2 or salts thereof, for example the halides or sulfates, giving the oxazinones I where $R^1 = H$. The reaction conditions correspond to the conditions mentioned for the reaction with hydroxylamine.

Scheme 3:



15

The compounds of the formula I according to the invention can be used as fungicides in their neutral form or in the form of a salt, both acid addition salts and salts of anions of the compounds I with the customary cations being suitable. Suitable

20 agriculturally useful salts are especially the salts of those cations or the acid addition salts of those acids whose cations and anions, respectively, do not adversely affect the fungicidal activity of the compounds I. Thus, suitable cations are in particular the ions of the alkali metals, preferably sodium and
25 potassium, of the alkaline earth metals, preferably calcium, magnesium and barium, and of the transition metals, preferably manganese, copper, zinc and iron, and also the ammonium ion which, if desired, may carry one to four C_1-C_4 -alkyl substituents and/or one phenyl or benzyl substituent, preferably
30 diisopropylammonium, tetramethylammonium, tetrabutylammonium, trimethylbenzylammonium, furthermore phosphonium ions, sulfonium ions, preferably tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfonium, and sulfoxonium ions, preferably tri(C_1-C_4 -alkyl)sulfoxonium.

35 Anions of useful acid addition salts are primarily chloride, bromide, fluoride, hydrogen sulfate, sulfate, dihydrogen phosphate, hydrogen phosphate, phosphate, nitrate, hydrogen carbonate, carbonate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, benzoate, and also the anions of C_1-C_4 -alkanoic acids, preferably
40 formate, acetate, propionate and butyrate. They can be formed by reacting I with an acid of the corresponding anion, preferably of hydrochloric acid, hydrobromic acid, sulfuric acid, phosphoric acid or nitric acid.

45 The novel oxazin(ethi)one compounds of the formula I and their salts are distinguished by an outstanding activity against a broad spectrum of phytopathogenic fungi and can be employed as

foliar- and soil-acting fungicides. Some of them are systemically translocated remarkably well and are remarkably active following soil application and in particular following foliar application.

- 5 They are of special importance for controlling a large number of fungi on various crop plants such as wheat, rye, barley, oats, rice, maize, grass, bananas, cotton, soybeans, coffee, sugar cane, grapevines, fruit species, ornamentals and vegetables such as cucumbers, beans, tomatoes, potatoes and cucurbits, and on the
10 seeds of these plants.

Specifically, they are suitable for controlling the following plant diseases:

- *Alternaria* species in vegetables and fruit,
- 15 • *Botrytis cinerea* (gray mold) in strawberries, vegetables, ornamentals and grapevines,
- *Cercospora arachidicola* in peanuts,
- *Erysiphe cichoracearum* and *Sphaerotheca fuliginea* in cucurbits,
- *Erysiphe graminis* (powdery mildew) in cereals,
- 20 • *Fusarium* and *Verticillium* species in a variety of plants,
- *Helminthosporium* species in cereals,
- *Mycosphaerella* species in bananas and peanuts,
- *Phytophthora infestans* in potatoes and tomatoes,
- *Plasmopara viticola* in grapevines,
- 25 • *Podosphaera leucotricha* in apples,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* in wheat and barley,
- *Pseudoperonospora* species in hops and cucumbers,
- *Puccinia* species in cereals,
- *Pyricularia oryzae* in rice,
- 30 • *Rhizoctonia* species in cotton, rice and lawns,
- *Septoria nodorum* in wheat,
- *Sphaerotheca fuliginea* (powdery mildew of cucumber) in cucumbers,
- *Uncinula necator* in grapevines,
- 35 • *Ustilago* species in cereals and sugar cane, and
- *Venturia* species (scab) in apples and pears.

The compounds I are also suitable for controlling harmful fungi such as *Paecilomyces variotii* in the protection of materials (for
40 example timber, paper, paint dispersions, fibers or tissue) and in the protection of stored products.

The compounds I are applied by treating the fungi or the plants, seeds or materials to be protected from fungal infection, or the
45 soil, with a fungicidally effective amount of the active

ingredients. Application can be effected both before and after infection of the materials, plants or seeds by the fungi.

In general, the fungicidal compositions comprise between 0.1 and 95, preferably between 0.5 and 90, % by weight of active ingredient.

When used in the protection of plants, the application rates are between 0.01 and 2.0 kg of active ingredient per ha, depending on the nature of the desired effect.

In the treatment of seeds, amounts of active ingredient of from 0.001 to 0.1 g, preferably from 0.01 to 0.05 g, are generally required per kilogram of seeds.

15

When used in the protection of materials or stored products, the application rate of active ingredient depends on the nature of the field of application and the desired effect. Customary application rates in the protection of materials are, for example, from 0.001 g to 2 kg, preferably from 0.005 g to 1 kg, of active ingredient per cubic meter of treated material.

The compounds I can be converted into the customary formulations, for example solutions, emulsions, suspensions, dusts, powders, pastes and granules. The use form depends on the intended purpose in each case; in any case, it should ensure fine and uniform distribution of the compound according to the invention.

The formulations are prepared in a customary fashion, for example by extending the active ingredient with solvents and/or carriers, if appropriate using emulsifiers and dispersants, it also being possible to use other organic solvents as cosolvents if water is used as the diluent. Auxiliaries which can be used for this purpose are essentially: solvents such as aromatics (for example xylene), chlorinated aromatics (for example chlorobenzenes), paraffins (for example mineral oil fractions), alcohols (for example methanol, butanol), ketones (for example cyclohexanone), amines (for example ethanolamine, dimethylformamide) and water; carriers such as natural ground minerals (for example kaolins, clays, talc, chalk) and ground synthetic minerals (for example highly-dispersed silica, silicates); emulsifiers such as nonionic and anionic emulsifiers (for example polyoxyethylene fatty alcohol ether, alkylsulfonates and arylsulfonates) and dispersants such as lignin-sulfite waste liquors and methylcellulose.

Suitable surface-active substances are alkali metal salts, alkaline earth metal salts and ammonium salts of lignosulfonic acid, of naphthalenesulfonic acid, of phenolsulfonic acid, of dibutyl naphthalenesulfonic acid, alkylarylsulfonates, alkyl sulfates, alkylsulfonates, fatty alcohol sulfates and fatty acids, and their alkali metal and alkaline earth metal salts, salts of sulfated fatty alcohol glycol ether, condensates of sulfonated naphthalene and naphthalene derivatives with formaldehyde, condensates of naphthalene or naphthalenesulfonic acid with phenol and formaldehyde, polyoxyethylene octylphenyl ether, ethoxylated isooctylphenol, octylphenol, nonylphenol, alkylphenyl polyglycol ethers, tributylphenyl polyglycol ether, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers, ethoxylated polyoxypropylene, lauryl alcohol polyglycol ether acetal, sorbitol esters, lignin-sulfite waste liquors and methylcellulose.

Materials which are suitable for the preparation of directly sprayable solutions, emulsions, pastes or oil dispersions are mineral oil fractions of medium to high boiling point, such as kerosene or diesel oil, furthermore coal tar oils and oils of vegetable or animal origin, aliphatic, cyclic and aromatic hydrocarbons, for example benzene, toluene, xylene, paraffin, tetrahydronaphthalene, alkylated naphthalenes or their derivatives, methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, carbon tetrachloride, cyclohexanol, cyclohexanone, chlorobenzene, isophorone, strongly polar solvents, for example dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone or water.

Powders, materials for spreading and dusts can be prepared by mixing or concomitantly grinding the active substances together with a solid carrier.

Granules, for example coated granules, impregnated granules and homogeneous granules, can be prepared by binding the active ingredients to solid carriers. Examples of solid carriers are mineral earths such as silicas, silica gels, silicates, talc, kaolin, attaclay, limestone, lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth, calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilizers such as, for example, ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, ureas and products of vegetable origin, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders and other solid carriers.

In general, the formulations comprise between 0.01 and 95% by weight, preferably between 0.1 and 90% by weight, of the active ingredient. The active ingredients are employed in a purity of from 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to NMR 5 spectrum).

Examples of formulations are:

- I. 5 parts by weight of a compound according to the invention are mixed intimately with 95 parts by weight of finely divided kaolin. This gives a dust comprising 5% by weight of the active ingredient.
- II. 30 parts by weight of a compound according to the invention are mixed intimately with a mixture of 92 parts by weight of pulverulent silica gel and 8 parts by weight of paraffin oil with which the surface of this silica gel has been sprayed. This gives a preparation of the active ingredient with good adhesion (active ingredient content 23% by weight).
- III. 10 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture composed of 90 parts by weight of xylene, 6 parts by weight of the adduct of 8 to 10 mol of ethylene oxide and 1 mol of oleic acid N-monoethanolamide, 2 parts by weight of calcium dodecylbenzenesulfonate and 2 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil (active ingredient content 9% by weight).
- IV. 20 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture composed of 60 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 5 parts by weight of the adduct of 7 mol of ethylene oxide and 1 mol of isooctylphenol and 5 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil (active ingredient content 16% by weight).
- V. 80 parts by weight of a compound according to the invention are mixed thoroughly with 3 parts by weight of sodium diisobutyl naphthalene- α -sulfonate, 10 parts by weight of the sodium salt of a lignosulfonic acid from a sulfite waste liquor and 7 parts by weight of pulverulent silica gel, and the mixture is ground in a hammer mill (active ingredient content 80% by weight).

- VI. 90 parts by weight of a compound according to the invention are mixed with 10 parts by weight of N-methyl- α -pyrrolidone, which gives a solution which is suitable for use in the form of microdrops (active ingredient content 90% by weight).
- 5
- VII. 20 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in a mixture composed of 40 parts by weight of cyclohexanone, 30 parts by weight of isobutanol, 20 parts by weight of the adduct of 7 mol of ethylene oxide and 1 mol of isooctylphenol and 10 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil. Pouring the solution into 100 000 parts by weight of water and finely distributing it therein gives an aqueous dispersion comprising 0.02% by weight of the active ingredient.
- 10
- VIII. 20 parts by weight of a compound according to the invention are mixed thoroughly with 3 parts by weight of sodium diisobutyl-naphthalene- α -sulfonate, 17 parts by weight of the sodium salt of a lignosulfonic acid from a sulfite waste liquor and 60 parts by weight of pulverulent silica gel, and the mixture is ground in a hammer mill. Finely distributing the mixture in 20 000 parts by weight of water gives a spray mixture comprising 0.1% by weight of the active ingredient.
- 15
- 20
- 25 IX. 10 parts by weight of the compound according to the invention are dissolved in 63 parts by weight of cyclohexanone, 27 parts by weight of dispersant (for example a mixture of 50 parts by weight of the adduct of 7 mol of ethylene oxide and 1 mol of isooctylphenol and 50 parts by weight of the adduct of 40 mol of ethylene oxide and 1 mol of castor oil). The stock solution is subsequently diluted by distributing in water to the desired concentration, for example to a concentration in the range of from 1 to 100 ppm.
- 30
- 35
- The active compounds can be used as such, in the form of their formulations or the use forms prepared therefrom, for example in the form of directly sprayable solutions, powders, suspensions or dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts, materials for spreading, granules, by means of spraying, atomizing, dusting, spreading or pouring. The use forms depend entirely on the intended uses; in any case, they should ensure the finest possible distribution of the active ingredients according to the invention.
- 40

Aqueous use forms can be prepared from emulsion concentrates, pastes or wettable powders (sprayable powders, oil dispersions) by adding water. To prepare emulsions, pastes or oil dispersions, the substances, as such or dissolved in an oil or solvent, can be
5 homogenized in water by means of wetters, adhesives, dispersants or emulsifiers. However, it is also possible to prepare concentrates composed of active substance, wetter, adhesive, dispersant or emulsifier and, if appropriate, solvent or oil, and such concentrates are suitable for dilution with water.

10

The active ingredient concentrations in the ready-to-use preparations can be varied within substantial ranges. In general, they are between 0.0001 and 10%. Frequently, even low application rates of compound I in the ready-to-use preparation suffice, for
15 example from 2 to 200 ppm. Ready-to-use preparations with active ingredient concentrations in the range of from 0.01 to 1% are likewise preferred.

Also, the active ingredients can be used very successfully in the
20 ultra-low-volume method (ULV), it being possible to apply formulations with over 95% by weight of active ingredient, or even the active ingredient without additions.

Various types of oils, or herbicides, fungicides, other
25 pesticides, bactericides, may be added to the active ingredients, if appropriate even only immediately prior to use (tank mix). These agents can be admixed with the agents according to the invention in a weight ratio of 1:10 to 10:1.

In the use form as fungicides, the agents according to the invention may also be present together with other active ingredients, for example with herbicides, insecticides, growth regulators, fungicides, or else with fertilizers. Mixing the compounds I or the compositions comprising them in their use form
35 as fungicides with other fungicides frequently results in a broadened fungicidal spectrum of action.

The following list of fungicides together with which the compounds according to the invention can be used is intended to
40 illustrate the possible combinations, but not to impose any limitation:

- sulfur, dithiocarbamates and their derivatives, such as iron(III) dimethyldithiocarbamate, zinc dimethyldithio-
45 carbamate, zinc ethylenbisdithiocarbamate, manganese ethylenbisdithiocarbamate, manganese zinc ethylenediamine-bisdithiocarbamate, tetramethylthiuram disulfide, ammonia

- complex of zinc (N,N-ethylenebisdithiocarbamate), ammonia complex of zinc (N,N'-propylenebisdithiocarbamate), zinc (N,N'-propylenebisdithiocarbamate), N,N'-polypropylenebis-(thiocarbamoyl)disulfide;
- 5 • nitro derivatives, such as dinitro(1-methylheptyl)phenyl crotonate, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3,3-dimethylacrylate, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenylisopropyl carbonate, diisopropyl 5-nitro-isophthalate;
- heterocyclic substances, such as 2-heptadecyl-2-imidazoline acetate, 2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)-s-triazine, 10 O,O-diethyl phthalimidophosphonothioate, 5-amino-1-[bis-(dimethylamino)phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazole, 2,3-dicyano-1,4-dithioanthraquinone, 2-thio-1,3-dithiolo-[4,5-b]quinoxaline, methyl 1-(butylcarbonyl)-2-benzimidazole-carbamate, 2-methoxycarbonylaminobenzimidazole, 2-(2-furyl)- 15 benzimidazole, 2-(4-thiazolyl)benzimidazole, N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)tetrahydrophthalimide, N-trichloromethylthio-tetrahydrophthalimide, N-trichloromethylthiophthalimide;
- N-dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfodiamide, 20 5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,3-thiadiazole, 2-thiocyanato-methylthiobenzothiazole, 1,4-dichloro-2,5-dimethoxybenzene, 4-(2-chlorophenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone, pyridine-2-thiol 1-oxide, 8-hydroxyquinoline or its copper salt, 2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiine, 25 2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiine 4,4-dioxide, 2-methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carboxanilide, 2-methylfuran-3-carboxanilide, 2,5-dimethylfuran-3-carboxanilide, 2,4,5-trimethylfuran-3-carboxanilide, 2,5-dimethylfuran-3-carboxycyclohexylamide, N-cyclohexyl- 30 N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carboxamide, 2-methylbenzanilide, 2-iodobenzanilide, N-formyl-N-morpholine-2,2,2-trichloroethyl acetal, piperazine-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichloroethyl)-formamide, 1-(3,4-dichloroanilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloroethane, 2,6-dimethyl-N-tridecylmorpholine or its salts, 35 2,6-dimethyl-N-cyclododecylmorpholine or its salts, N-[3-(p-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholine, N-[3-(p-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidine, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazole, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-ylethyl]-1H-1,2,4-triazole, 40 N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorophenoxyethyl)-N'-imidazolylurea, 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone, 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole, 45 α -(2-chlorophenyl)- α -(4-chlorophenyl)-5-pyrimidinemethanol, 5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine,

bis(p-chlorophenyl)-3-pyridinemethanol, 1,2-bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzene, 1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzene;

- strobilurins such as methyl E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, methyl E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate, N-methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]acetamide, N-methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]acetamide, methyl E-2-{2-[(2-trifluoromethylpyridyl-6-)oxymethyl]phenyl}-3-methoxyacrylate, methyl (E,E)-methoximino-{2-[1-(3-trifluoromethylphenyl)ethylideneaminooxymethyl]phenyl} acetate, methyl N-(2-{[1-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}-phenyl)-N-methoxycarbamate;
- anilinopyrimidines such as N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-aniline, N-[4-methyl-6-(1-propynyl)pyrimidin-2-yl]aniline, N-[4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin-2-yl]aniline;
- phenylpyrroles such as 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrole-3-carbonitrile;
- cinnamamides such as 3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloylmorpholine;
- and a variety of fungicides such as dodecylguanidine acetate, 3-[3-(3,5-dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimide, hexachlorobenzene, methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-furoyl)-DL-alaninate, DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanine methyl ester, N-(2,6-dimethylphenyl)-N-chloroacetyl-D,L-2-aminobutyrolactone, DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanine methyl ester, 5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorophenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidine, 3-[3,5-dichlorophenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidine-2,4-dione, 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide, 2-cyano-[N-(ethylamino-carbonyl)-2-methoximino]acetamide, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazole, 2,4-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazolyl)-1-methylbenzhydryl alcohol, N-(3-chloro-2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-5-trifluoromethyl-3-chloro-2-aminopyridine, 1-((bis(4-fluorophenyl)methylsilyl)methyl)-1H-1,2,4-triazole.

The examples below serve to illustrate the invention and are not to be understood as limiting it.

Preparation examples:

Example 1: O-Methyl (6-chloro-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one)-2-oxime (compound I-A1.2)

38

1.1 Methyl 2-cyanato-5-chlorobenzoate

At -20°C, 20.0 g (0.198 mol) of triethylamine were added with stirring to 21.0 g (0.198 mol) of cyanogen bromide in 200 ml of acetone. After 5 min, 36.9 g (0.198 mol) of methyl 5-chloro-2-hydroxybenzoate were added, and the mixture was stirred at -20°C for 30 min. The mixture was filtered, the filter was washed with 200 ml of acetone and the combined organic phases were concentrated under reduced pressure. This gave 34.4 g of the title compound as a yellow solid which was directly reacted further.

1.2 6-Chloro-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one-2-oxime

34.4 g (0.163 mol) of methyl 2-cyanato-5-chlorobenzoate in 400 ml of methanol and 11.3 g (0.163 mol) of hydroxylamine hydrochloride were stirred at room temperature for 1 h. The solvent was then removed under reduced pressure and the residue was washed with diethyl ether. A solution of 20.5 g of sodium bicarbonate in 400 ml of water was added and the crude product was then stirred for 16 h, filtered off, stirred with 500 ml of water for another 16 h, filtered off and dried. This gave 12.3 g of 6-chloro-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one-2-oxime.

1.3 6-Chloro-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one-2-oxime

At room temperature, 0.94 g (23.5 mmol) of sodium hydride (60%) was added with stirring to a solution of 5.0 g (23.5 mmol) of 6-chloro-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one-2-oxime in 100 ml of dimethylformamide. 4.3 g (35 mmol) of bromopropane were then added and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The resulting mixture was poured into 100 ml of aqueous sodium dihydrogenphosphate solution (10% strength) and extracted four times with in each case 100 ml of methyl tert-butyl ether. The combined extracts were washed with 100 ml of saturated sodium chloride solution, dried over sodium sulfate and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica gel chromatography using cyclohexane/ethyl acetate. This gave 1.8 g of the title compound of melting point 144°C.

1.4 O-Methyl (6-chloro-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-one)-2-oxime

40

solution and extracted three times with 100 ml methyl tert-butylether each. The combined extracts were washed once with 30 ml of sodium hydrogenphosphate solution and once with 30 ml of saturated saline solution, dried over sodium sulfate, and concentrated under reduced pressure. Yield: 2.2 g of a white solid. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 0,95 (t); 1,75 (m); 3,90 (s); 3,93 (q); 7,00 (d); 7,87 (d); 8,32 (s).

The active compounds of general formula I-A1 in table 4 below were produced analogously.

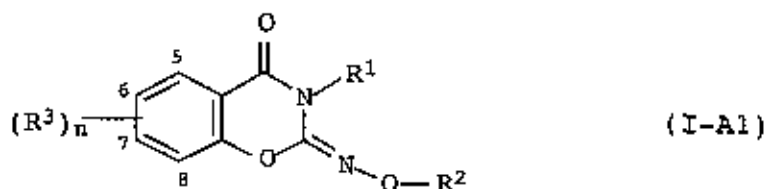


Table 4:

No.	R ¹	R ²	n	R ³	Physical Data
I-A1.4	n-propyl	methyl	1	6-iodo	126°C
I-A1.8	n-propyl	ethyl	1	6-iodo	143°C
I-A1.10	n-propyl	n-propyl	1	6-chloro	79°C
I-A1.12	n-propyl	n-propyl	1	6-iodo	120°C
I-A1.20	n-butyl	methyl	1	6-iodo	113°C
I-A1.24	n-butyl	ethyl	1	6-iodo	137°C
I-A1.28	n-butyl	n-propyl	1	6-iodo	105°C
I-A1.68	cyclopropylmethyl	methyl	1	6-iodo	141°C
I-A1.72	cyclopropylmethyl	ethyl	1	6-iodo	119°C
I-A1.76	cyclopropylmethyl	n-propyl	1	6-iodo	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 0,48 (m); 0,97 (t); 1,36 (m); 1,75 (m); 3,87 (d); 4,00 (t); 7,04 (d); 7,85 (d); 8,32 (s).
1-A1.129	n-propyl	n-propyl	0	--	52°C
1-A1.130	n-propyl	n-propyl	1	6-methyl	$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO) δ = 0,93 (t); 1,03 (t); 1,68 (m); 2,40 (s); 3,75 (t); 4,02 (t); 7,35 (d); 7,55 (d); 7,70 (s)
1-A1.131	methyl	n-propyl	1	6-methyl	50°C

90% infected. Higher application rates gave the same result as 4 ppm. Moreover, the use of the other compounds of table 4 leads to the results as shown in table 5 below.

5 Table 5:

10	Active Compound	percentage of infection of leaves at the prescribed concentration of active compound in the aqueous ac- tive compound work up		
		250 ppm	63 ppm	16 ppm
	Compound I - A1.2	0	0	0
	Compound I - A1.4	0	0	0
	Compound I - A1.8	0	0	0
15	Compound I - A1.12	0	0	0
	Compound I - A1.20	0	0	0
	Compound I - A1.24	0	0	0
	Compound I - A1.28	0	0	0
20	Compound I - A1.68	0	0	0
	Compound I - A1.72	0	0	0
	Compound I - A1.76	0	0	0
	Compound I - A1.132	0	10	10
	Compound I - A1.133	0	5	10
25	Compound I - A1.134	0	0	0
	Compound I - A1.135	0	0	3
	Compound I - A1.136	0	0	0
	Compound I - A1.137	0	0	0
30	Compound I - A1.138	0	0	0
	Compound I - A1.139	0	0	0
	Untreated	90		

- 35 Use Example 2 - protective activity against mildew of wheat caused by *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis tritici*

The first fully developed leaves of the wheat seedlings of the variety "Kanzler" which had been grown in pots were sprayed to runoff point with an aqueous preparation of active compound prepared from a stock solution containing 10% of active compound, 85% of cyclohexanone and 5% of emulsifier. 24 hours after the spray coating had dried on, the plants were inoculated with an aqueous spore suspension of mildew of wheat (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis forma specialis tritici*). The plants were then cultivated in a greenhouse at 20-24°C and 60-90 % relative atmospheric humidity. After 7 days the extent of the mildew

93

development was determined visually in % infection of the leaves. The results are shown in table 6

Table 6:

5	Active compound	percentage of infection of leaves at the prescribed concentration of active compound in the aqueous ac- tive compound work up		
10		250 ppm	63 ppm	16 ppm
	Compound I - A1.2	0	0	0
	Compound I - A1.4	0	0	0
	Compound I - A1.8	0	0	0
	Compound I - A1.12	0	0	0
15	Compound I - A1.20	0	0	0
	Compound I - A1.24	0	0	0
	Compound I - A1.28	0	0	0
	Compound I - A1.68	0	0	0
20	Compound I - A1.72	0	0	0
	Compound I - A1.76	0	0	0
	Compound I - A1.133	0	0	20
	Compound I - A1.134	0	0	0
	Compound I - A1.135	0	0	5
25	Compound I - A1.136	0	0	0
	Compound I - A1.137	0	0	0
	Compound I - A1.138	0	0	0
	Compound I - A1.139	0	0	0
30	Untreated	85		

35

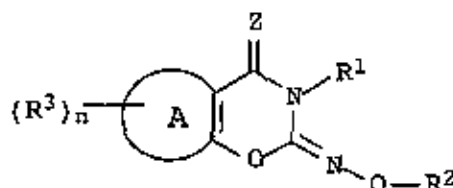
40

45

94

We claim:

1. An oxazin(ethi)one compound of the formula I



15 in which the variables Z, A, n, R¹, R² and R³ and n are as defined below:

15 Z is oxygen or sulfur,

20 A is a 5- or 6-membered carbocycle or a 5- or 6-membered heterocycle having 1, 2 or 3 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S, each of which cycles is fused to the oxazin(ethi)one ring via two carbon atoms;

25 n is a number from 0 to 4;

30 R¹ is hydrogen, is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, which are in each case unsubstituted or substituted by O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl or by 5- or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclyl having 1 to 3 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S, where phenyl and heterocyclyl may be mono-, di- or trisubstituted by C₁-C₆-haloalkyl, C₂-C₆-haloalkenyl or C₂-C₆-haloalkynyl;

35 R² is C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-haloalkyl or cyclopropylmethyl;

R³ is halogen, cyano, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

40 and in which

45

45

- 5 R^4, R^5 independently of one another are hydrogen, C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_2-C_6 -alkynyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_2-C_6 -haloalkynyl, hydroxy- C_1-C_4 -alkyl, hydroxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_1-C_4 -alkoxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl;
- 10 R^6, R^7 independently of one another are hydrogen, C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy, C_2-C_6 -alkenyl, C_2-C_6 -alkynyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_1-C_6 -haloalkoxy, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_2-C_6 -haloalkynyl, hydroxy- C_1-C_4 -alkyl, hydroxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_1-C_4 -alkoxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl;
- 15 R^6 and R^7 together with the nitrogen atom to which they are attached may also form a 5-, 6- or 7-membered saturated N-heterocycle which may contain a further heteroatom selected from the group consisting of O, N and S and/or which may be substituted by 1 to 4 C_1-C_6 -alkyl groups;
- 20 R^8 represents C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_2-C_6 -alkynyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_2-C_6 -haloalkynyl, hydroxy- C_1-C_4 -alkyl, hydroxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_1-C_4 -alkoxycarbonyl- C_1-C_4 -alkyl;
- 25 and the agriculturally useful salts of the oxazin(ethi)one compound I.
- 30 2. A compound as claimed in claim 1 where A is a fused benzene, pyridine or thiophene ring.
- 35 3. A compound as claimed in claim 1 or 2 where R^1 is C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_3-C_8 -cycloalkyl- C_1-C_4 -alkyl.
- 40 4. A compound as claimed in any of the preceding claims where n is 1, 2, 3 or 4.
- 45 5. A compound as claimed in any of the preceding claims where R^3 is C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -haloalkyl, C_1-C_4 -haloalkoxy or halogen.
6. A compound as claimed in any of the preceding claims where A is a fused benzene ring and the variables Z, R^1 , R^2 , R^3 and n are as defined below:
- Z is oxygen;

46
96

46

- R^1 is C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_3-C_8 -cycloalkyl- C_1-C_4 -alkyl;
- 5 R^2 is C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_3 -haloalkyl or cyclopropylmethyl;
- R^3 is C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -haloalkyl, C_1-C_4 -haloalkoxy or halogen;
- 10 n is 1 or 2.
7. A compound as claimed in any of claims 1 to 5, where A is a fused thiophene ring and the variables Z, R^1 , R^2 , R^3 and n are as defined below:
- 15 Z is oxygen;
- R^1 is C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl or C_3-C_8 -cycloalkyl- C_1-C_4 -alkyl;
- 20 R^2 is C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_3 -haloalkyl or cyclopropylmethyl;
- R^3 is C_1-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -haloalkyl, C_1-C_4 -haloalkoxy or halogen;
- 25 n is 1 or 2.
8. The use of compounds of the formula I and their agriculturally useful salts as claimed in claim 1 for controlling phytopathogenic fungi.
- 30 9. A composition, which comprises a fungicidally effective amount of at least one compound of the formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I as claimed in claim 1 and at least one carrier.
- 35 10. A method for controlling phytopathogenic fungi, which comprises treating the fungi or the materials, plants, seeds or the soil threatened by fungal attack with a fungicidally effective amount of at least one compound of the formula I as claimed in claim 1 and/or a salt of I.
- 40
- 45

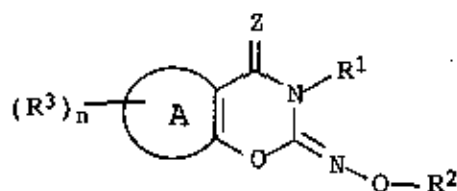
91
77

Abstract

Oxazin(ethi)one compounds of the formula I:

5

10



in which the variables Z, R^1 , R^2 , R^3 and n are as defined in
15 claim 1 and A is a 5- or 6-membered carbocycle or a 5- or
6-membered heterocycle having 1, 2 or 3 heteroatoms selected from
the group consisting of N, O and S, each of which cycles is
attached via two carbon atoms to the oxazin(ethi)one ring, and
the agriculturally useful salts of the oxazin(ethi)one
20 compounds I are described.

Moreover, the invention describes the use of compounds I and
their salts for controlling phytopathogenic fungi, compositions
which comprise the compounds I and/or their salts in a
25 fungicidally effective amount and a method for controlling
phytopathogenic fungi which comprises treating the fungi or the
materials, plants, seeds or the soil threatened by fungal attack
with a fungicidally effective amount of at least one compound of
the formula I as claimed in claim 1 and/or a salt of I.

30

35

40

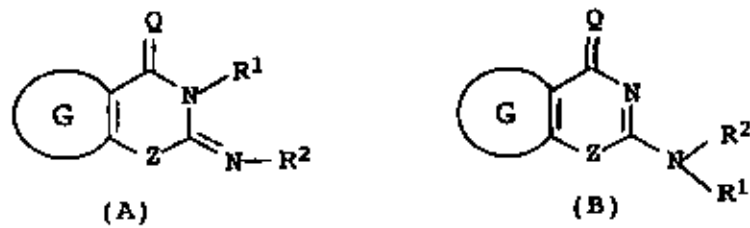
45

COMPUESTOS DE OXAZIN(TI)ONA
UTILIZADOS COMO FUNGICIDAS

La invención se relaciona a compuestos de oxazin(eti)ona novedosos y a su uso para controlar hongos fitopatógenicos y a composiciones para controlar hongos fitopatógenicos, que las composiciones comprenden una cantidad efectiva fungicidamente de estos compuesto de oxazin(ti)ona.

La DE-A 2218301 describe las benzo-1-oxa-3-azin-4-ona y benzo-1-tia-3-azin-4-onas activas fungicidamente las cuales tienen un grupo trifluorometilimino en la posición 2.

La WO 00/51992 describe compuestos azinona activos fungicidamente de la fórmula A y B,



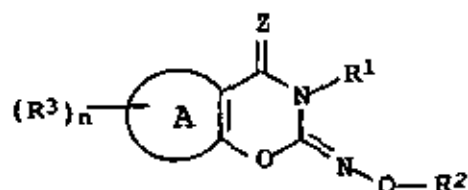
En los cuales Q es oxígeno o azufre y Z es oxígeno, azufre o un grupo N-alquilimino, G es un anillo de benceno fusionado o un heterociclo aromático fusionado y R¹ y R² son inter alia, alquilo sustituido o no sustituido.

Algunos de los fungicidas basados en oxazinona de la técnica anterior son no satisfactorios con respecto a su actividad y/o selectividad para hongos fitopatogénicos.

Es un objeto de la presente invención suministrar fungicidas novedosos que permitan mejor control de hongos fitopatogénicos que los fungicidas conocidos. Ventajosamente los fungicidas novedosos deben ser altamente activos contra hongos fitopatogénicos.

Hemos encontrado que este objeto se alcanza mediante los compuestos oxazin(eti)ona de la fórmula 1 definida adelante.

De acuerdo con esto, la invención se relaciona a compuestos de oxazin(eti)ona de la fórmula I:



En los cuales las variables Z, R¹, R², R³ y n son como se define adelante:

Z es oxígeno o azufre,

R¹ es hidrógeno, es alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, los cuales son en cada caso sustituidos o no sustituidos mediante O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, cicloalquilo C₃-C₈, fenilo o mediante heterociclilo saturado o no saturado con 5 o 6 miembros que tienen 1 a 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N; O y S; en donde fenilo y heterociclilo pueden ser mono-di- o trisustituidos, mediante haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆ o haloalquinilo C₂-C₆;

101

R^2 es alquilo C_1-C_2 , haloalquilo C_1-C_3 o ciclopropilmetilo;

R^3 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6 ;

n es un número de 0 a 4;

A es un carbociclo de 5 o 6 miembros o un heterociclo de 5 o 6 miembros que tienen 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, cada uno de tales ciclos se fusionan al anillo de oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono;

R^4 , R^5 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 o haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxycarbonilo C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi o C_1-C_4 -alcoxycarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 , R^7 independientemente el uno del otro son hidrógenos, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 ,

holoalquenilo C_2-C_6 , haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxicarbonil C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxicarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

R^6 y R^7 juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos también pueden formar un N-heterociclo saturado con 5, 6 o 7 miembros los cuales pueden contener un heteroátomo adicional seleccionado del grupo que consiste de O, N y S y/o que puede ser sustituido mediante 1 a 4 grupos alquilo C_1-C_6 ;

R^6 , representa alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , holoalquenilo C_2-C_6 , haloalquinilo C_2-C_6 , hidroxí C_1-C_4 -alquilo, hidroxicarbonilo C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi - C_1-C_4 -alquilo o C_1-C_4 -alcoxicarbonil- C_1-C_4 -alquilo;

Y las sales útiles agrícolamente de los compuestos I de oxazin(eti)ona.

Por otra parte la invención se relaciona a

- el uso de compuestos I y sus sales para controlar hongos fitopatogénicos,

- composiciones que comprende los compuestos I y/o sus sales en una cantidad efectiva fungicidamente, preferiblemente junto con al menos un portador;

- un método para controlar hongos fitopatogénicos, el método comprende tratar el hongo o los materiales, plantas, semillas o la tierra amenazada por el ataque del hongo con una cantidad efectiva fungicidamente de al menos un compuesto de la fórmula I como se reivindicó en la reivindicación 1 y/o una sal de I.

Con respecto al doble enlace de grupo imino, los compuestos de fórmula I pueden tener ya sea la configuración E, es decir el oxígeno del anillo oxazinona y el oxígeno en el nitrógeno imino son trans con respecto al doble enlace C=N, o una configuración Z (disposición cis del oxígeno del anillo oxazinona y el oxígeno en el nitrógeno imino). La invención suministra tanto los

isómeros E y los isómeros Z de I y mezclas de estos. Los sustituyente R^1 a R^3 pueden tener uno o más centros de quiralidad. En este caso, ellos están presentes como mezcla de enantiómeros o diastereómeros. La invención suministra ambos los diastereómeros o enantiómeros puros y mezcla de ellos.

Las porciones orgánicas mencionadas en la definición de los sustituyente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 o como radicales en anillos cicloalquilo, fenilo o heterocíclico son - como el término halógeno - términos colectivos para enumeraciones individuales de miembros de grupos individuales. Todas las cadenas de carbono es decir todos los grupos aquilo, haloaquilo, alcoxi, haloalcoxi, alxicarbonilo, (halo) alquenilo y (halo) alquinilo, y las correspondientes porciones en grupos más grandes tales como fenilalquilo, cicloalquialquilo, alcoxialquilo, alcoxicarbonilalquilo, etc., pueden ser de cadena recta o ramificada, en donde el prefijo C_n-C_m indica en cada caso el número posible de átomos de carbono en el grupo. Sustituyentes halogenados preferiblemente llevan 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de halógenos idénticos o diferentes.

105

Ejemplos de significados específicos son:

- halógeno ; flúor, cloro, bromo, yodo ;
- alquilo C_1-C_3 : metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo (= isopropilo);
- alquilo C_1-C_6 : alquilo C_1-C_3 como se mencionó anteriormente, y también, por ejemplo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropil o 1-etil-2-metilpropilo, preferiblemente metilo, etilo, n-

propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentil o n-hexilo;

- haloalquilo C_1-C_3 : un radical alquilo tiene 1 a 3 átomos de carbono como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo y preferiblemente sustituido por flúor y/o cloro (flúor-, cloro-fluorocloroalquilo) es decir, por ejemplo, CH_2F , CHF_2 , CF_3 , CH_2Cl , dicloro- metilo, triclorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-iodetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, C_2F_5 , 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 2,2-difluoropropilo, 2,3-difluoropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, 1-(fluorometil)-2-fluoroetilo, 1-(clorometil)-2-cloroetilo, o 1-(bromometil)-2-bromoetilo;

~~107~~
107

- haloalquilo C_1-C_6 : un radical alquilo tiene 1 a 6 y preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, como se mencionó anteriormente, el cual es parcial o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, es decir, por ejemplo, uno de los radicales mencionados según C_1-C_3 -haloalquilo y también 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo, nonafluorobutilo, 5-flúor-1-pentilo, 5-cloro-1-pentilo, 5-bromo-1-pentilo, 5-yodo-1-pentilo, 5,5,5-tricloro-1-pentilo, undecafluoropentilo, 6-fluoro-1-hexilo, 6-cloro-1-hexilo, 6-bromo-1-hexilo, 6-yodo-1-hexilo, 6,6,6-tricloro-1-hexilo o dodecafluorohexilo. Entre estos se da particular preferencia a trifluorometilo, triclorometilo, diclorofluorometilo, difluorometilo, difluoroclorometilo y 2,2,2-trifluoroetilo;
- alcoxi C_1-C_4 : OCH_3 , OC_2H_5 , n-propoxi, $OCH(CH_3)_2$, n-butoxi, $OCH(CH_3)-C_2H_5$, $OCH_2-CH(CH_3)_2$, $OC(CH_3)_3$, preferiblemente con OCH_3 , OC_2H_5 , $OCH(CH_3)_2$;

- alcoxi C_1-C_6 : alcoxi C_1-C_6 como se definió anteriormente y también n-pentilo, 1-metilbutiloxi, 2-metilbutiloxi, 3-metilbutiloxi, 2,2-dimetilpropiloxi, 1-etilpropiloxi, n-hexiloxi, 1,1-dimetilpropiloxi, 1,2-dimetilpropiloxi, 1-metilpentiloxi, 2-metilpentiloxi, 3-metilpentiloxi, 4-metilpentiloxi, 1,1-dimetilbutiloxi, 1,2-dimetilbutiloxi, 1,3-dimetilbutiloxi, 2,2-dimetilbutiloxi, 2,3-dimetilbutiloxi, 3,3-dimetilbutiloxi, 1-etilbutiloxi, 2-etilbutiloxi, 1,1,2-trimetilpropiloxi, 1, 2,2-trimetilpropiloxi, 1-etil-1-metilpropiloxi o 1-etil-2-metilpropiloxi, preferiblemente metoxi, etoxi, n-propiloxi, 1-metiletilo, n-butoxi, 1,1-dimetiletiloxi, n-pentiloxi o n-hexiloxi;
- haloalcoxi C_1-C_4 : un radical alcoxi C_1-C_4 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido flúor, cloro, bromo y/o yodo, preferiblemente por flúor, es decir, por ejemplo, OCH_2F , $OCHF_2$, OCF_3 , OCH_2Cl , $OCH(Cl)_2$, $OC(Cl)_3$, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-

108
109

bromoetoxi, 2-yodoetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2, 2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, OC_2F_5 , 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloropropoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi, 3,3,3-tricloropropoxi, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi ($\text{OCF}-\text{C}_2\text{F}_5$), 1-(CH_2F)-2-fluoroetoxi, 1-(CH_2Cl)-2-cloroetoxi, 1-(CH_2Br)-2-bromoetoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi, preferiblemente con OCHF_2 , OCF_3 , diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi;

- haloalcoxi C_1-C_6 : un radical alcoxi C_1-C_6 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, preferiblemente por flúor, es decir, por ejemplo, uno de los radicales haloalcoxi C_1-C_6 mencionados anteriormente y también 5-fluoro-1-pentiloxi, 5-cloro-1-pentiloxi, 5-bromo-1-pentilo, 5-yodo-1-pentilo, 5,5,5-tricloro-1-pen- tiloxi,

~~446~~
110

undecafluorpentiloxi, 6-flúor-1-hexiloxi, 6-cloro-1-hexiloxi, 6-bromo-1-hexiloxi, 6-yodo-1-hexiloxi, 6,6,6-tricloro-1-hexiloxi o dodecafluorhexiloxi ;

- fenil-C₁-C₄-alquilo: alquilo C₁-C₄, el cual porta un anillo fenilo, por ejemplo benzilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 1-fenilprop-1-ilo, 2-fenilprop-1-ilo, 3-fenilprop-1-ilo, 1-fenilbut-1-ilo, 2-fenilbut-1-ilo, 3-fenilbut-1-ilo, 4-fenilbut-1-ilo, 1-fenilbut-2-ilo, 2-fenilbut-2-ilo, 3-fenilbut-2-ilo, 4-fenilbut-2-ilo, 1-(fenilmetil)-et-1-ilo, 1-(fenilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo o 1-(fenilmetil)-prop-1-ilo, preferiblemente benzilo o 2-feniletilo;

- alcoxi-C₁-C₄-alquilo-C₁-C₄: alquilo C₁-C₄ que se sustituye por alcoxi C₁-C₄ como se mencionó anteriormente, es decir, por ejemplo, CH₂-OCH₃, CH₂-OC₂H₅, n-propoximetilo, CH₂-OCH(CH₃)₂, n-butoximetilo, (1-metilpropoxi) metilo, (2-metilpropoxi) metilo, CH₂-OC(CH₃)₃, 2-(metoxi) etilo, 2-(etoxi) etilo, 2-(n-propoxi) etilo, 2-(1-metiletoxi) etilo, 2-(n-butoxi) etilo, 2-(1-metilpropoxi) etilo, 2-(2-

111
 gff

metilpropoxi) etilo, 2- (1,1-dimetiletoxi) etilo, 2-
 (metoxi) propilo, 2- (etoxi) propilo, 2- (n-propoxi)
 propilo, 2- (1-metiletoxi) propilo, 2- (n-butoxi)
 propilo, 2-(1-metilpropoxi)propilo, 2-(2-
 metilpropoxi) propilo, 2- (1,1-dimetiletoxi)
 propilo, 3- (metoxi) propilo, 3- (etoxi) propilo, 3-
 (n-propoxi) propilo, 3- (1-metiletoxi) propilo, 3-
 (n-butoxi) propilo, 3-(1-metilpropoxi)propilo, 3-(2-
 metilpropoxi) propilo, 3- (1,1-dimetiletoxi)
 propilo, 2- (metoxi) butilo, 2- (etoxi) butilo, 2-
 (n-propoxi) butilo, 2- (1-metiletoxi) butilo, 2-(n-
 butoxi) butilo, 2-(1-metilpropoxi) butilo, 2- (2-
 metilpropoxi) butilo, 2-(1,1-dimetiletoxi) butilo,
 3- (metoxi) butilo, 3- (etoxi) butilo, 3- (n-
 propoxi) butilo, 3-(1-metiletoxi) butilo, 3- (n-
 butoxi) butilo, 3- (1-metilpropoxi) butilo, 3- (2-
 metilpropoxi) butilo, 3- (1,1-dimetiletoxi) butilo,
 4-(metoxi) butilo, 4-(etoxi) butilo, 4-(n-propoxi)
 butilo, 4-(1-metiletoxi) butilo, 4-(n-butoxi)
 butilo, 4-(1-metilpropoxi) butilo, 4-(2-
 metilpropoxi) butil o 4-(1,1-dimetiletoxi) butilo,
 preferibilmente con $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, 2-metoxietilo
 o 2-etoxietilo;

HE

- hidroxí-C₁-C₄-alquilo: alquilo C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₂-C₄, el cual porta un grupo OH, por ejemplo hidroximetilo, 2-hidroxí-et-1-ilo, 2-hidroxí-prop-1-ilo, 3-hidroxí-prop-1-ilo, 1-hidroxí-prop-2-ilo, 2-hidroxí-but-1-ilo, 3-hidroxí-but-1-ilo, 4-hidroxí-but-1-ilo, 1-hidroxí-but-2-ilo, 1-hidroxí-but-3-ilo, 2-hidroxí-but-3-ilo, 1-hidroxí-2-metil-prop-3-ilo, 2-hidroxí-2-metil-prop-3-il o 2-hidroximetil-prop-2-ilo, particularmente con 2-hidroxietilo;

- hidroxicarbonil-C₁-C₄-alquilo: alquilo C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₂-C₄, el cual porta un grupo OH, por ejemplo hidroxicarbonilmetilo, 2-hidroxicarbonilet-1-ilo, 2-hidroxicarbonil-prop-1-ilo, 3-hidroxicarbonilprop-1-ilo, 1-hidroxicarbonil-prop-2-ilo, 2-hidroxicarbonilbut-1-ilo, 3-hidroxicarbonil-but-1-ilo, 4-hidroxicarbonilbut-1-ilo, 1-hidroxicarbonil-but-2-ilo, 1-hidroxicarbonilbut-3-ilo, 2-hidroxicarbonil-but-3-ilo, 1-hidroxicarbonil-2-metil-prop-3-ilo, 2-hidroxicarbonil-2-metil-prop-3-il o 2-

hidroxicarbonil-1-metil-prop-2-ilo, particularmente con 2-hidroxicarboniletilo;

- carbonil- C_1-C_4 -alquilo (C_1-C_4 -alcoxi): alquilo C_1-C_4 el cual se sustituye mediante carbonilo (C_1-C_4 -alcoxi) tal como $CO-OCH_3$, $CO-OC_2H_5$, $CO-OCH_2-C_2H_5$, $CO-OCH(CH_3)_2$, n-butoxicarbonilo, $CO-OCH(CH_3)-C_2H_5$, $CO-OCH_2-CH(CH_3)_2$ o $CO-OC(CH_3)_3$, preferiblemente $CO-OCH_3$ o $CO-OC_2H_5$ es decir, por ejemplo, $CH_2-CO-OCH_3$, $CH_2-CO-OC_2H_5$, $CH_2-CO-OCH_2-C_2H_5$, $CH_2-CO-OCH(CH_3)_2$, n-butoxicarbonilmetilo, $CH_2-CO-OCH(CH_3)-C_2H_5$, $CH_2-CO-OCH_2-CH(CH_3)_2$, $CH_2-CO-OC(CH_3)_3$, 1-($CO-OCH_3$) etilo, 1-($CO-OC_2H_5$) etilo, 1-($CO-OCH_2-C_2H_5$)etilo, 1-($CH(CH_3)_2$)etilo, 1-(n-butoxicarbonil)etilo, 1-[1-metilpropoxycarbonil]etilo, 1-[2-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-($CO-OCH_3$)etilo, 2-($CO-OC_2H_5$)etilo, 2-($CO-OCH_2-C_2H_5$)etilo, 2-[$CO-OCH(CH_3)_2$]etilo, 2-(n-butoxicarbonil)etilo, 2-[1-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-[2-metilpropoxycarbonil]etilo, 2-[$CO-OC(CH_3)_3$]etilo, 2-($CO-OCH_3$)propilo, 2-($CO-OC_2H_5$)propilo, 2-($CO-OCH_2-C_2H_5$)propilo, 2-[$CO-OCH(CH_3)_2$]propilo, 2-(n-butoxicarbonil)propilo, 2-[1-

metilpropoxycarbonil]propilo, 2-[2-
 metilpropoxycarbonil]propilo, 2-[CO-OC(CH₃)₃]propilo,
 3-(CO-OCH₃)-propilo, 3-(CO-OC₂H₅)propilo, 3-(CO-OCH₂-
 C₂H₅)propilo, 3-[CO-OCH(CH₃)₂]propilo, 3-(n-
 butoxycarbonil)propilo, 3-[1-
 Metilpropoxycarbonil]propilo, 3-[2-
 metilpropoxycarbonil]propilo, 3-[CO-OC(CH₃)₃]propilo,
 2-(CO-OCH₃)butilo, 2-(CO-OC₂H₅)butilo, 2-(CO-OCH₂-
 C₂H₅)butilo, 2-[CO-OCH(CH₃)₂]butilo, 2-(n-
 butoxycarbonil)butilo, 2-[1-
 metilpropoxycarbonil]butilo, 2-[2-
 metilpropoxycarbonil]butilo, 2-[CO-OC(CH₃)₃]butilo,
 3-(CO-OCH₃)butilo, 3-(CO-OC₂H₅)butilo, 3-(CO-OCH₂-
 C₂H₅)butilo, 3-[CO-OCH(CH₃)₂]butilo, 3-(n-
 butoxycarbonil)butilo, 3-[1-
 metilpropoxycarbonil]butilo, 3-[2-
 metilpropoxycarbonil]butilo, 3-[CO-OC(CH₃)₃]butilo,
 4-4(CO-OCH₃)butilo, 4-(CO-OC₂H₅)butilo, 4-(CO-OCH₂-
 C₂H₅)butilo, 4-[CO-OCH(CH₃)₂]butilo, 4-(n-
 butoxycarbonil)]butilo, 4-[1-
 metilpropoxycarbonil]butilo, 4-[2-
 metilpropoxycarbonil]butilo o 4-[OC-OC(CH₃)₃]butilo,
 preferibilmente con CH₂-CO-OCH₃, CH₂-CO-OC₂H₅, 1-(CO-
 OCH₃)etilo o 1-(CO-OC₂H₅) etilo;

116
[Handwritten signature]

metilpent-3-en-1-ilo, 2-metilpent-3-en-1-ilo, 3-metilpent-3-en-1-ilo, 4-metilpent-3-en-1-ilo, 1-metilpent-3-en-1-ilo, 2-metilpent-4-en-1-ilo, 3-metilpent-4-en-1-ilo, 4-metilpent-4-en-1-ilo, 1,1-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,1-dimetil-but-3-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-1-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,2-dimetil-but-3-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1,3-dimetil-but-3-en-1-ilo, 2,2-dimetil-but-3-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 2,3-dimetil-but-3-en-1-ilo, 3,3-dimetil-but-1-en-1-ilo, 3,3-dimetil-but-2-en-1-ilo, 1-etil-but-1-en-1-ilo, 1-etil-but-2-en-1-ilo, 1-etil-but-3-en-1-ilo, 2-etil-but-1-en-1-ilo, 2-etil-but-2-en-1-ilo, 2-etil-but-3-en-1-ilo, 1,1,2-trimetil-prop-2-en-1-ilo, 1-etil-1-metil-prop-2-en-1-ilo, 1-etil-2-metil-prop-1-en-1-ilo o 1-etil-2-metil-prop-2-en-1-ilo;

- alquínilo C_2-C_6 : grupos de hidrocarbóno de cadena recta o ramificada que tienen 2 a 6 y preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono y un triple enlace en cualquier posición, por ejemplo etínilo y alquínilo C_3-C_6 tales como prop-1-in-1-ilo, prop-2-

diclorobut-2-enil, 2-bromoalilo, E- y Z-3-bromoalilo, E- y Z-2,3-dibromoalilo, 3,3-dibromoalilo, 2,3,3-tribromoalilo y E- y Z-2,3-dibromobut-2-enilo;

- haloalquinilo C_2-C_6 : alquinilo C_2-C_6 , preferiblemente alquinilo C_3-C_4 como se mencionó anteriormente el cual es parcialmente o completamente sustituido, preferiblemente mono-, di- o trisustituido, por halógeno, en particular por flúor, cloro y/o bromo, es decir, por ejemplo, 1,1-difluorprop-2-in-1-ilo, 1,1-difluorobut-2-in-1-ilo, 4-fluorobut-2-in-1-ilo, 4-clorobut-2-in-1-ilo, 5-fluoropent-3-in-1-ilo o 6-fluorohex-4-in-1-ilo;

- cicloalquilo C_3-C_8 : ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo, cicloheptilo o ciclooctilo;

- C_3-C_8 -cicloalquil- C_1-C_4 -alquilo: alquilo C_1-C_4 , el cual porta un radical cicloalquil C_3-C_8 , por ejemplo

#4

ciclopropilmetilo, 1-ciclopropil-etilo, 2-
ciclopropil-etilo,

1-ciclopropilprop-1-ilo, 2-ciclopropilprop-1-ilo,

3-ciclopropilprop-1-ilo, 1-ciclopropilbut-1-ilo,

2-ciclopropilbut-1-ilo, 3-ciclopropilbut-1-ilo,

4-ciclopropilbut-1-ilo, 1-ciclopropilbut-2-ilo,

2-ciclopropilbut-2-ilo, 3-ciclopropilbut-2-ilo,

3-ciclopropilbut-2-ilo, 4-ciclopropilbut-2-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-et-1-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,

1-(ciclopropilmetil)-prop-1-ilo, ciclobutilmetilo,

1-ciclobutil-etilo, 2-ciclobutil-etilo,

1-ciclobutil-prop-1-ilo, 2-ciclobutil-prop-1-ilo,

3-ciclobutil-prop-1-ilo, 1-ciclobutilbut-1-ilo,

2-ciclobutilbut-1-ilo, 3-ciclobutilbut-1-ilo,

4-ciclobutilbut-1-ilo, 1-ciclobutilbut-2-ilo,

2-ciclobutilbut-2-ilo, 3-ciclobutilbut-2-ilo,

3-ciclobutilbut-2-ilo, 4-ciclobutilbut-2-ilo,

710

1-(ciclobutilmetil)-et-1-ilo,

1-(ciclobutilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,

1-(ciclobutilmetil)-prop-1-ilo, ciclopentilmetilo,

1-ciclopentil-etilo, 2-ciclopentil-etilo,

1-ciclopentil-prop-1-ilo, 2-ciclopentil-prop-1-ilo,

3-ciclopentil-prop-1-ilo, 1-ciclopentil-but-1-ilo,

2-ciclopentil-but-1-ilo, 3-ciclopentil-but-1-ilo,

4-ciclopentil-but-1-ilo, 1-ciclopentil-but-2-ilo,

2-ciclopentil-but-2-ilo, 3-ciclopentil-but-2-ilo,

3-ciclopentil-but-2-ilo, 4-ciclopentil-but-2-ilo,

1-(ciclopentilmetil)-et-1-ilo,

1-(ciclopentilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,

1-(ciclopentilmetil)-prop-1-ilo, ciclohexilmetilo,

1-ciclohexil-etilo, 2-ciclohexil-etilo,

1-ciclohexil-prop-1-ilo, 2-ciclohexil-prop-1-ilo,

3-ciclohexil-prop-1-ilo, 1-ciclohexil-but-1-ilo,

2-ciclohexil-but-1-ilo, 3-ciclohexil-but-1-ilo,

121
~~121~~

4-ciclohexil-but-1-ilo, 1-ciclohexil-but-2-ilo,
2-ciclohexil-but-2-ilo, 3-ciclohexil-but-2-ilo,
3-ciclohexil-but-2-ilo, 4-ciclohexil-but-2-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-et-1-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(ciclohexilmetil)-prop-1-ilo, cicloheptilmetilo,
1-cicloheptil-etilo, 2-cicloheptil-etilo,
1-cicloheptil-prop-1-ilo, 2-cicloheptil-prop-1-ilo,
3-cicloheptil-prop-1-ilo, 1-cicloheptil-but-1-ilo,
2-cicloheptil-but-1-ilo, 3-cicloheptil-but-1-ilo,
4-cicloheptil-but-1-ilo, 1-cicloheptil-but-2-ilo,
2-cicloheptil-but-2-ilo, 3-cicloheptil-but-2-ilo,
3-cicloheptil-but-2-ilo, 4-cicloheptil-but-2-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-et-1-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo,
1-(cicloheptilmetil)-prop-1-ilo, ciclooctilmetilo,
1-ciclooctil-etilo, 2-ciclooctil-etilo,

1-ciclooctil-prop-1-ilo, 2-ciclooctil-prop-1-ilo,
3-ciclooctil-prop-1-ilo, 1-ciclooctil-but-1-ilo,
2-ciclooctil-but-1-ilo, 3-ciclooctil-but-1-ilo,
4-ciclooctil-but-1-ilo, 1-ciclooctil-but-2-ilo,
2-ciclooctil-but-2-ilo, 3-ciclooctil-but-2-ilo,
3-ciclooctil-but-2-ilo, 4-ciclooctil-but-2-ilo,
1-(ciclooctilmetil)-et-1-ilo,
1-(ciclooctilmetil)-1-(metil)-et-1-ilo o
1-(ciclooctilmetil)-prop-1-ilo,
preferiblemente con ciclopropilmetilo,
ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo o
ciclohexilmetil.

Ejemplos de heterociclo de 5 a 6 miembros que tiene
1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que
consiste de N, O y S, incluyen:

- heterociclilo, en particular aromático, no saturado, por ejemplo furilo tales como 2-furilo y 3-furilo, tienilo tales como 2-tienilo y 3-tienilo, pirrolilo tales como 2-pirrolilo y 3-pirrolilo, isoxazolilo tales como 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo y 5-isoxazolilo, isotiazolilo tales como 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo y 5-isotiazolilo, pirazolilo tales como 3-pirazolilo, 4-pirazolilo y 5-pirazolilo, oxazolilo tales como 2-oxazolilo, 4-oxazolilo y 5-oxazolilo, tiazolilo tales como 2-tiazolilo, 4-tiazolilo y 5-tiazolilo, imidazolilo tales como 2-imidazolilo y 4-imidazolilo, oxadiazolilo tales como 1, 2,4-oxadiazolilo-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolilo-5-ilo y 1,3,4-oxadiazolilo-2-ilo, tiadiazolil tales como 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1, 2,4-tiadiazol-5-ilo y 1, 3,4-tiadiazol-2-ilo, triazolilo tales como 1,2,4-triazol-1-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo y 1,2,4-triazol-4-ilo, piridinilo tales como 2-piridinilo, 3-piridinilo y 4-piridinilo, piridazinilo tales como 3-piridazinilo y 4-piridazinilo, pirimidinilo tales como 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo y 5-pirimidinilo, adicionalmente 2-pirazinilo, 1,3,5-

124
~~124~~

triazin-2-ilo y 1, 2,4-triazin-3-ilo, en particular piridilo, pirimidilo, furilo y tienilo;

- Heterociclilo saturado, por ejemplo tetrahidrofuran-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, tetrahidrotiofen-2-ilo, tetrahidrotiofen-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, pirrolidin-2-ilo, pirrolidin-3-ilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxolan-4-ilo, 1,3-oxatiolan-2-ilo, 1,3-oxatiolan-4-ilo, 1,3-oxatiolan-5-ilo, 1,3-oxazolidin-2-ilo, 1,3-oxazolidin-3-ilo, 1,3-oxazolidin-4-ilo, 1,3-oxazolidin-5-ilo, 1, 2-oxazolidin-2-ilo, 1, 2-oxazolidin-3-ilo, 1, 2-oxazolidin-4-ilo, 1, 2-oxazolidin-5-ilo, 1,3-ditiolan-2-ilo, 1,3-ditiolan-4-ilo, pirrolidin-1-ilo, pirrolidin-2-ilo, pirrolidin-5-ilo, tetrahidropirazol-1-ilo, tetrahidropirazol-3-ilo, tetrahidropirazol-4-ilo, tetrahidropiran-2-ilo, tetrahidropiran-3-ilo, tetrahidropiran-4-ilo, tetrahidrotiopiran-2-ilo, tetrahidrotiopiran-3-ilo, tetrahidropiran-4-ilo, piperidin-1-ilo, piperidin-2-ilo, piperidin-3-ilo, piperidin-4-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 1,3-dioxan-4-ilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 1, 4-dioxan-2-ilo, 1,3-oxatian-2-ilo, 1,3-oxatian-4-ilo,

1,3-oxatian-5-ilo, 1,3-oxatian-6-ilo, 1, 4-oxatian-2-ilo, 1, 4-oxatian-3-ilo, morfolin-2-ilo, morfolin-3-ilo, morfolin-4-ilo, hexahidropiridazin-1-ilo, hexahidropiridazin-3-ilo, hexahidropiridazin-4-ilo, hexahidropirimidin-1-ilo, hexahidropirimidin-2-ilo, hexahidropirimidin-4-ilo, hexahidropirimidin-5-ilo, piperazin-1-ilo, piperazin-2-ilo, piperazin-3-ilo, hexahidro-1,3,5-triazin-1-ilo, hexahidro-1,3,5-triazin-2-ilo.

Sustituyentes sobre el heterociclilo o fenilo son seleccionados usualmente del grupo que consiste de halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , metilenedioxi, CN y alquilcarbonilo C_1-C_4 .

En la fórmula I, la variable A o el elemento estructural

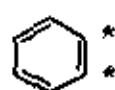


denota un carbociclo de 5 a 6 miembros o un heterociclo de 5 a 6 miembros que tiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de N, O y S, tales ciclos se fusionan al anillo oxazin(eti)ona vía dos átomos de carbono. En esta representación de la fórmula de la variable A, las posiciones de los dos * asteriscos denotan los átomos de carbono que son compartidos por el anillo oxazin(eti)ona y el anillo fusionado con oxazin(eti)ona. Ejemplos de carbociclos de 6 miembros son, en adición al benceno, también ciclohexeno, 1,3- y 1,4-ciclohexanodieno y ciclopenteno. Ejemplos de heterociclos de 5 a 6 miembros fusionados son los grupos heteroaromáticos mencionados anteriormente que tienen dos miembros de anillo de carbono adyacentes y sus derivados di- y tetrahidro que retienen al menos un doble enlace C=C, por ejemplo piridina, pirazina, piridazina, pirimidina, furan, dihidrofuran, tiofen, tiofendióxido, 2,3- y 2,5-dihidrotiofen, 2,3- y 2,5-dihidrotiofendióxido, pirrol, dihidropyrrol, 1,3-dioxolan, isoxazol, oxazol, 2,3-dihidrooxazol, isotiazol, tiazol, pirazol, pirazolina, imidazol, 2,3-dihidromidazol, 1,2,3-triazol, 1,1-dioxo-2, 3-dihidroisotiazol, 2,3-dihidro-1,4-dioxina, 2,3-dihidro-

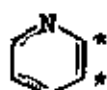
128
128

1,4-oxazina, 2,4- y 2,6-dihidro-1,3-oxazina, 2,3-dihidro-1,4-tiazina y 2,4-dihidro-1,3-tiazina.

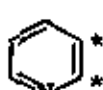
Anillos A fusionados preferidos son aromáticos y son en particular seleccionados de los anillos de la fórmula A1 a A37 mostrados adelante:



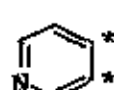
(A1)



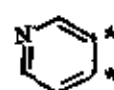
(A2)



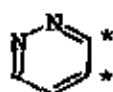
(A3)



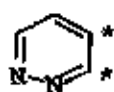
(A4)



(A5)



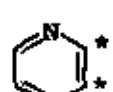
(A6)



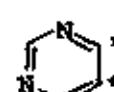
(A7)



(A8)



(A9)



(A10)



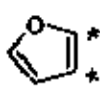
(A11)



(A12)



(A13)



(A14)



(A15)



(A16)



(A17)



(A18)



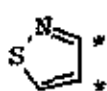
(A19)



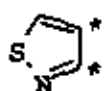
(A20)

128
128

(A21)



(A22)



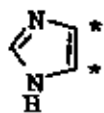
(A23)



(A24)



(A25)



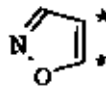
(A26)



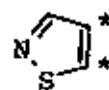
(A27)



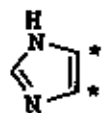
(A28)



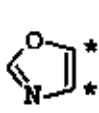
(A29)



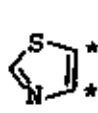
(A30)



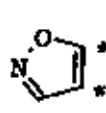
(A31)



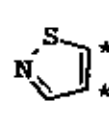
(A32)



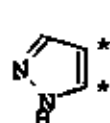
(A33)



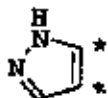
(A34)



(A35)



(A36)



(A37)

Aquí, los anillos A24 y A37, A25 y A36 y A26 y A31 son en cada caso tautómeros del uno al otro.

En los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención, los radicales A, por ejemplo el radical A1 a A37, pueden ser no sustituidos o, dependiendo del número de valencias libres, portar 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1 o 2, sustituyentes R^3 idénticos o diferentes. Aquí, el número de sustituyentes R_3 se indica por la variable n. En los radicales de la fórmula A12, A15, A18, A24, A25,

A26, A31, A36 y A37, el átomo de hidrógeno ubicado en el nitrógeno puede también ser reemplazado por un sustituyente R^3 , en donde R^3 en este caso es alquilo o haloalquilo.

Anillos A de 6 miembros tales como el benceno o piridina preferiblemente portan un sustituyente R^3 en la posición 6 (la posición meta a el átomo de carbono que porta el grupo $C=Z$), a menos que exista un heteroátomo en esta posición.

Con respecto a la actividad fungicida de los compuestos I, los sustituyentes Z, R_1 , R_2 , R_3 y el índice n independientemente el uno del otro, pero preferiblemente en combinación con uno otro, tienen los siguientes significados:

Z es oxígeno;

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquilo C_1-C_6 , el cual se

130
~~130~~

sustituye por OR^4 o cicloalquilo- C_3-C_6 -alquilo- C_1-C_4 . Aquí R^4 tiene el significado dado anteriormente y es en particular alquilo C_1-C_4 . R^1 es en particular alquilo C_1-C_6 , alquénilo C_3-C_4 , alquínilo C_3-C_4 o cicloalquilmetilo C_3-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , fluoroalquilo C_1-C_3 , flúor C_1-C_3 /cloroalquilo o ciclopropilmetilo;

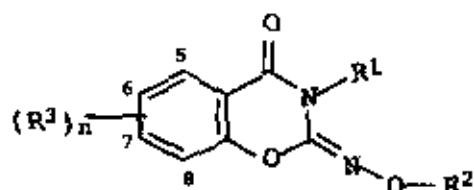
R^3 alquilo C_1-C_4 , en particular metilo, haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometilo, trifluormetilo o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalcoxi C_1-C_4 , en particular difluormetoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

n 1, 2, 3 o 4, en particular 1 o 2.

El ciclo A fusionado se selecciona en particular del grupo que consiste de benceno, (fórmula A1), piridina (fórmula A2 a A5) y tiofeno (fórmula A13, A16, y A19).

Si R^1 denota alquilo COOR^5 -sustituido, alquenoilo o alquinilo, R^5 es preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$. Si R^1 denota $\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquenoilo o -alquinilo, R^6 es preferiblemente hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y R^7 preferiblemente hidrógeno. Si R^1 denota NR^6R^7 -sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, -alquenoilo o -alquinilo, R^6 y R^7 independientemente uno del otro son preferiblemente hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o R^6 y R^7 juntos con el átomo de nitrógeno al cual ellos están adheridos desde un anillo de morfolino, piperidino, piperazina o pirrolidina. Si R^1 denota SR^8 -sustituido alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, -alquenoilo o -alquinilo, R^8 es preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Compuestos I particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula I-A1



(I-A1)

En el cual n , R^1 , R^2 y R^3 son como se define adelante:

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , o cicloalquilo- C_3-C_6 -alquilo- C_1-C_4 , especialmente alquilo C_3-C_6 , alquenilo C_3-C_4 , haloalquenilo C_3-C_4 , alcoxialquilo C_1-C_4 , y cicloalquilmetilo C_3-C_6 ;

R^2 es alquilo C_1-C_3 , haloalquilo o C_1-C_3 ;

R^3 es alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometilo, trifluormetilo, o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalquilo C_1-C_4 , en particular difluorometoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

n es 1, o 2.

Entre estos, se da particular preferencia a los compuestos I-A1 en el cual uno de los sustituyente R^3 se ubica en 1 posición 6.

Se da particular preferencia a los compuestos de la fórmula I-A1 en el cual R^2 es ciclopropilmetilo y R^1 , R^3 y n son como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula I-A1 son los compuestos de I-A1.1 a I-A1.128 en el cual las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la tabla 1.

Tabla 1:

	R^1	R^2	n	R^3
I-A1.1	n-propilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.2	n-propilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.3	n-propilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.4	n-propilo	metilo	1	6-yodo

I-A1.5	n-propilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.6	n-propilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.7	n-propilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.8	n-propilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.9	n-propilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.10	n-propilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.11	n-propilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.12	n-propilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.13	n-propilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1. 14	n-propilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.15	n-propilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1. 16	n-propilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1. 17	n-butilo	metilo	1	6-flúor
I-A1. 18	n-butilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.19	n-butilo	metilo	1	6-bromo

735
133

I-A1.20	n-butilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.21	n-butilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.22	n-butilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.23	n-butilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.24	n-butilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.25	n-butilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.26	n-butilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.27	n-butilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.28	n-butilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.29	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1. 30	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.31	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.32	n-butilo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1.33	2-butilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.34	2-butilo	metilo	1	6-cloro

126
136

I-A1.35	2-butilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.36	2-butilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.37	2-butilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.38	2-butilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.39	2-butilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.40	2-butilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.41	2-butilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.42	2-butilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.43	2-butilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.44	2-butilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.45	2-butilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.46	2-butilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.47	2-butilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
	R ¹	R ²	n	R ³
I-A1.48	2-butilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-yodo

I-A1.49	Isobutilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.50	Isobutilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.51	Isobutilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.52	Isobutilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.53	Isobutilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.54	Isobutilo	etilo	1	6-cloro
I-A1.55	Isobutilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.56	Isobutilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.57	Isobutilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.58	Isobutilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.59	Isobutilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.60	Isobutilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.61	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.62	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.63	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.64	Isobutilo	2,2,2-trifluorometil	1	6-yodo

		o		
I-A1.65	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-flúor
I-A1.66	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-cloro
I-A1.67	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-bromo
I-A1.68	ciclopropilometi lo	metilo	1	6-yodo
I-A1.69	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-flúor
I-A1.70	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-cloro
I-A1.71	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-bromo
I-A1.72	ciclopropilometi lo	etilo	1	6-yodo
I-A1.73	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.74	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.75	ciclopropilometi lo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.76	ciclopropilometi	n-propilo	1	6-yodo

	lo			
I-A1.77	ciclopropilometi lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.78	ciclopropilometi lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.79	ciclopropilometi lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.80	ciclopropilometi lo	2,2,2- trifluorometil o	1	6-yodo
I-A1.81	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-flúor
I-A1.82	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-cloro
I-A1.83	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-bromo
I-A1.84	E-3-cloro-2- propenilo	metilo	1	6-yodo
I-A1.85	E-3-cloro-2- propenilo	etilo	1	6-flúor
I-A1.86	E-3-cloro-2- propenilo	etilo	1	6-cloro

~~146~~

I-A1.87	E-3-cloro-2-propenilo	etilo	1	6-bromo
I-A1.88	E-3-cloro-2-propenilo	etilo	1	6-yodo
I-A1.89	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.90	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.91	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.92	E-3-cloro-2-propenilo	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.93	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.94	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-cloro
	R ¹	R ²	n	R ³
I-A1.95	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.96	E-3-cloro-2-propenilo	2,2,2-trifluorometil o	1	6-yodo

JAT

I-A1.97	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-flúor
I-A1.98	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-cloro
I-A1.99	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-bromo
I-A1.100	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	metilo	1	6-yodo
I-A1. 101	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-flúor
I-A1. 102	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-cloro
I-A1. 103	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-bromo
I-A1.104	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	etilo	1	6-yodo
I-A1. 105	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-flúor
I-A1.106	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-cloro
I-A1.107	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-bromo
I-A1.108	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	n-propilo	1	6-yodo
I-A1.109	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2, 2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.110	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.111	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo
I-A1.112	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_3$	2,2,2- trifluorometil	1	6-yodo

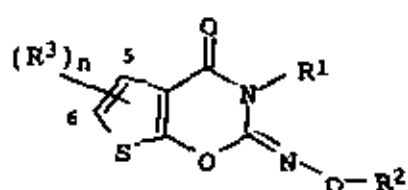
142
~~142~~

		o		
I-A1.113	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-flúor
I-A1.114	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-cloro
I-A1.115	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-bromo
I-A1.116	CH ₂ C-CH	metilo	1	6-yodo
I-A1.117	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-flúor
I-A1.118	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-cloro
I-A1.119	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-bromo
I-A1.120	CH ₂ C-CH	etilo	1	6-yodo
I-A1. 121	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-flúor
I-A1. 122	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-cloro
I-A1. 123	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-bromo
I-A1. 124	CH ₂ C-CH	n-propilo	1	6-yodo
I-A1. 125	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-flúor
I-A1.126	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-cloro
I-A1.127	CH ₂ C-CH	2,2,2- trifluorometil o	1	6-bromo

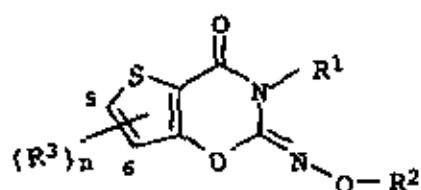
I-A1.128	CH ₂ C-CH	2,2,2-trifluorometilo	1	6-yodo
I-A1.129	n-propilo	n-propilo	0	
I-A1. 130	n-propilo	n-propilo	1	6-metilo
I-A1.131	metilo	n-propilo	1	6-metilo
I-A1.132	n-propilo	metilo	1	6-metilo
I-A1.133	n-propilo	metilo	1	6-Metoxi
I-A1.134	ciclopropilometilo	2-propilo	1	6-yodo
I-A1. 135	ciclopropilometilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1.136	n-butilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1. 137	n-propilo	ciclopropilometilo	1	6-yodo
I-A1.138	n-butilo	2-propilo	1	6-yodo
I-A1.139	n-propilo	2-propilo	1	6-yodo

En la Tabla 1 y en las Tablas 2 y 3 adelante, el prefijo del sustituyente denota su posición en el anillo A fusionado.

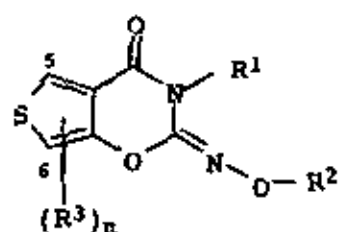
Adicionalmente se da particular preferencia a los compuestos de la fórmula I-A13, I-A16 y I-A19



(I-A13)



(I-A16)



(I-A19)

En el cual n , R^1 , R^2 y R^3 son como se define adelante:

R^1 es alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi- C_2-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , o cicloalquilo- C_3-C_6 -alquilo- C_1-C_4 , especialmente alquilo C_3-

C₆, alqueno C₃-C₄, haloalqueno C₃-C₄, alcoxialquilo C₁-C₄, y cicloalquilmetilo C₃-C₆;

R² es alquilo C₁-C₃, haloalquilo o C₁-C₃;

R³ es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, en particular metilo, haloalquilo C₁-C₄, en particular difluorometilo, trifluormetilo o 2,2,2-trifluoroetilo, haloalcoxi C₁-C₄. E particular difluorometoxi, o, particularmente preferible, halógeno. De preferencia muy particular se da para cloro, bromo o yodo;

n es 1, o 2.

Entre estos, se da particular preferencia a los compuestos I-A1 en el cual uno de los sustituyente R³ se ubica en 1 posición 6.

Se da particular preferencia a los compuestos de la fórmula I-A1 en el cual R^2 es ciclopropilmetilo y R^1 , R^3 y n son como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula I-A1 son los compuestos de I-A1.13, IA16 y I-A19 son los compuestos en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada uno de los casos tienen los significados dados en una de las filas de las tablas 2 (Compuestos I-A13.1 a I.A13.18, IA16.1 a I.A16.18 y IA19.1 a IA19.18).

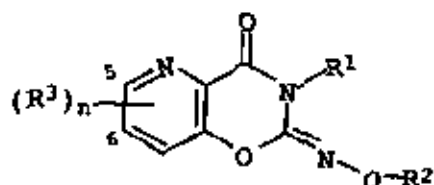
Tabla 2:

	R^1	R^2	n	R^3
1	n-propilo	metilo	1	5-cloro
2	n-propilo	metilo	1	6-cloro
3	n-propilo	metilo	0	--
4	n-butilo	metilo	1	5-cloro
5	n-butilo	metilo	1	6-cloro
6	n-butilo	metilo	0	--
7	n-propilo	etilo	1	5-cloro

147
147

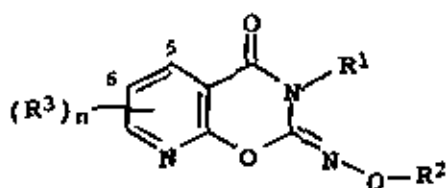
8	n-propilo	etilo	1	6-cloro
9	n-propilo	etilo	0	--
10	n-butilo	etilo	1	5-cloro
11	n-butilo	etilo	1	6-cloro
12	n-butilo	etilo	0	--
13	n-propilo	n-propilo	1	5-cloro
14	n-propilo	n-propilo	1	6-cloro
15	n-propilo	n-propilo	0	--
16	n-butilo	n-propilo	1	5-cloro
17	n-butilo	n-propilo	1	6-cloro
18	n-butilo	n-propilo	0	--

Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A2 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A2.1 a I-A2.18).



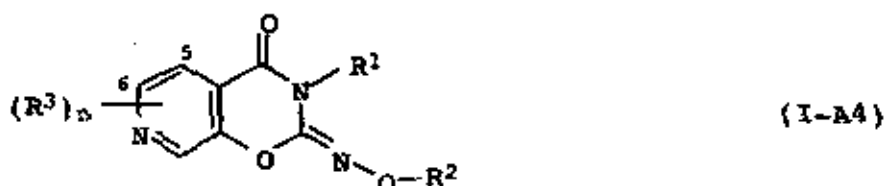
(I-A2)

Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A3 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A3.1 a I-A3.18).

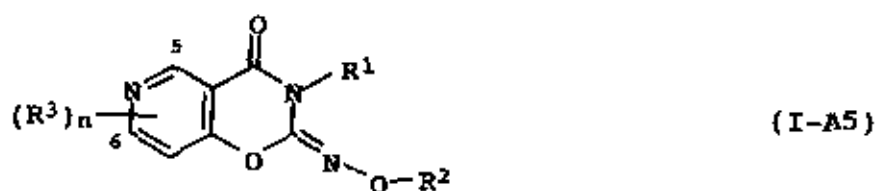


(I-A3)

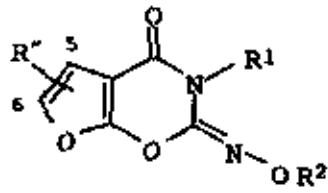
Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A4 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A4.1 a I-A4.18).



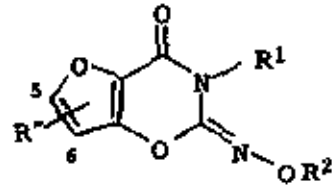
Ejemplo de compuestos I preparados son adicionalmente de la fórmula general I-A5 en los cuales las variables R^1 , R^2 y R^3 en cada caso tienen los significados dados en una fila de la Tabla 2 (compuestos I-A5.1 a I-A5.18).



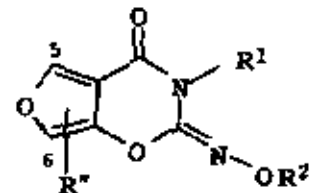
Ejemplos adicionales de los compuestos I de acuerdo con la invención son los compuestos de la fórmula general I-A6, I-A9, I-A10, I-A11, I-A12, I-A14, I-A15, I-A17, I-A18, I-A20, I-A27, I-A31, I-A33, I-A36, I-A37 en donde las variables R^1 , R^2 y R' o R'' en cada caso tiene los significados dados en uno de las filas 1 a 27 o 19 a 36 de la Tabla 3.



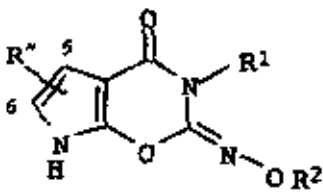
(I-A11)



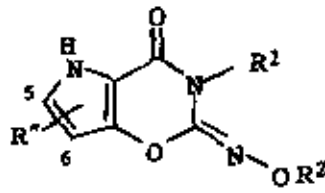
(I-A14)



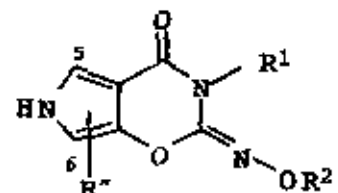
(I-A17)



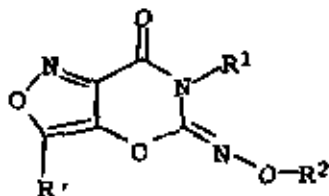
(I-A15)



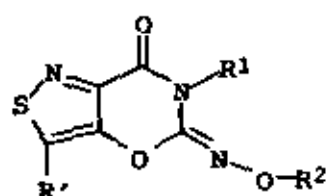
(I-A12)



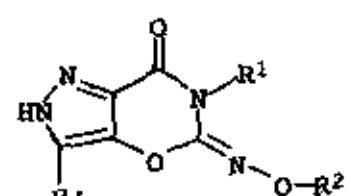
(I-A18)



(I-A21)

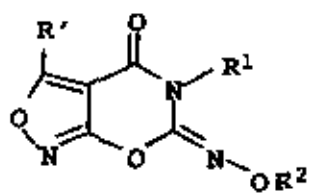


(I-A22)

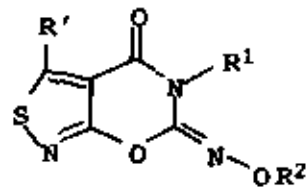


(I-A24/A37*)

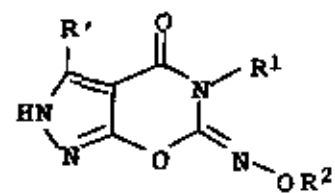
151



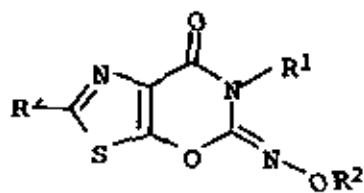
(I-A20)



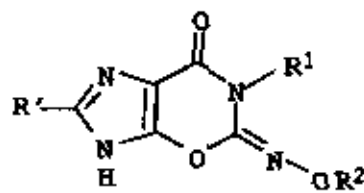
(I-A23)



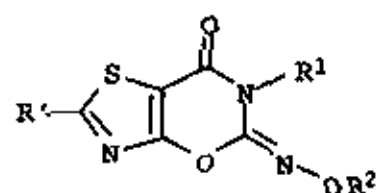
(I-A25/A36*)



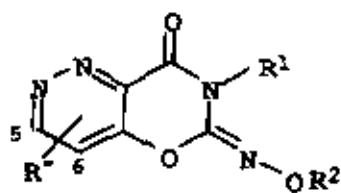
(I-A27)



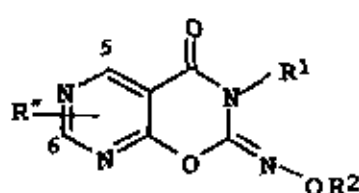
(I-A26)



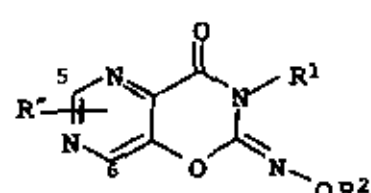
(I-A33)



(I-A6)



(I-A8)



(I-A10)

Tabla 3:

	R ¹	R ²	n	R'	R''
1	n-propilo	metilo	1	--	5-cloro
2	n-propilo	metilo	1	--	6-cloro
3	n-butilo	metilo	1	--	5-cloro
4	n-butilo	metilo	1	--	6-cloro
5	n-propilo	etilo	1	--	5-cloro
6	n-propilo	etilo	1	--	6-cloro

152
152

7	n-butilo	etilo	1	--	5-cloro
8	n-butilo	etilo	1	--	6-cloro
9	n-propilo	n-propilo	1	--	5-cloro
10	n-propilo	n-propilo	1	--	6-cloro
11	n-butilo	n-propilo	1	--	5-cloro
12	n-butilo	n-propilo	1	--	6-cloro
13	ciclopropil ometilo	metilo	1	--	5-cloro
14	ciclopropil ometilo	metilo	1	--	6-cloro
15	ciclopropil ometilo	etilo	1	--	5-cloro
16	ciclopropil ometilo	etilo	1	--	6-cloro
17	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	--	5-cloro
18	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	--	6-cloro
19	n-propilo	metilo	0		H
20	n-butilo	metilo	0		H
21	n-propilo	etilo	0		H
22	n-butilo	etilo	0		H

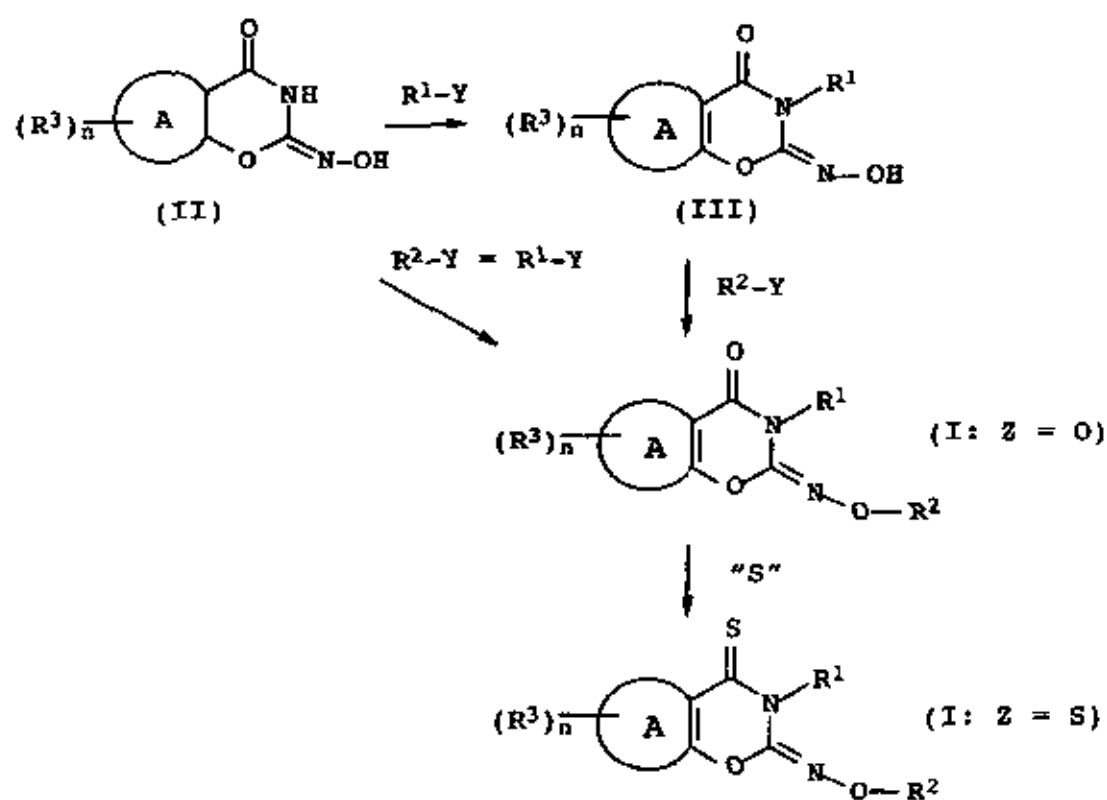
153

23	n-propilo	n-propilo	0		H
24	n-butilo	n-propilo	0		H
25	ciclopropil ometilo	metilo	0		H
26	ciclopropil ometilo	etilo	0		H
27	ciclopropil ometilo	n-propilo	0		H
28	n-propilo	metilo	1	cloro	--
29	n-butilo	metilo	1	cloro	--
30	ciclopropil ometilo	metilo	1	cloro	--
31	Propilo	etilo	1	cloro	--
32	n-butilo	etilo	1	cloro	--
33	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	cloro	--
34	n-propilo	n-propilo	1	cloro	--
35	n-butilo	n-propilo	1	cloro	--
36	ciclopropil ometilo	n-propilo	1	cloro	

154

Los compuestos de oxazinona de la fórmula I puede ser preparado en una forma análoga a un proceso descrito en la literatura (ver *Chemise Berichte* 97, (1964), p. 3012 y 98, (1965) p. 144) mostrado en el esquema 1. En el esquema 1, las variables R^1 , R^2 , R^3 , n y A son como se definió anteriormente. Y denota un grupo saliente desplazable nucleofílicamente.

Esquema 1:



155

Para este fin, las 2-hidroxiiminooxazinonas de la fórmula II son alquilatadas sucesivamente para dar los compuestos I. si R^1 y R^2 son idénticos, la alquilación puede ser llevada a cabo en una etapa.

De otra manera, la alquilación se lleva a cabo en dos etapas sucesivas. Usualmente, la alquilación en el anillo del átomo de nitrógeno de II se lleva a cabo primero haciendo reaccionar II con un agente de alquilación R^1-Y , y el átomo de oxígeno de grupo hidroxiimino se adhiere después (mostrado en el esquema 1). Sin embargo, dependiendo de los sustratos y las condiciones de reacción, el orden también puede ser cambiado de tal forma que los compuestos de oxazinona I en donde $R^1 = H$ y $Z = O$ son obtenidos inicialmente los cuales son luego alquilados con un agente de alquilación R^1-Y para dar el compuesto I en donde $R^1 \neq H$ y $Z = O$ (no mostrado en el esquema 1). Mediante simples experimentos preliminares, la persona experta en la técnica puede determinar fácilmente cual secuencia de alquilación es más adecuada para preparar el compuesto I.

Agentes de alquilación adecuados son los compuestos en los cuales los radicales R^1 o R^2 son adheridos a un grupo saliente, adecuado, es decir desplazable, nucleofílicamente. Los grupos salientes acostumbrados, por ejemplo, los siguientes radicales: cloro, bromo, yodo, metilsulfonilo, fenilsulfonilo, toluenosulfonilo, trifluorometilsulfonilo. En general, el agente de alquilación se emplea en al menos la cantidad estequiométrica requerida, es decir en una cantidad equimolar, preferiblemente en una cantidad de entre 1 a 2 por mol de compuesto II o III. Agentes de alquilación volátiles pueden también ser empleados en un exceso relativamente largo. Si R^1 y R^2 son idénticos y la alquilación del anillo de nitrógeno y la función hidroxilo están para ser efectuadas simultáneamente, al menos 2 moles de agente de alquilación son empleados correspondientemente por mol del compuesto II.

Las alquilaciones son preferiblemente llevadas a cabo en la presencia de una base. Bases adecuadas son, en principio, todos los compuestos básicos capaces de protonar el grupo amida o el grupo hidroxilo de la función hidroxiimino de II o III estos incluyen las alcóxidas, amidas, hidruros, hidróxidos, carbonatos y

157

bicarbonatos de metales álcali o metales de tierras alcalinas, en particular de litio, potasio, sodio o calcio. Ejemplo son los alcóxidos de potasio o sodio de metano, de etanol, de n-propanol, de isopropanol, n-butanol y de terc-butanol, adicionalmente hidruro de sodio, hidruro de calcio, amida de sodio, amida de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de calcio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, diisopropilamida de litio. También son adecuadas las aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, etc. Adicionalmente son adecuados los compuestos de organolitio tales como metilitio, n-butilitium, n-hexilitium, fenilitium o reactivos de Grignard, por ejemplo de metano, etano, butano, hexano, ciclohexano o benceno preferiblemente, al menos en cantidad equimolar de base, basados en los compuestos II o III se emplean. La proporción molar de base (calculado como equivalentes bases) de compuestos II o III está en particular en el rango de 1:1 a 1:5. las aminas terciarias también pueden ser empleadas en exceso relativamente largo, por ejemplo como solventes o cosolventes.

La reacción es llevada a cabo preferiblemente en un solvente orgánico. Solventes adecuados son todos los solventes que son usualmente empleados para alquilaciones y los cuales disuelven los reactivos en la reacción a un grado suficiente y son por su parte inertes. Se da preferencia a solventes polares apróticos, por ejemplo cetonas, tales como acetonas o metil etil cetona, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amida tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, n-metilpirrolidona y ureas cíclicas, adicionalmente éteres alicíclicos y alifáticos tales como metil terc-butil éter, diisopropil éter, dimetoxi etano, diglicol dimetil éter, dioxano y tetrahidrofurano, y también compuestos aromáticos tales como tolueno, xileno o clorobenceno, y mezclas de estos solventes.

Dependiendo de la reactividad de los sustratos y los agentes de alquilación, la temperatura requerida para la alquilación puede estar en el rango de -80 a +150 °C. es preferible llevar a cabo la alquilación a temperaturas en el rango de -20 a +110 °C.

El trabajo del producto de reacción para dar el compuesto I objetivo puede ser llevado a cabo usando los

159

métodos acostumbrados para este propósito. En general la mezcla de reacción es inicialmente trabajada por extracción, o el solvente utilizado es removido por los métodos acostumbrados, por ejemplo mediante destilación. También es posible después de dilución de la mezcla de reacción con agua, extraer el compuesto I objetivo de la mezcla de reacción usando un solvente orgánico volátil para esta parte se remueve de nuevo mediante destilación. También es posible precipitar el compuesto objetivo de la mezcla de reacción agregando agua. Esto da un producto crudo que contiene el producto del valor I. para purificación adicional, es posible usar los métodos acostumbrados tales como cristalización o cromatografía, por ejemplo sobre alúmina o sílica gel. También es posible cromatografiar las sustancias obtenibles mediante el proceso de adsorbatos activos óptimamente para obtener enantiómeros puros.

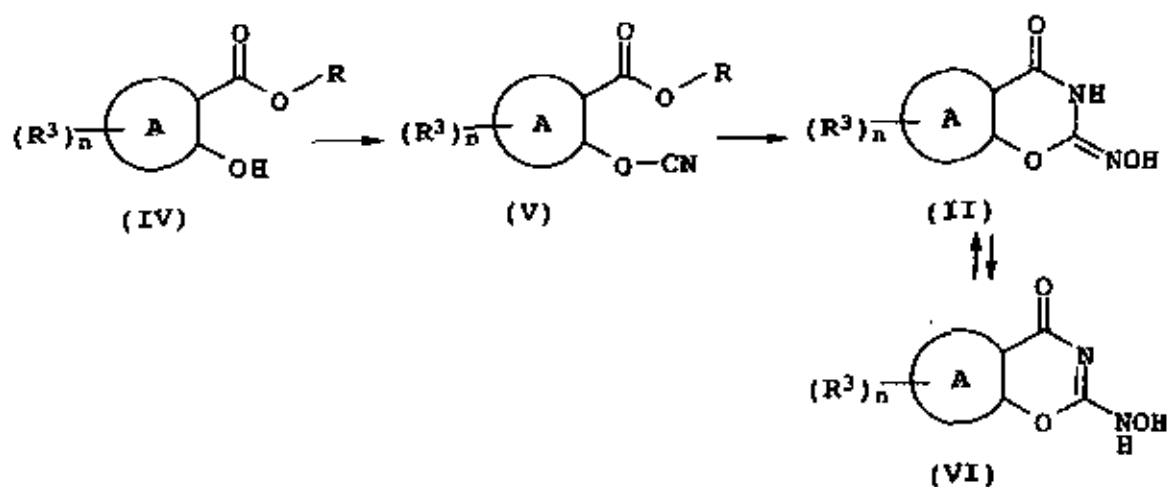
Después de la alquilación, el grupo ceto en I puede ser convertido en función tiocarbonilo usando los agentes azufrantes acostumbrados "S", dando los compuestos oxazinetiona I en donde $Z = S$.

Para este fin, los compuestos I se hacen reaccionar con agentes azufrantes acostumbrados por ejemplo P_2S_5 o reactivo Lawesson's [2,4-bis-(4-metoxifenil)-1,3-ditia-2,4-difosfetane-2,4-disulfida]. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un solvente orgánico inerte, por ejemplo uno de los compuestos aromáticos o éteres mencionados anteriormente, o mezclas de estos, a temperaturas en el rango de 0 a 150 °C. los procesos correspondientes son conocidos de Us 3,755,582, que se incorpora expresamente aquí por vía de referencia.

Los materiales de partida II pueden ser preparados análogamente a la literatura mencionada anteriormente, en la manera mostrada en el esquema 2, partiendo de ésteres de ácido orto-hidroxicarboxílico o α - de la fórmula IV. El compuesto II está en un estado estable con su tautómero IV, que solo es de menos importancia para la alquilación posterior. En la fórmula IV y V, R es, por ejemplo, un grupo alquilo C_1-C_4 , en particular un grupo metilo.

161
161

Esquema 2:



En una primera etapa un éster de ácido orto-hidroxicarboxílico o α - de la fórmula IV se hace reaccionar con un agente de cianación tal como bromuro de cianógeno o cloruro de cianógeno para dar el cianato IV. El agente de cianación se emplea generalmente en cantidades estequiométricas, es decir en cantidades equimolares basadas en IV en donde es posible desviar la estequiometría exacta, pero estas desviaciones podrían no ser más del 20 mol %. La cianación generalmente se lleva a cabo a temperaturas en el rango de menos 80 a +100 °C, preferiblemente en el rango de -40 a +60 °C. La reacción preferiblemente se lleva a cabo en la presencia de unas bases auxiliares adecuadas son la bases mencionadas para

162
162

la aquilación. Las bases preferidas son las aminas terciarias. La base se emplea preferiblemente en cantidades equimolares, basadas en IV, estas son posibles de desviar de la estequiometría exacta.

La cianación de IV se lleva generalmente a cabo en un solvente orgánico. Los solventes orgánicos adecuados son, en principio, todos los solventes utilizados en la técnica en la cual los reactivos son solubles en un grado suficiente durante la reacción y que por su parte son inertes. Estos incluyen en particular, solventes polares apróticos, por ejemplo cetonas, tales como acetona o metil etil cetona, nitrilos, tales como acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amidas, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida o n-metilpiperidilona, urea cíclicas, éteres alicíclicos y alifáticos, tales como dietileter, diisopropileter, metil terc-butileter, dimetoxietano, diglicol dimetil éter, dioxano o tetrahidrofurano, y también hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xilenos o clorobenceno, y mezclas de estos solventes.

La ciclización se lleva a cabo para dar el 2-hidroximinooxazinona II haciendo reaccionar V con

hidroxilamina o una sal acostumbrada, por ejemplo el cloro o sulfato de hidroxilamina. Aquí, la hidroxilamina se emplea preferiblemente en una cantidad estequiométrica, es decir al menos equimolar, también es posible usar un exceso de hidroxilamina que, sin embargo, preferiblemente no debe ser mayor de 50 mol %, basado en la estequiométrica de la reacción. Las temperaturas de reacción están generalmente en el rango de -20 a +150 °C y preferiblemente en el rango de + 20 a 110 °C.

La ciclización de V se lleva a cabo usualmente en un solvente orgánico, por ejemplo uno de los solventes mencionados anteriormente, o una mezcla de estos con agua. Los solventes preferidos son alcoholes, en particular alcanoles C₁-C₃, tales como metanol, etanol, n- o isopropanol y mezclas de estos, y también sus mezclas con agua. También puede ser ventajoso cambiar el solvente durante el curso de la reacción. Así, se ha encontrado conveniente partir inicialmente la reacción en un solvente orgánico, preferiblemente unos de los alcoholes mencionados anteriormente, y luego concluir la reacción en agua.

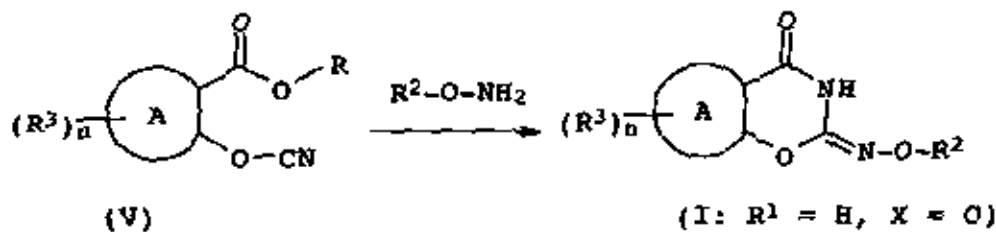
164
164

Ocasionalmente, la conversión puede mejorar mediante la adición de una base durante el curso de la reacción. Las bases adecuadas para este propósito son inter alia los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de metales alcali y metales de tierras alcalinas, por ejemplo bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de calcio y carbonato de calcio, y también aminas terciarias, tales como trietilamina o piridina.

En cambio de hidroxilamina o sus sales, también es posible, como se muestra en el esquema 3, usar hidroxilaminas O-alquilatadas R^2-O-NH_2 o sales de estas, por ejemplo los haluros o sulfatos, dando las oxazinonas I en donde $R^1 = H$. las condiciones de reacción corresponden a las condiciones mencionadas para la reacción con hidroxilamina.

165

Esquema 3:



Los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención pueden ser utilizados como fungicidas en su forma neutral o en la forma de una sal, ambas sales de adición ácida y sales de aniones de los compuestos I con los cationes acostumbrados son adecuados. Las sales útiles agrícolamente adecuadas son especialmente las sales de aquellos cationes o las sales de adición ácida de aquellos ácidos a los cuales los cationes y aniones, respectivamente, no afectan adversamente la actividad fungicida de los compuestos I. Así, los cationes adecuados son en particular los iones de metales alcalis, preferiblemente sodio y potasio de metales de tierras alcalinas, preferiblemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, zinc y hierro, y también el ion de amonio que, si se desea, puede llevar de 1 a 4 sustituyentes de alquilo

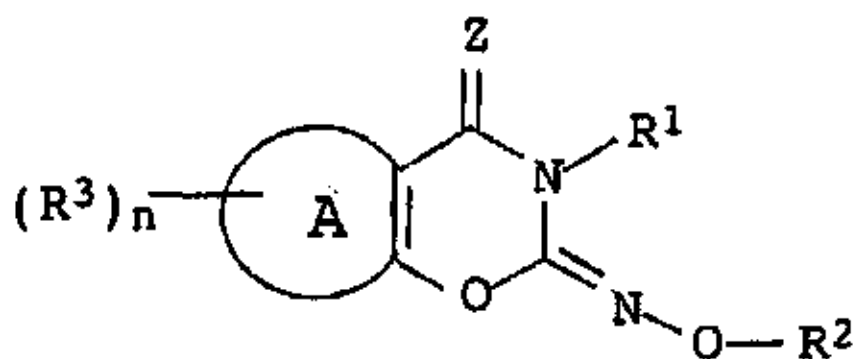
8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	DE	21 de Mayo de 2001	101 24 798.2

9	Comprobante de pago No.: 03-85,516	Fecha: Noviembre 24 de 2003
---	------------------------------------	-----------------------------

10	Anexos:
☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 400.000.00.
☐	Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
☒	Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
☒	Poderes, si fuere el caso.
☒	Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
☐	Declaraciones.
☒	Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
☒	Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
☒	Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
☒	Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
☐	De ser el caso, copia del contrato de acceso.
☐	De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
☐	De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
☒	Arte final 12x12
☐	De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
☐	Otros

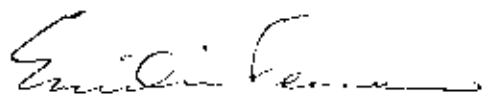
11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

PRP

Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen- und -zeichen).

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Yo (Nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, al primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Consúl de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñanzas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiales.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal
de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, das erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fällen der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder kolumbianischen Konsul im Ausland, und wenn es ein Hindernis sei, mittelst der beglaubigten Beglaubigung. Wenn einer der Genannten abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, besteht, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter denselben Bedingungen, werden den genannten Rechtsvertreter die Befugnisse, um den Schutz meines (unsere) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb, in diesem (unserem) (wir) die genannten Befugnisse zu tätigen ermächtige(n), damit sie uns vornehmen oder Personen, die die Rechte ausüben, oder nicht, vor allen von dem Staat oder streitigem Verwaltungs- und Justizbehörden in allen was sich auf folgende Angelegenheiten zu vertreten: a) Erlangung von Patente(n), Marken und Zeichnungen; Registrierung von Marken, Warenzeichen, Dienstleistungen, Warenzeichen, Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung, Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, Annullierung und die Registrierung von Verträgen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verknüpft sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) dergleichen oben bestimmten Angelegenheiten. Diese Befugnisse werden, davon Abstand nehmen, annullieren, verzichten, Meldungen annehmen, aussergerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen die Handlungen der halbamtlichen Vertreter.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift
ppa. Richters

U.E.Nr. 1407/89

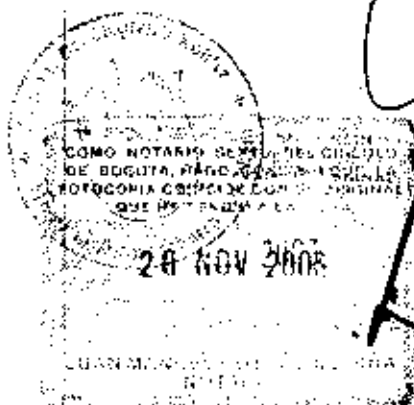
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst.
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheine ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter

Notarassessor

als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Justizrat Dr. Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des begedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM

LUZ ANHAGA DE HERBEN
INDUCTORA E INTERMEDIARIA
Resolución No. 599 Managua

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M. 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$ US. 6.- por Don E. F. M. H.



Nº - 0077

Martha Niño de Stand
Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES

Bogotá No 85061
12 ABR. 1989
HACE CONSTAR

En el 30/11/88
Cartha Niño
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en ese fecha
las funciones de notario.

Cartha Niño
MISABEL RAMOS ACUÑA
Jefe de Legación General

COMO NOTARIO DEXTO DEL CIRCUITO
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

20 NOV 2003

JUAN MANUEL

ESTADO GENERAL

NOTARIO SIXTO P. GONZALEZ
DE BOGOTA, NINGO GONZALEZ QUE LA
FOTOCOPIA CORRESPONDE CON LA ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
20 NOV 2013

Die apostolische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el ~~presente~~ es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, ~~representante~~ ~~representante~~ la firma de éste.

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

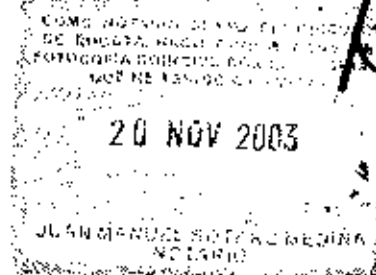
Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.

1



Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

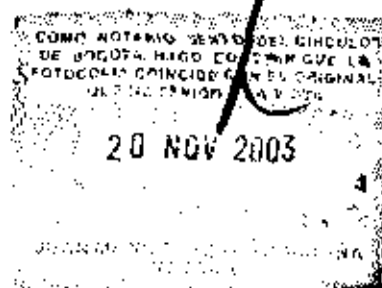
Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve



LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCCIONES INTERNACIONALES
Venduclos No. 594 Manduclos

9 x
El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Registro No. 509 Ministerio

COMO NOTARIO PUBLICO DEL CIRCULO DE NOTARIOS DE
BOGOTA, HAY
MA(3) PUESTOS

Luz Arriaga de Herber

IDENTIFICACION No. (8)

SANTAFE DE BOGOTA

05 AGO. 1999

ENCARGADO

20 NOV 2003

JUAN VALDEZ ACOSTA MEDINA

COMO NOTARIO SIENTO ENCARGADO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE ME FUE PRESENTADO A...

20 NOV 2003

JUAN MANUEL...
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 28^{ta} SR. 1989 No. 89043
HACE CONSTAR
Que el señor
LUIZ DE HELENA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Encargado
División Consular
Generales

BOGOTA
20 NOV 2003

10
X

ESTAMPAR ESTOS DATOS GENERALES AL RESPALDO DEL BORRADOR DE ESTE FORMULARIO.
RECORDAR QUE TODOS LOS REGLONES DEBEN ESTAR DILIGENCIADOS CON ALGUN VALOR; EN CASO CONTRARIO, ESCRIBA CERO (0)

881051599954

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:		Código	2 Teléfono
BOGOTÁ		03	2120100
3 Documento de Identificación (marque X)		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres).	
C.C. ó T.I. ☐ C ☐	NIT. ☐ A ☒ Y No. 850041367	CAVELIER ABOGADOS	
5		6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres).	
C.C. ó T.I. ☐ C ☒ X	NIT. ☐ A ☐ Y No. 19'301.629	FORERO ROCHA JAIME	
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)		Municipio	Departamento
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTÁ	CUNDINAMARCA
8 Relación al(los) tipo(s) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción		9 Número documentos entregados.	

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

COLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
SECCION DE ASUNTOS CONSUMIDORES
SECCION DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago

Nombre

C.C. No.

19301629

VP	VS	SVI	TP



1 037

CON PAGO

CONTRIBUYENTE
20 NOV 2003

DEM-31-V-88

IMPRESA... MH 1690/88

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35

BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

TELEX
(23124)

AVE UC

Señor Jefe de la

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E.

S.

D.

Poderdante: BASE AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

No. 2.877.924 de Bogotá

20 NOV 1989

Acepto:

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá, compareció, el Doctor Emilio J. Pareda

quien exhibió su cédula de ciudadanía número 429.911
expedida en 1/Ago 91 y la tarjeta profesional
número 31.924 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. D. MUJERES (Narcotráfico)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circuito de Santafé de
Bogotá, compareció, el Doctor Gerardo

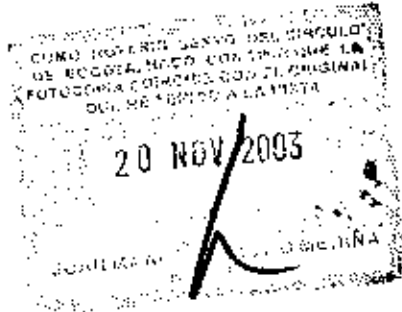
quien exhibió su cédula de ciudadanía número 2572924
expedida en 27/11 y la tarjeta profesional
número 631 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nuevos Creamientos
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



CESSION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned (nosotros, abajo firmados)

Joachim Rheinheimer, Merziger Str.24, 67063

Ludwigshafen, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Andreas Gypser, B 4,4, 68159 Mannheim, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Ingo Rose, C 2, 19, 68159 Mannheim, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Thomas Grote, Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim,

Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Peter Schäfer, Römerstr.1, 67308 Ottersheim, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Frank Schieweck, Lindenweg 4, 67258 Heßheim,

Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Eberhard Ammermann, Von-Gagern-Str.2, 64646

Heppenheim, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

John-Bryan Speakman, In den Hahndornen 7, 67273

Bobenheim, Germany (Alemania)

Citizen of Great Britain (Ciudadano Gran Bretaña)

Siegfried Strathmann, Donnersbergstr.9, 67117

Limburgerhof, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

Gisela Lorentz, Erlenweg 13, 67434 Hambach, Germany (Alemania)

Citizen of Germany (Ciudadano Alemán)

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención;

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Compuestos de Oxazin(eti)ona

Oxazin(ethi)one compounds

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

BASF Aktiengesellschaft

constituida y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Alemania

Germany

domiciliada en

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Alemania

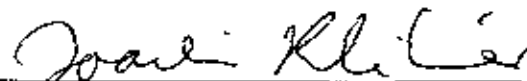
67056 Ludwigshafen, Germany

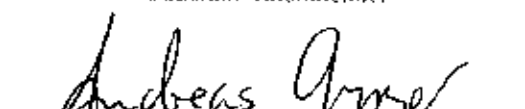
todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia.

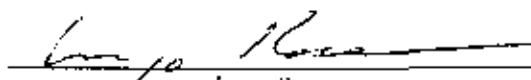
all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

Dado y firmado hoy Given and signed this 16. Mai 2002

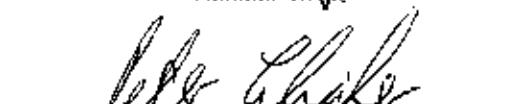
Firma Signature


Joachim Rheinheimer


Andreas Gypser

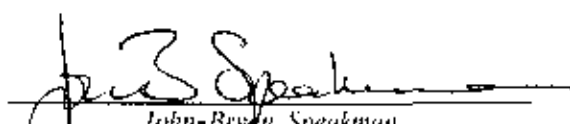

Ingo Rose

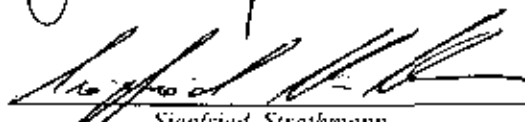

Thomas Gräfe


Peter Schäfer


Frank Schieweck


Eberhard Ammermann


John-Bryan Speakman


Siegfried Strathmann


Gisela Lorenz

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

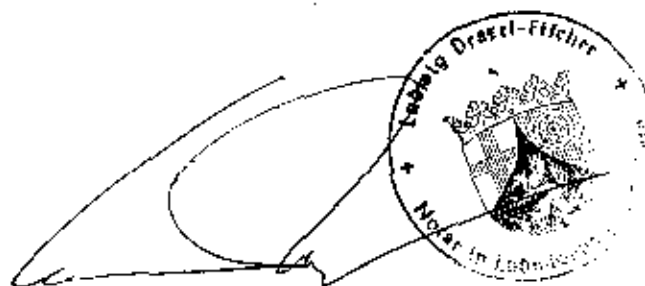
On this 16th day of May 2002

before me, a Notary Public at Ludwigshafen
Federal Republic of Germany

personally appeared Joachim Rheinheimer, Andreas Gypser, Ingo Rose, Thomas Grote, Peter Schäfer, Frank Schieweck, Eberhard Ammermann, John-Bryan Speakman, Siegfried Strathmann and Gisela Lorenz

to me known, and known to me to be the person(s) who executed that foregoing document, and who~~has~~ (have) legal capacity to execute it.

Notary Public



@ CAVELIER ABOGADOS
WFOUR@F343

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Joachim Rheinheimer, residing at Merziger Str. 24, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
2. Mr. Andreas Gypser, residing at B 4,4, 68159 Mannheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Ingo Rose, residing at C 2, 19, 68159 Mannheim, Germany, personally known to me,
4. Mr. Thomas Grote, residing at Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim, Germany, personally known to me,
5. Mr. Peter Schäfer, residing at Römerstr. 1, 67308 Ottersheim, Germany, personally known to me,
6. Mr. Frank Schieweck, residing at Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Germany, personally known to me,
7. Mr. Eberhard Ammermann, residing at Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim, Germany, personally known to me,
8. Mr. John-Bryan Speakman, residing at In den Hahndornen 7, 67273 Bobenheim, Germany, personally known to me,
9. Mr. Siegfried Strathmann, residing at Donnersbergstr. 9, 67117 Limburgerhof, personally known to me,
10. Mrs. Gisela Lorenz, residing at Erlenweg 13, 67434 Hambach, personally known to me.

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 16th day of May, 2002



Notary Public

Wert: 5.11€, > - Büro

A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Ludwig Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 22. Mai 2002
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 412-414/02

9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

17

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 29.10/03b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión por medio del cual:

Joachim Rheinheimer; Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán

Andreas Gypser; B4,4, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán

Ingo Rose, C 2, 19, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán

Thomas Grote, Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano alemán

Peter Schäfer, Römerstr.1, 67308 Ottersheim, Alemania, ciudadano alemán,

Frank Schieweck, Lindenweg 4, 67258 HeBheim, Alemania, ciudadano alemán

Eberhard Ammermann, Von-Gagern-Str.2, 64646, Heppenheim, Alemania, ciudadano alemán

John-Bryan Speakman, In den Hahndornen 7, 67273, Bobenheim, Alemania, ciudadano de la Gran Bretaña

Siegfried Strathmann, Donnersbergstr.9, 67117, Limburgerhof, Alemania, ciudadano alemán

Gisela Lorenz, Erlenweg 13, 67434 Hambach, Alemania, ciudadano alemán

declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención "compuestos de Oxacin(etil)ona" y declaran así mismo que ceden y transfieren sin limitación a favor de la sociedad BASF Aktiengesellschaft constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania domiciliada en el 67056 Ludwigshafen, Alemania

18

todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 16 de mayo de 2002

Aparecen las firmas ilegibles de cada uno de los inventores mencionados anteriormente.

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) del 16 de mayo de 2002 expedida por Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de la República Federal de Alemania certifica las firmas de los inventores en el anterior documento y de su capacidad legal para otorgarlo.

Firma Ilegible

Sello Notarial

Urk.R. Nr. 1054/2002

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las anteriores firmas de

1. El Señor Joachim **Rheinheimer**, residente en Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente
2. El Señor Andreas **Gypser**, residente en B 4,4, 68159, Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
3. El Señor Ingo **Rose**, residente en C 2, 19, 68159 Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente
4. El Señor Thomas **Grote**, residente en Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, a quién conozco personalmente
5. El Señor Peter **Schäfer**, residente en Römerstr. 1, 67308 Ottersheim, Alemania, a quién conozco personalmente
6. El Señor Frank **Schieweck**, residente en Lindenweg 4, 67258 HeBheim, Alemania, a quién conozco personalmente

1919

7. El Señor Eberhard **Ammermann**, residente en Von-Gagern-Str. 2, 64646, Heppenheim, Alemania, a quién conozco personalmente

8. El Señor John-Bryan **Speakman**, residente en In den Hahndornen 7, 67273, Bobenheim, Alemania, a quién conozco personalmente

9. El Señor Siegfried **Strathmann**, residente en Donnersbergstr. 9, 67117, Limburgerhof, Alemania, a quién conozco personalmente

10. La Señora Gisela **Lorenz**, residente en Erlenweg 13, 67434 Hambach, Alemania, a quién conozco personalmente

son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 16 de mayo de 2002

Sello de

Firma Ilegible

Oblea

Notario

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificada el 22 de mayo de 2002 con el Nr. 91 Eb-412-414/02. ✓

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4974/WPCL002G/COLO 00361-841-017-3

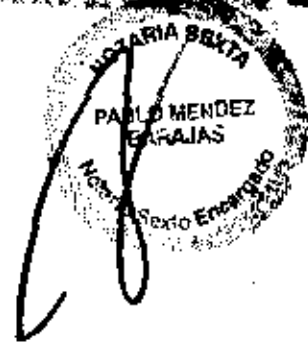
Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE
BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE

Diego F. Vorge

COINCIDE CON LA FIRMA REGISTRADA EN
EL BOGOTA EN ESTA NOTARIA
SANTA FE DE BOGOTA

07 NOV 2003



NOTARIO
Diego Vorge

20
70

TRADUCCION OFICIAL No. 9850

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen a continuación de un documento de Cesión, escrito en español y alemán, por medio del cual los señores

Joachim Rheinheimer, domiciliado en Merziger Str. 24, 67063

Ludwigshafen, Alemania, ciudadano alemán;

Andreas Gypser, domiciliado en B 4,4, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán;

Ingo Rose, domiciliado en C 2, 19, 68159 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán;

Thomas Grote, domiciliado en Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim, Alemania, ciudadano alemán;

Peter Schäfer, domiciliado en Römerstr. 1, 67308 Ottersheim, Alemania, ciudadano alemán;

Frank Schieweck, domiciliado en Lindenweg 4, 67258 Heßheim, Alemania, ciudadano alemán;

Eberhard Ammermann, domiciliado en Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim, Alemania, ciudadano alemán;

John-Bryan Speakman, domiciliado en In den Hahndornen 7, 67273 Bobenheim, Alemania, ciudadano británico;

Siegfried Strathmann, domiciliado en Donnersbergstr. 9, 67117 Limburgerhof, Alemania, ciudadano alemán;

Gisela Lorenz, domiciliada en Erlenweg 13, 67434 Hambach, Alemania, ciudadana alemana;

[Firma]

declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención: Compuestos de oxacin(eti)ona y declaran que ceden sin limitación a favor de la sociedad BASF Aktiengesellschaft, constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la república de Colombia. Dado y firmado el 16 de mayo 2002. Hay diez firmas ilegibles de los mencionados señores.

Autenticación notarial en español e inglés de las firmas antecedentes, por el notario de Ludwigshafen, Draxel-Fischer, el 16 de mayo 2002.

Autenticación notarial en inglés solamente, de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen/Rhein, Draxel-Fischer, el 16 de mayo 2002, bajo el número 1054/2002. (Hilo y oblea notarial en relieve.)

Valor: 10.000 DM.

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por el notario Ludwig Draxel-Fischer

3. Actuando en calidad de notario público,

4. Lleva el sello oficial del notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer

Draxel

Certificado

- 5. en Frankenthal
- 6. el 22 de mayo 2002
- 7. por el Presidente del Tribunal Regional
- 8. bajo el No 91 Eb - 412-414/02 ✓

9. Sello

10. Firma

Tribunal Regional

Fdo .: ilegible

(Christian Köneke)

Juez del Tribunal Regional

Costas

Derechos 12,-- €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 30 de octubre 2003

C 2.641

Mano Amal, asese

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BAGO CONSTAR DEL LIBRO N° 111

08976

07-NOV-2003

GOVERNMENT OF CANADA

10-10-68

2012

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07D 265/24,
498/04, 513/04, A01N 43/86, 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05499

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2002 (17.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 24 798.2 21. Mai 2001 (21.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): RHEINHEIMER,
Joachim [DE/DE]; Merziger Str. 24, 67063 Lud-
wigshafen (DE). GYPSEK, Andreas [DE/DE]; B 4, 4,
68159 Mannheim (DE). ROSE, Ingo [DE/DE]; C 2, 19,
68159 Mannheim (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im
Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). SCHÄFER,

Peter [DE/DE]; Römerstr. 1, 67308 Ottersheim (DE).
SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258
Hessheim (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE];
Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim (DE). SPEAK-
MAN, John-Bryan [GB/DE]; In den Hahndornen 7,
67273 Bobenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried
[DE/DE]; Donnersbergstr. 9, D-67117 Limburgerhof
(DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434
Hambach (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

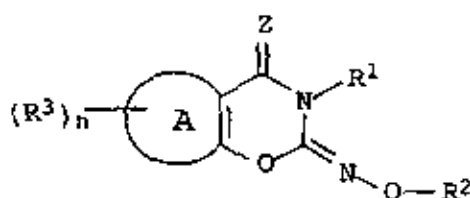
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OXAZIN(THI)ONE COMPOUNDS USED AS FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: OXAZIN(THI)ONVERBINDUNGEN ALS FUNGIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to oxazin(thi)one
compounds of formula (I) in which the variables Z, R¹, R², R³
and n have the meaning cited in claim 1 and A represents a 5 or
6 membered carbocycle, fused with the oxazin(thi)one by means
of two C atoms or a 5 or 6 membered heterocycle comprising 1,
2 or 3 heteroatoms, selected from N, O and S. The invention also
relates to the salts of oxazin(thi)one(I) compounds for use in
agriculture. The invention further relates to the use of compounds
and their salts to combat phytopathogenic fungi, as well as agents

containing a fungicidally effective amount of said compounds (I) and/or salts(I) thereof. The invention also relates to a method
for combatting phytopathogenic fungi, according to which said fungi, materials, plants, seeds and soil, which risk being attacked
by fungi are treated with a fungicidally effective amount of at least one compound of formula (I) according to (claim 1) and/or
a salt thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt Oxazin(thi)onverbindungen der Formel (I), in der die Variablen Z, R¹, R², R³
und n die in Anspruch (1) angegebenen Bedeutungen aufweisen und A ein über zwei C-Atome mit dem Oxazin(thi)onring anellierter
5- oder 6-gliedriger Carbocycclus oder ein 5- oder 6-gliedriger Heterocycclus mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O
und S, ist, sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Oxazin(thi)onverbindungen (I). Ausserdem beschreibt die Erfindung
die Verwendung von Verbindungen (I) und ihrer Salze zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze, Mittel, welche die Verbindungen
(I) und/oder ihre Salze in einer fungizid wirksamen Menge enthalten sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen
Pilzen, bei dem man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fun-
gizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch (1) und/oder eines Salzes von (I) behandelt.

WO 02/094797 A1

I

OXAZIN(THI)ONVERBINDUNGEN ALS FUNGIZIDE

Beschreibung

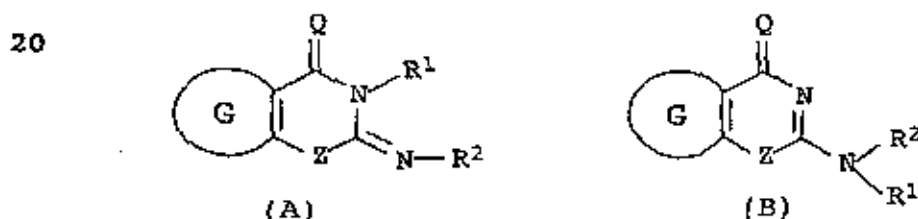
5 Die Erfindung betrifft neue Oxazin(thi)onverbindungen und ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, sowie Mittel zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, die eine fungizid wirksame Menge dieser Oxazin(thi)onverbindungen enthal-

10 ten.

Aus der DE-A 2218301 sind fungizid wirksame Benzo-1-oxa-3-azin-4-one und Benzo-1-thia-3-azin-4-one bekannt, die in der 2-Posi-

15 tion eine Trifluormethyliminogruppe aufweisen.

Aus der WO 00/51992 sind fungizid wirksame Azinonverbindungen der Formeln A und B bekannt,



worin Q für Sauerstoff oder Schwefel und Z für Sauerstoff, Schwefel oder eine N-Alkylimin-Gruppe stehen, G einen anellierten Benzolring oder einen anellierten aromatischen Heterocyclus be-

30 deutet und worin R¹ und R² unter anderem für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Fungizide auf der Basis von Oxazinonen lassen teilweise hinsichtlich ihrer Aktivität und/

35 oder Selektivität gegenüber pflanzenpathogenen Pilzen zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Fungizide bereitzustellen, mit denen sich pflanzenpathogene Pilze

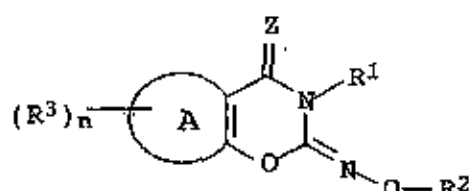
40 besser als bisher bekämpfen lassen. Die neuen Fungizide sollen vorteilhafterweise eine hohe Aktivität gegenüber pflanzenpathogenen Pilzen aufweisen.

45

2

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Oxazin(thi)onverbindungen der nachstehend definierten, allgemeinen Formel I gelöst.

Die Erfindung betrifft daher Oxazin(thi)onverbindungen der allgemeinen Formel I:



10

in der die Variablen Z, R¹, R², R³ und n die folgenden Bedeutungen haben:

- Z Sauerstoff oder Schwefel,
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder durch 5- oder 6-gliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O und S, substituiert sind, wobei Phenyl und Heterocyclyl gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert sind, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl oder C₂-C₆-Halogenalkinyl;
- R² C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder Cyclopropylmethyl;
- R³ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;
- n eine Zahl von 0 bis 4;
- A ein über zwei C-Atome mit dem Oxazin(thi)onring anellierter 5- oder 6-gliedriger Carbocyclus oder ein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O und S; und worin
- R⁴, R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₄-alkyl;

45

3

25
27

R⁶, R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl stehen;

R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, auch einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten N-Heterocyclus bilden können, der ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter O, N und S aufweisen kann und/oder durch 1 bis 4 C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert sein kann;

R⁸ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl steht;

sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Oxazin(thi)onverbindungen I.

Außerdem betrifft die Erfindung

- die Verwendung von Verbindungen I und ihrer Salze zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze,
- 25 - Mittel, welche die Verbindungen I und/oder ihre Salze in einer fungizid wirksamen Menge, vorzugsweise zusammen mit wenigstens einen Trägerstoff enthalten,
- Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, bei dem man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I
- 30 gemäß Anspruch 1 und/oder eines Salzes von I behandelt.

Die Verbindungen der Formel I können hinsichtlich der Doppelbindung der Imino-Gruppe sowohl E-Konfiguration, d.h. der Sauerstoff des Oxazinonrings und der Sauerstoff am Imino-Stickstoff stehen in trans-Stellung bezüglich der C=N-Doppelbindung, als auch eine Z-Konfiguration (cis-Anordnung von Sauerstoff des Oxazinonrings und Sauerstoff am Imino-Stickstoff) aufweisen. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die E- und die Z-Isomere von I als auch deren Mischungen. Die Substituenten R¹ bis R³ können ein oder mehrere Chiralitätszentren aufweisen. Sie liegen dann als Enantiomeren- oder Diastereomeregemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren als auch

45 deren Gemische.

Die bei der Definition der Substituenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ oder als Reste an Cycloalkyl-, Phenyl- oder heterocyclischen Ringen genannten organischen Molekülteile stellen - wie die Bedeutung Halogen - Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen
 5 der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkoxycarbonyl, (Halogen)Alkenyl- und (Halogen)Alkynyl-Gruppen sowie entsprechende Gruppenteile in größeren Gruppen wie Phenylalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Alkoxyalkyl, Alkoxycarbonylalkyl etc.
 10 können geradkettig oder verzweigt sein, wobei das Präfix C_n-C_m jeweils die mögliche Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Gruppe angibt. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise ein, zwei, drei, vier oder fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome.

15 Im Einzelnen bedeuten beispielsweise:

- Halogen: Fluor, Chlor, Brom, Jod;
- C₁-C₃-Alkyl: Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl (= Isopropyl);
 20
- C₁-C₆-Alkyl: C₁-C₃-Alkyl wie vorstehend genannt, sowie z.B. n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,
 25 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
 30 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl oder n-Hexyl;
- 35 - C₁-C₃-Halogenalkyl: einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod und vorzugsweise durch Fluor und/oder Chlor substituiert (Fluor-, Chlor- bzw. Fluor/Chloralkyl) ist, also z.B. CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,
 40 Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, C₂F₅,
 45 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl,

5

3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl,
2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl,
1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl,
oder 1-(Brommethyl)-2-bromethyl;

5

- C₁-C₆-Halogenalkyl: einen Alkylrest mit 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. einer der unter C₁-C₃-Halogenalkyl genannten Reste sowie 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl, Nonafluorbutyl, 5-Fluor-1-pentyl, 5-Chlor-1-pentyl, 5-Brom-1-pentyl, 5-Iod-1-pentyl, 5,5,5-Trichlor-1-pentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluor-1-hexyl, 6-Chlor-1-hexyl, 6-Brom-1-hexyl, 6-Iod-1-hexyl, 6,6,6-Trichlor-1-hexyl oder Dodecafluorhexyl. Besonders bevorzugt sind hierunter Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl und 2,2,2-Trifluorethyl;

10

15

- 20 - C₁-C₄-Alkoxy: OCH₃, OC₂H₅, n-Propoxy, OCH(CH₃)₂, n-Butoxy, OCH(CH₃)-C₂H₅, OCH₂-CH(CH₃)₂, OC(CH₃)₃, vorzugsweise für OCH₃, OC₂H₅, OCH(CH₃)₂;

- C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend definiert sowie für n-Pentyl, 1-Methylbutyloxy, 2-Methylbutyloxy, 3-Methylbutyloxy, 2,2-Dimethylpropyloxy, 1-Ethylpropyloxy, n-Hexyloxy, 1,1-Dimethylpropyloxy, 1,2-Dimethylpropyloxy, 1-Methylpentyloxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylpentyloxy, 1,1-Dimethylbutyloxy, 1,2-Dimethylbutyloxy, 1,3-Dimethylbutyloxy, 2,2-Dimethylbutyloxy, 2,3-Dimethylbutyloxy, 3,3-Dimethylbutyloxy, 1-Ethylbutyloxy, 2-Ethylbutyloxy, 1,1,2-Trimethylpropyloxy, 1,2,2-Trimethylpropyloxy, 1-Ethyl-1-methylpropyloxy oder 1-Ethyl-2-methylpropyloxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, 1-Methylethyl, n-Butoxy, 1,1-Dimethylethyloxy, n-Pentyloxy oder n-Hexyloxy;

25

30

35

- C₁-C₄-Halogenalkoxy: einen C₁-C₄-Alkoxyrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod, vorzugsweise durch Fluor substituiert ist, also z.B. OCH₂F, OCHF₂, OCF₃, OCH₂Cl, OCH(Cl)₂, OC(Cl)₃, Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Bromethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, OC₂F₅, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy,

40

45

- 2,3-Dichlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy,
 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy,
 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy ($\text{OCF}_2\text{-C}_2\text{F}_5$),
 1-(CH_2F)-2-fluorethoxy, 1-(CH_2Cl)-2-chlorethoxy,
 5 1-(CH_2Br)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy,
 4-Brombutoxy oder Nonafluorbutoxy, vorzugsweise für OCHF_2 ,
 OCF_3 , Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy,
 2,2,2-Trifluorethoxy;
- 10 - $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkoxy: einen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxyrest wie vorstehend
 genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor,
 Brom und/oder Iod, vorzugsweise durch Fluor substituiert ist,
 also z.B. für einen der vorstehend genannten $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkoxy-
 Reste sowie für 5-Fluor-1-pentyloxy, 5-Chlor-1-pentyloxy,
 15 5-Brom-1-pentyl, 5-Iod-1-pentyl, 5,5,5-Trichlor-1-pentyloxy,
 Undecafluorpentyloxy, 6-Fluor-1-hexyloxy,
 6-Chlor-1-hexyloxy, 6-Brom-1-hexyloxy, 6-Iod-1-hexyloxy,
 6,6,6-Trichlor-1-hexyloxy oder Dodecafluorhexyloxy;
- 20 - Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl: $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, das einen Phenylring trägt,
 z.B. für Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,
 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl,
 1-Phenylbut-1-yl, 2-Phenylbut-1-yl, 3-Phenylbut-1-yl,
 4-Phenylbut-1-yl, 1-Phenylbut-2-yl, 2-Phenylbut-2-yl,
 25 3-Phenylbut-2-yl, 4-Phenylbut-2-yl,
 1-(Phenylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Phenylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl oder
 1-(Phenylmethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise Benzyl oder
 2-Phenylethyl;
- 30 - $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl: durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy - wie vorstehend
 genannt - substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, also z.B. für $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, n-Propoxymethyl, $\text{CH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_3)_2$, n-Butoxymethyl,
 (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl,
 35 $\text{CH}_2\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$, 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl,
 2-(n-Propoxy)ethyl, 2-(1-Methylethoxy)ethyl,
 2-(n-Butoxy)ethyl, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl,
 2-(2-Methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl,
 2-(Methoxy)propyl, 2-(Ethoxy)propyl, 2-(n-Propoxy)propyl,
 40 2-(1-Methylethoxy)propyl, 2-(n-Butoxy)propyl,
 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl,
 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl,
 3-(Ethoxy)propyl, 3-(n-Propoxy)propyl,
 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(n-Butoxy)propyl,
 45 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl,
 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl,
 2-(Ethoxy)butyl, 2-(n-Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl,

- 2-(n-Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl,
 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl,
 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(n-Propoxy)butyl,
 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(n-Butoxy)butyl,
 5 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl,
 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl,
 4-(Ethoxy)butyl, 4-(n-Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl,
 4-(n-Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl,
 4-(2-Methylpropoxy)butyl oder 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl,
 10 vorzugsweise für $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, 2-Methoxyethyl oder
 2-Ethoxyethyl;
- Hydroxy- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl: $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkyl,
 das eine OH-Gruppe trägt, z.B. für Hydroxymethyl, 2-Hydroxy-
 15 eth-1-yl, 2-Hydroxy-prop-1-yl, 3-Hydroxy-prop-1-yl, 1-Hydro-
 xy-prop-2-yl, 2-Hydroxy-but-1-yl, 3-Hydroxy-but-1-yl, 4-Hy-
 droxy-but-1-yl, 1-Hydroxy-but-2-yl, 1-Hydroxy-but-3-yl, 2-Hy-
 droxy-but-3-yl, 1-Hydroxy-2-methyl-prop-3-yl, 2-Hydroxy-2-me-
 thyl-prop-3-yl oder 2-Hydroxymethyl-prop-2-yl, insbesondere
 20 für 2-Hydroxyethyl;
- Hydroxycarbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl: $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_2\text{-C}_4$ -
 Alkyl, das eine COOH -Gruppe trägt, z.B. für Hydroxycarbonyl-
 25 methyl, 2-Hydroxycarbonyleth-1-yl, 2-Hydroxycarbonyl-
 prop-1-yl, 3-Hydroxycarbonylprop-1-yl, 1-Hydroxycarbonyl-
 prop-2-yl, 2-Hydroxycarbonylbut-1-yl, 3-Hydroxycarbonyl-
 but-1-yl, 4-Hydroxycarbonylbut-1-yl, 1-Hydroxycarbonyl-
 but-2-yl, 1-Hydroxycarbonylbut-3-yl, 2-Hydroxycarbonyl-
 but-3-yl, 1-Hydroxycarbonyl-2-methyl-prop-3-yl, 2-Hydroxycar-
 30 bonyl-2-methyl-prop-3-yl oder 2-Hydroxycarbonyl-1-methyl-
 prop-2-yl, insbesondere für 2-Hydroxycarbonylethyl;
- ($\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy)carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl: durch
 ($\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy)carbonyl wie CO-OCH_3 , $\text{CO-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$,
 35 $\text{CO-OCH}(\text{CH}_3)_2$, n-Butoxycarbonyl, $\text{CO-OCH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$,
 $\text{CO-OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{CO-OC}(\text{CH}_3)_3$, vorzugsweise CO-OCH_3 oder
 $\text{CO-OC}_2\text{H}_5$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, also z.B. für $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}(\text{CH}_3)_2$,
 n-Butoxycarbonylmethyl, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$,
 40 $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CO-OC}(\text{CH}_3)_3$, 1-(CO-OCH_3)ethyl,
 1-($\text{CO-OC}_2\text{H}_5$)ethyl, 1-($\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$)ethyl, 1-[$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]ethyl,
 1-(n-Butoxycarbonyl)ethyl, 1-[1-Methylpropoxycarbonyl]ethyl,
 1-[2-Methylpropoxycarbonyl]ethyl, 2-(CO-OCH_3)ethyl,
 2-($\text{CO-OC}_2\text{H}_5$)ethyl, 2-($\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$)ethyl,
 45 2-[$\text{CO-OCH}(\text{CH}_3)_2$]ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)ethyl,
 2-[1-Methylpropoxycarbonyl]ethyl,
 2-[2-Methylpropoxycarbonyl]ethyl, 2-[$\text{CO-OC}(\text{CH}_3)_3$]ethyl,

8

- 2-(CO-OCH₃)propyl, 2-(CO-OC₂H₅)propyl, 2-(CO-OCH₂-C₂H₅)propyl,
 2-[CO-OCH(CH₃)₂]propyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)propyl,
 2-[1-Methylpropoxycarbonyl]propyl,
 2-[2-Methylpropoxycarbonyl]propyl, 2-[CO-OC(CH₃)₃]propyl,
 5 3-(CO-OCH₃)-propyl, 3-(CO-OC₂H₅)propyl,
 3-(CO-OCH₂-C₂H₅)propyl, 3-[CO-OCH(CH₃)₂]propyl,
 3-(n-Butoxycarbonyl)propyl,
 3-[1-Methylpropoxycarbonyl]propyl,
 3-[2-Methylpropoxycarbonyl]propyl, 3-[CO-OC(CH₃)₃]propyl,
 10 2-(CO-OCH₃)butyl, 2-(CO-OC₂H₅)butyl, 2-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 2-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)butyl,
 2-[1-Methylpropoxycarbonyl]butyl,
 2-[2-Methylpropoxycarbonyl]butyl, 2-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 3-(CO-OCH₃)butyl, 3-(CO-OC₂H₅)butyl, 3-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 15 3-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 3-(n-Butoxycarbonyl)butyl,
 3-[1-Methylpropoxycarbonyl]butyl,
 3-[2-Methylpropoxycarbonyl]butyl, 3-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 4-(CO-OCH₃)butyl, 4-(CO-OC₂H₅)butyl, 4-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 4-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 4-(n-Butoxycarbonyl)butyl,
 20 4-[1-Methylpropoxycarbonyl]butyl,
 4-[2-Methylpropoxycarbonyl]butyl oder 4-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 vorzugsweise für CH₂-CO-OCH₃, CH₂-CO-OC₂H₅, 1-(CO-OCH₃)ethyl
 oder 1-(CO-OC₂H₅)ethyl;
- 25 - C₂-C₆-Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasser-
 stoffreste mit 2 bis 6 und vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position,
 z.B. Ethenyl (Vinyl), Prop-1-en-1-yl, Allyl, 1-Methylethenyl,
 1-Buten-1-yl, 1-Buten-2-yl, 1-Buten-3-yl, 2-Buten-1-yl,
 30 1-Methyl-prop-1-en-1-yl, 2-Methyl-prop-1-en-1-yl,
 1-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl,
 n-Penten-1-yl, n-Penten-2-yl, n-Penten-3-yl, n-Penten-4-yl,
 1-Methyl-but-1-en-1-yl, 2-Methyl-but-1-en-1-yl,
 3-Methyl-but-1-en-1-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl,
 35 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl,
 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl,
 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl,
 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl,
 1-Ethyl-prop-1-en-2-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl,
 40 n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, n-Hex-3-en-1-yl,
 n-Hex-4-en-1-yl, n-Hex-5-en-1-yl, 1-Methyl-pent-1-en-1-yl,
 2-Methyl-pent-1-en-1-yl, 3-Methyl-pent-1-en-1-yl,
 4-Methyl-pent-1-en-1-yl, 1-Methyl-pent-2-en-1-yl,
 2-Methyl-pent-2-en-1-yl, 3-Methyl-pent-2-en-1-yl,
 45 4-Methyl-pent-2-en-1-yl, 1-Methyl-pent-3-en-1-yl,
 2-Methyl-pent-3-en-1-yl, 3-Methyl-pent-3-en-1-yl,
 4-Methyl-pent-3-en-1-yl, 1-Methyl-pent-4-en-1-yl,

- 2-Methyl-pent-4-en-1-yl, 3-Methyl-pent-4-en-1-yl,
 4-Methyl-pent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl,
 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl,
 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl,
 5 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,
 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl,
 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,
 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl,
 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-1-en-1-yl,
 10 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl,
 2-Ethyl-but-1-en-1-yl, 2-Ethyl-but-2-en-1-yl,
 2-Ethyl-but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl,
 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl,
 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl oder
 15 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl;
- C₂-C₆-Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoff-
 gruppen mit 2 bis 6 und vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffato-
 men und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position,
 20 z. B. Ethynyl und C₃-C₆-Alkynyl wie Prop-1-in-1-yl,
 Prop-2-in-1-yl, n-But-1-in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-
 But-1-in-4-yl, n-But-2-in-1-yl, n-Pent-1-in-1-yl, n-
 Pent-1-in-3-yl, n-Pent-1-in-4-yl, n-Pent-1-in-5-yl, n-
 Pent-2-in-1-yl, n-Pent-2-in-4-yl, n-Pent-2-in-5-yl, 3-Methyl-
 25 but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-1-yl, n-
 Hex-1-in-3-yl, n-Hex-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-5-yl, n-
 Hex-1-in-6-yl, n-Hex-2-in-1-yl, n-Hex-2-in-4-yl, n-
 Hex-2-in-5-yl, n-Hex-2-in-6-yl, n-Hex-3-in-1-yl, n-
 Hex-3-in-2-yl, 3-Methyl-pent-1-in-1-yl, 3-Methyl-
 30 pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-
 pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-1-in-1-yl, 4-Methyl-
 pent-2-in-4-yl oder 4-Methyl-pent-2-in-5-yl, vorzugsweise für
 Prop-2-in-1-yl;
- 35 - C₂-C₆-Halogenalkenyl: C₂-C₆-Alkenyl, vorzugsweise C₃-C₄-Alke-
 nyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig,
 vorzugsweise 1-, 2- oder 3-fach durch Halogen, insbesondere
 durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, also z.B.
 2-Chlorvinyl, 2-Chlorallyl, E- und Z-3-Chlorallyl, E- und
 40 Z-2,3-Dichlorallyl, 3,3-Dichlorallyl, 2,3,3-Trichlorallyl, E-
 und Z-2,3-Dichlorbut-2-enyl, 2-Bromallyl, E- und
 Z-3-Bromallyl, E- und Z-2,3-Dibromallyl, 3,3-Dibromallyl,
 2,3,3-Tribromallyl sowie E- und Z-2,3-Dibrombut-2-enyl;
- 45 - C₂-C₆-Halogenalkinyl: C₂-C₆-Alkinyl, vorzugsweise C₃-C₄-Alki-
 nyl wie vorstehend genannt, das partiell oder vollständig,
 vorzugsweise 1-, 2- oder 3-fach, durch Halogen, insbesondere

durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiert ist, also z.B.
 1,1-Difluorprop-2-in-1-yl, 1,1-Difluorbut-2-in-1-yl,
 4-Fluorbut-2-in-1-yl, 4-Chlorbut-2-in-1-yl,
 5-Fluorpent-3-in-1-yl oder 6-Fluorhex-4-in-1-yl;

- 5
 ~ C₃-C₈-Cycloalkyl: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl;
- 10
 ~ C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl: C₁-C₄-Alkyl, das einen C₃-C₈-Cycloalkyl-Rest trägt, z.B. für Cyclopropylmethyl,
 1-Cyclopropyl-ethyl, 2-Cyclopropyl-ethyl,
 1-Cyclopropyl-prop-1-yl, 2-Cyclopropyl-prop-1-yl,
 3-Cyclopropyl-prop-1-yl, 1-Cyclopropyl-but-1-yl,
 2-Cyclopropyl-but-1-yl, 3-Cyclopropyl-but-1-yl,
 15 4-Cyclopropyl-but-1-yl, 1-Cyclopropyl-but-2-yl,
 2-Cyclopropyl-but-2-yl, 3-Cyclopropyl-but-2-yl,
 3-Cyclopropyl-but-2-yl, 4-Cyclopropyl-but-2-yl,
 1-(Cyclopropylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclopropylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl,
 20 1-(Cyclopropylmethyl)-prop-1-yl, Cyclobutylmethyl,
 1-Cyclobutyl-ethyl, 2-Cyclobutyl-ethyl,
 1-Cyclobutyl-prop-1-yl, 2-Cyclobutyl-prop-1-yl,
 3-Cyclobutyl-prop-1-yl, 1-Cyclobutyl-but-1-yl,
 2-Cyclobutyl-but-1-yl, 3-Cyclobutyl-but-1-yl,
 25 4-Cyclobutyl-but-1-yl, 1-Cyclobutyl-but-2-yl,
 2-Cyclobutyl-but-2-yl, 3-Cyclobutyl-but-2-yl,
 3-Cyclobutyl-but-2-yl, 4-Cyclobutyl-but-2-yl,
 1-(Cyclobutylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclobutylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl,
 30 1-(Cyclobutylmethyl)-prop-1-yl, Cyclopentylmethyl,
 1-Cyclopentyl-ethyl, 2-Cyclopentyl-ethyl,
 1-Cyclopentyl-prop-1-yl, 2-Cyclopentyl-prop-1-yl,
 3-Cyclopentyl-prop-1-yl, 1-Cyclopentyl-but-1-yl,
 2-Cyclopentyl-but-1-yl, 3-Cyclopentyl-but-1-yl,
 35 4-Cyclopentyl-but-1-yl, 1-Cyclopentyl-but-2-yl,
 2-Cyclopentyl-but-2-yl, 3-Cyclopentyl-but-2-yl,
 3-Cyclopentyl-but-2-yl, 4-Cyclopentyl-but-2-yl,
 1-(Cyclopentylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclopentylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl,
 40 1-(Cyclopentylmethyl)-prop-1-yl, Cyclohexylmethyl,
 1-Cyclohexyl-ethyl, 2-Cyclohexyl-ethyl,
 1-Cyclohexyl-prop-1-yl, 2-Cyclohexyl-prop-1-yl,
 3-Cyclohexyl-prop-1-yl, 1-Cyclohexyl-but-1-yl,
 2-Cyclohexyl-but-1-yl, 3-Cyclohexyl-but-1-yl,
 45 4-Cyclohexyl-but-1-yl, 1-Cyclohexyl-but-2-yl,
 2-Cyclohexyl-but-2-yl, 3-Cyclohexyl-but-2-yl,
 3-Cyclohexyl-but-2-yl, 4-Cyclohexyl-but-2-yl,

- 1-(Cyclohexylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclohexylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclohexylmethyl)-prop-1-yl, Cycloheptylmethyl,
 1-Cycloheptyl-ethyl, 2-Cycloheptyl-ethyl,
 5 1-Cycloheptyl-prop-1-yl, 2-Cycloheptyl-prop-1-yl,
 3-Cycloheptyl-prop-1-yl, 1-Cycloheptyl-but-1-yl,
 2-Cycloheptyl-but-1-yl, 3-Cycloheptyl-but-1-yl,
 4-Cycloheptyl-but-1-yl, 1-Cycloheptyl-but-2-yl,
 2-Cycloheptyl-but-2-yl, 3-Cycloheptyl-but-2-yl,
 10 3-Cycloheptyl-but-2-yl, 4-Cycloheptyl-but-2-yl,
 1-(Cycloheptylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cycloheptylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl,
 1-(Cycloheptylmethyl)-prop-1-yl, Cyclooctylmethyl,
 1-Cyclooctyl-ethyl, 2-Cyclooctyl-ethyl,
 15 1-Cyclooctyl-prop-1-yl, 2-Cyclooctyl-prop-1-yl,
 3-Cyclooctyl-prop-1-yl, 1-Cyclooctyl-but-1-yl,
 2-Cyclooctyl-but-1-yl, 3-Cyclooctyl-but-1-yl,
 4-Cyclooctyl-but-1-yl, 1-Cyclooctyl-but-2-yl,
 2-Cyclooctyl-but-2-yl, 3-Cyclooctyl-but-2-yl,
 20 3-Cyclooctyl-but-2-yl, 4-Cyclooctyl-but-2-yl,
 1-(Cyclooctylmethyl)-eth-1-yl,
 1-(Cyclooctylmethyl)-1-(methyl)-eth-1-yl oder
 1-(Cyclooctylmethyl)-prop-1-yl, vorzugsweise für
 Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder
 25 Cyclohexylmethyl.

Beispiele für 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen ausgewählt unter N, O und S, umfassen:

- 30 - Ungesättigtes, insbesondere aromatisches Heterocyclyl, z.B. Furyl wie 2-Furyl und 3-Furyl, Thienyl wie 2-Thienyl und 3-Thienyl, Pyrrolyl wie 2-Pyrrolyl und 3-Pyrrolyl, Isoxazolyl wie 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl und 5-Isoxazolyl, Isothiazolyl wie 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl und 5-Isothiazolyl,
 35 Pyrazolyl wie 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl und 5-Pyrazolyl, Oxazolyl wie 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl und 5-Oxazolyl, Thiazolyl wie 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl und 5-Thiazolyl, Imidazolyl wie 2-Imidazolyl und 4-Imidazolyl, Oxadiazolyl wie 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl und
 40 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Thiadiazolyl wie 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl und 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Triazolyl wie 1,2,4-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,2,4-Triazol-4-yl, Pyridinyl wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl und 4-Pyridinyl, Pyridazinyl wie 3-Pyridazinyl und 4-Pyridazinyl,
 45 Pyrimidinyl wie 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl und 5-Pyrimidinyl, des weiteren 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl

12

und 1,2,4-Triazin-3-yl, insbesondere Pyridyl, Pyrimidyl, Furyl und Thienyl;

- Gesättigtes Heterocyclyl, z.B. Tetrahydrofuran-2-yl,
- 5 Tetrahydrofuran-3-yl, Tetrahydrothiophen-2-yl, Tetrahydrothiophen-3-yl, Pyrrolidin-1-yl, Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-5-yl, 1,3-Oxazolidin-2-yl,
- 10 1,3-Oxazolidin-3-yl, 1,3-Oxazolidin-4-yl, 1,3-Oxazolidin-5-yl, 1,2-Oxazolidin-2-yl, 1,2-Oxazolidin-3-yl, 1,2-Oxazolidin-4-yl, 1,2-Oxazolidin-5-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, Pyrrolidin-1-yl, Pyrrolidin-2-yl, Pyrrolidin-5-yl,
- 15 Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydropyrazol-3-yl, Tetrahydropyrazol-4-yl, Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Piperidin-1-yl, Piperidin-2-yl,
- 20 Piperidin-3-yl, Piperidin-4-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Oxathian-4-yl, 1,3-Oxathian-5-yl, 1,3-Oxathian-6-yl, 1,4-Oxathian-2-yl, 1,4-Oxathian-3-yl, Morpholin-2-yl, Morpholin-3-yl, Morpholin-4-yl,
- 25 Hexahydropyridazin-1-yl, Hexahydropyridazin-3-yl, Hexahydropyridazin-4-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl, Hexahydropyrimidin-2-yl, Hexahydropyrimidin-4-yl, Hexahydropyrimidin-5-yl, Piperazin-1-yl, Piperazin-2-yl, Piperazin-3-yl, Hexahydro-1,3,5-triazin-1-yl,
- 30 Hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl.

Substituenten an Phenyl bzw. an Heterocyclyl sind üblicherweise ausgewählt unter Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Methylendioxy, CN und C₁-C₄-Alkylcarbonyl.

In Formel I bezeichnet die Variable A, bzw. das Strukturelement

40



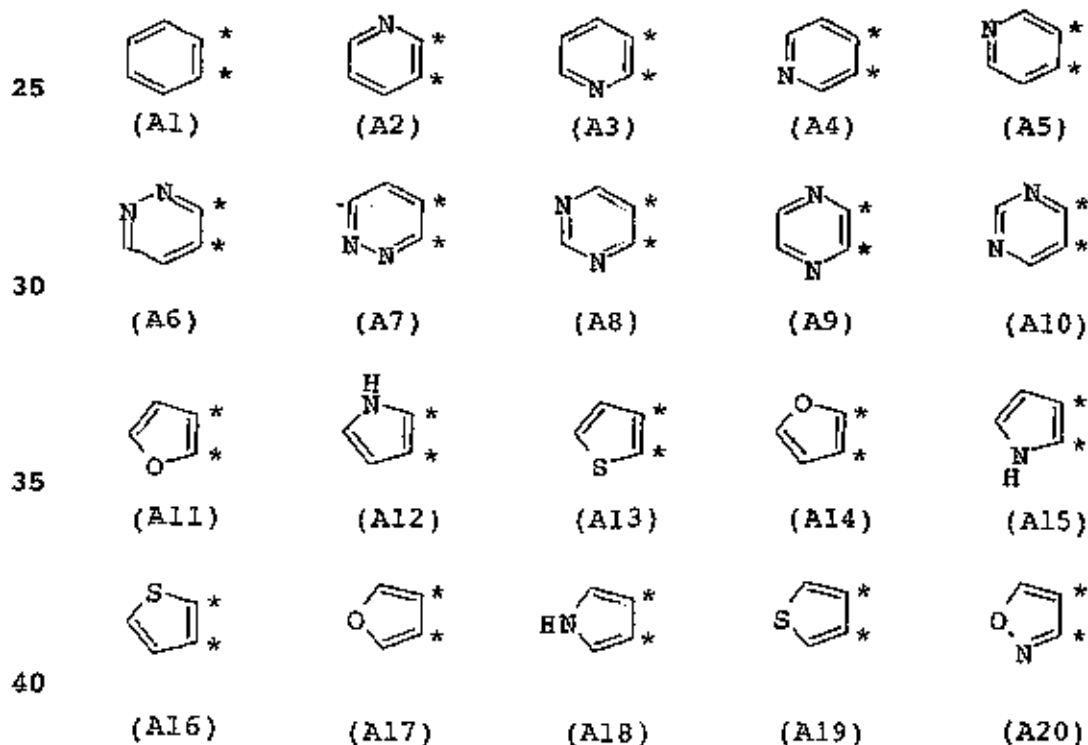
einen über zwei C-Atome mit dem Oxazin(thi)onring anellierten 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O und S. In dieser Formeldarstellung der Variable A kennzeichnen

34
30

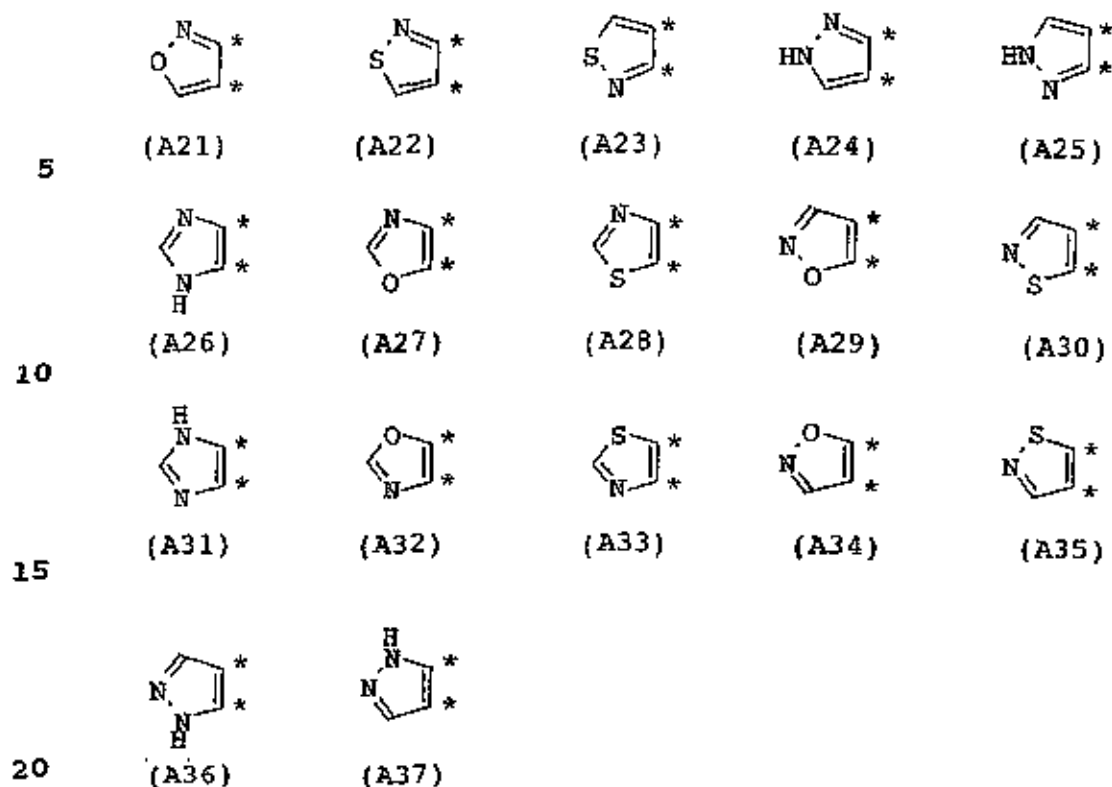
13

- die beiden *-Positionen diejenigen C-Atome, die dem Oxazin(thi)on-Ring und dem ihm anellierten Ring gemeinsam sind. Beispiele für anellierte 5- oder 6-gliedrige Carbocyclen sind neben Benzol, auch Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexandien und 5 Cyclopenten. Beispiele für anellierte 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen sind die vorgenannten heteroaromatischen Gruppen, die zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder aufweisen, sowie deren Di- oder Tetrahydroderivate, die noch wenigstens eine C=C-Doppelbindung aufweisen, z.B. Pyridin, Pyrazin, Pyridazin, 10 Pyrimidin, Furan, Dihydrofuran, Thiophen, Thiophendioxid, 2,3- und 2,5-Dihydrothiophen, 2,3- und 2,5-Dihydrothiophendioxid, Pyrrol, Dihydropyrrol, 1,3-Dioxolan, Isoxazol, Oxazol, 2,3-Dihydrooxazol, Isothiazol, Thiazol, Pyrazol, Pyrazolin, Imidazol, 2,3-Dihydromidazol, 1,2,3-Triazol, 15 1,1-Dioxo-2,3-dihydroisothiazol, 2,3-Dihydro-1,4-dioxin, 2,3-Dihydro-1,4-oxazin, 2,4- bzw. 2,6-Dihydro-1,3-oxazin, 2,3-Dihydro-1,4-thiazin und 2,4-Dihydro-1,3-thiazin.

- Bevorzugte anellierte Ringe A sind aromatisch und sind 20 insbesondere ausgewählt unter den nachstehend angegebenen Ringen der Formeln A1 bis A37:



14



Hierbei sind jeweils die Ringe A24 und A37, A25 und A36 sowie A26 und A31 zueinander tautomer.

25

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können die Reste A, z.B. die Reste A1 bis A37, unsubstituiert sein oder, je nach Anzahl der freien Valenzen 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten R^3 tragen. Die Anzahl der Substituenten R^3 wird dabei durch die Variable n angegeben. In den Resten der Formeln A12, A15, A18, A24, A25, A26, A31, A36 und A37 kann auch das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom durch einen Substituenten R^3 ersetzt sein, wobei in diesem Fall R^3 für Alkyl oder Halogenalkyl steht.

35

Bevorzugt tragen 6-gliedrige Ringe A wie Benzol oder Pyridin in der 6-Position (meta-Position zu dem Kohlenstoffatom, welches die Gruppe $C=2$ trägt) einen Substituenten R^3 , sofern diese Position kein Heteroatom aufweist.

40

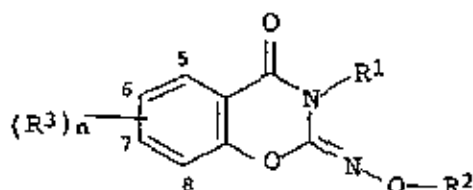
Im Hinblick auf die fungizide Wirksamkeit der Verbindungen I weisen die Substituenten Z, R^1 , R^2 , R^3 und der Index n unabhängig voneinander, vorzugsweise jedoch in Kombination miteinander die folgenden Bedeutungen auf:

45

- z Sauerstoff;
- R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkyl, das durch OR⁴ oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl substituiert ist. Hierin hat R⁴ die zuvor genannten Bedeutungen und steht insbesondere für C₁-C₄-Alkyl. R¹ steht insbesondere für C₃-C₆-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkylmethyl;
- 5 R² C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Fluoralkyl, C₁-C₃-Fluor/Chloralkyl oder Cyclopropylmethyl;
- R³ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere Difluormethyl, Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere Difluormethoxy, oder besonders bevorzugt Halogen. Ganz besonders bevorzugt ist Chlor, Brom oder Iod;
- 15 n 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2.
- 20 Die anellierte Cyclus A ist insbesondere ausgewählt unter Benzol (Formel A1), Pyridin (Formeln A2 bis A5) und Thiophen (Formeln A13, A16 und A19).
- 25 Sofern R¹ für ein durch COOR⁵ substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht, bedeutet R⁵ vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl. Sofern R¹ für ein durch C(O)NR⁶R⁷ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, -Alkenyl oder -Alkinyl steht, bedeutet R⁶ vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R⁷ vorzugsweise Wasserstoff. Sofern R¹ für ein durch NR⁶R⁷
- 30 substituiertes C₁-C₆-Alkyl, -Alkenyl oder -Alkinyl steht, bedeuten R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder R⁶ und R⁷ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind einen Morpholin-, Piperidin-, Piperazin- oder Pyrrolidin-Ring. Sofern R¹ für ein durch SR⁸ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, -Alkenyl oder -Alkinyl steht, bedeutet R⁸
- 35 vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I-A1

40



(I-A1)

45

16

worin n , R^1 , R^2 und R^3 die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- R^1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, speziell C_3 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Halogenalkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl und C_3 - C_6 -Cycloalkylmethyl;
- R^2 C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkyl;
- 10 R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere Difluormethyl, Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, insbesondere Difluormethoxy, oder besonders bevorzugt Halogen. Ganz besonders bevorzugt ist Chlor, Brom oder Iod;
- 15 n für 1 oder 2.

Hierunter besonders bevorzugt sind Verbindungen I-A1, in denen einer der Substituenten R^3 in der 6-Position steht.

- 20 Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I-A1, worin R^2 für Cyclopropylmethyl steht und R^1 , R^3 und n die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I-A1 sind die Verbindungen I-A1.1 bis I-A1.128, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben.

Tabelle 1:

30

	R^1	R^2	n	R^3
I-A1.1	n-Propyl	Methyl	1	6-Fluor
I-A1.2	n-Propyl	Methyl	1	6-Chlor
I-A1.3	n-Propyl	Methyl	1	6-Brom
35 I-A1.4	n-Propyl	Methyl	1	6-Iod
I-A1.5	n-Propyl	Ethyl	1	6-Fluor
I-A1.6	n-Propyl	Ethyl	1	6-Chlor
I-A1.7	n-Propyl	Ethyl	1	6-Brom
I-A1.8	n-Propyl	Ethyl	1	6-Iod
I-A1.9	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Fluor
40 I-A1.10	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Chlor
I-A1.11	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Brom
I-A1.12	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Iod
I-A1.13	n-Propyl	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Fluor
I-A1.14	n-Propyl	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Chlor
45 I-A1.15	n-Propyl	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Brom
I-A1.16	n-Propyl	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Iod
I-A1.17	n-Butyl	Methyl	1	6-Fluor
I-A1.18	n-Butyl	Methyl	1	6-Chlor

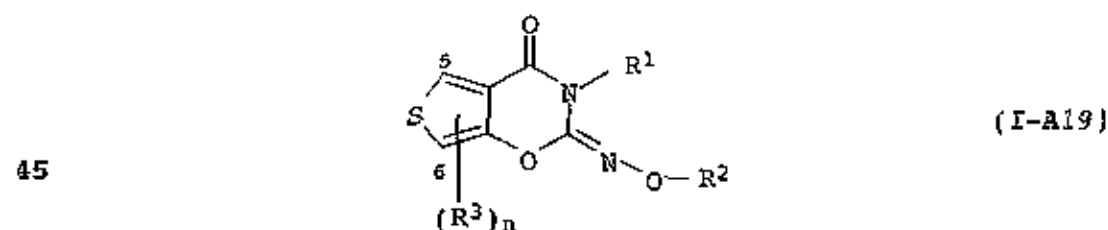
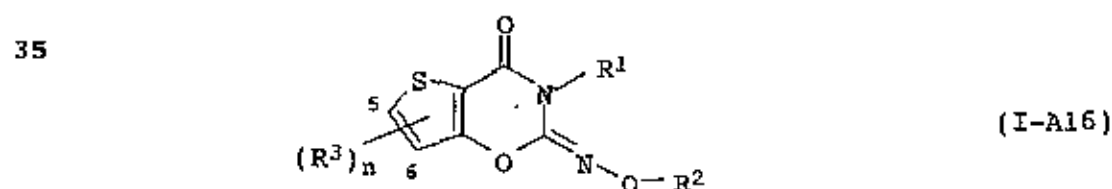
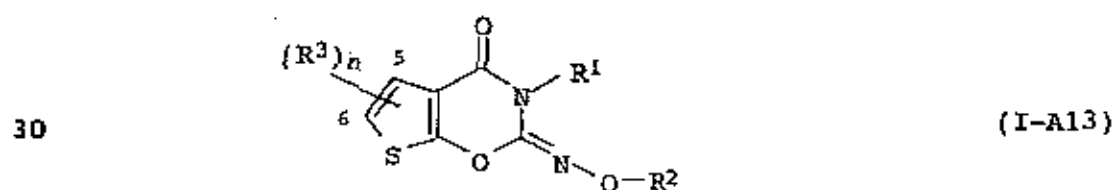
	R ¹	R ²	n	R ³
5	I-Al.19	n-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.20	n-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.21	n-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.22	n-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.23	n-Butyl	1	6-Brom
10	I-Al.24	n-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.25	n-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.26	n-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.27	n-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.28	n-Butyl	1	6-Iod
15	I-Al.29	n-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.30	n-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.31	n-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.32	n-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.33	2-Butyl	1	6-Fluor
20	I-Al.34	2-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.35	2-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.36	2-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.37	2-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.38	2-Butyl	1	6-Chlor
25	I-Al.39	2-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.40	2-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.41	2-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.42	2-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.43	2-Butyl	1	6-Brom
30	I-Al.44	2-Butyl	1	6-Iod
	I-Al.45	2-Butyl	1	6-Fluor
	I-Al.46	2-Butyl	1	6-Chlor
	I-Al.47	2-Butyl	1	6-Brom
	I-Al.48	2-Butyl	1	6-Iod
35	I-Al.49	Isobutyl	1	6-Fluor
	I-Al.50	Isobutyl	1	6-Chlor
	I-Al.51	Isobutyl	1	6-Brom
	I-Al.52	Isobutyl	1	6-Iod
	I-Al.53	Isobutyl	1	6-Fluor
40	I-Al.54	Isobutyl	1	6-Chlor
	I-Al.55	Isobutyl	1	6-Brom
	I-Al.56	Isobutyl	1	6-Iod
	I-Al.57	Isobutyl	1	6-Fluor
	I-Al.58	Isobutyl	1	6-Chlor
45	I-Al.59	Isobutyl	1	6-Brom
	I-Al.60	Isobutyl	1	6-Iod
	I-Al.61	Isobutyl	1	6-Fluor
	I-Al.62	Isobutyl	1	6-Chlor
	I-Al.63	Isobutyl	1	6-Brom
	I-Al.64	Isobutyl	1	6-Iod
	I-Al.65	Cyclopropylmethyl	1	6-Fluor
	I-Al.66	Cyclopropylmethyl	1	6-Chlor
	I-Al.67	Cyclopropylmethyl	1	6-Brom
	I-Al.68	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod
	I-Al.69	Cyclopropylmethyl	1	6-Fluor

	R ¹	R ²	n	R ³
	I-A1.70	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1 6-Chlor
	I-A1.71	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1 6-Brom
	I-A1.72	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1 6-Iod
5	I-A1.73	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1 6-Fluor
	I-A1.74	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1 6-Chlor
	I-A1.75	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1 6-Brom
	I-A1.76	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1 6-Iod
	I-A1.77	Cyclopropylmethyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Fluor
	I-A1.78	Cyclopropylmethyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Chlor
10	I-A1.79	Cyclopropylmethyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Brom
	I-A1.80	Cyclopropylmethyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Iod
	I-A1.81	E-3-Chlor-2-propenyl	Methyl	1 6-Fluor
	I-A1.82	E-3-Chlor-2-propenyl	Methyl	1 6-Chlor
	I-A1.83	E-3-Chlor-2-propenyl	Methyl	1 6-Brom
15	I-A1.84	E-3-Chlor-2-propenyl	Methyl	1 6-Iod
	I-A1.85	E-3-Chlor-2-propenyl	Ethyl	1 6-Fluor
	I-A1.86	E-3-Chlor-2-propenyl	Ethyl	1 6-Chlor
	I-A1.87	E-3-Chlor-2-propenyl	Ethyl	1 6-Brom
	I-A1.88	E-3-Chlor-2-propenyl	Ethyl	1 6-Iod
	I-A1.89	E-3-Chlor-2-propenyl	n-Propyl	1 6-Fluor
20	I-A1.90	E-3-Chlor-2-propenyl	n-Propyl	1 6-Chlor
	I-A1.91	E-3-Chlor-2-propenyl	n-Propyl	1 6-Brom
	I-A1.92	E-3-Chlor-2-propenyl	n-Propyl	1 6-Iod
	I-A1.93	E-3-Chlor-2-propenyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Fluor
	I-A1.94	E-3-Chlor-2-propenyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Chlor
25	I-A1.95	E-3-Chlor-2-propenyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Brom
	I-A1.96	E-3-Chlor-2-propenyl	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Iod
	I-A1.97	CH ₂ -CH=CH ₃	Methyl	1 6-Fluor
	I-A1.98	CH ₂ -CH=CH ₃	Methyl	1 6-Chlor
	I-A1.99	CH ₂ -CH=CH ₃	Methyl	1 6-Brom
	I-A1.100	CH ₂ -CH=CH ₃	Methyl	1 6-Iod
30	I-A1.101	CH ₂ -CH=CH ₃	Ethyl	1 6-Fluor
	I-A1.102	CH ₂ -CH=CH ₃	Ethyl	1 6-Chlor
	I-A1.103	CH ₂ -CH=CH ₃	Ethyl	1 6-Brom
	I-A1.104	CH ₂ -CH=CH ₃	Ethyl	1 6-Iod
	I-A1.105	CH ₂ -CH=CH ₃	n-Propyl	1 6-Fluor
35	I-A1.106	CH ₂ -CH=CH ₃	n-Propyl	1 6-Chlor
	I-A1.107	CH ₂ -CH=CH ₃	n-Propyl	1 6-Brom
	I-A1.108	CH ₂ -CH=CH ₃	n-Propyl	1 6-Iod
	I-A1.109	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Fluor
	I-A1.110	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Chlor
	I-A1.111	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Brom
40	I-A1.112	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-Trifluormethyl	1 6-Iod
	I-A1.113	CH ₂ C≡CH	Methyl	1 6-Fluor
	I-A1.114	CH ₂ C≡CH	Methyl	1 6-Chlor
	I-A1.115	CH ₂ C≡CH	Methyl	1 6-Brom
	I-A1.116	CH ₂ C≡CH	Methyl	1 6-Iod
45	I-A1.117	CH ₂ C≡CH	Ethyl	1 6-Fluor
	I-A1.118	CH ₂ C≡CH	Ethyl	1 6-Chlor
	I-A1.119	CH ₂ C≡CH	Ethyl	1 6-Brom
	I-A1.120	CH ₂ C≡CH	Ethyl	1 6-Iod

	R ¹	R ²	n	R ³
I-A1.121	CH ₂ C≡CH	n-Propyl	1	6-Fluor
I-A1.122	CH ₂ C≡CH	n-Propyl	1	6-Chlor
I-A1.123	CH ₂ C≡CH	n-Propyl	1	6-Brom
I-A1.124	CH ₂ C≡CH	n-Propyl	1	6-Iod
I-A1.125	CH ₂ C≡CH	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Fluor
I-A1.126	CH ₂ C≡CH	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Chlor
I-A1.127	CH ₂ C≡CH	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Brom
I-A1.128	CH ₂ C≡CH	2,2,2-Trifluormethyl	1	6-Iod
I-A1.129	n-Propyl	n-Propyl	0	
I-A1.130	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Methyl
I-A1.131	Methyl	n-Propyl	1	6-Methyl
I-A1.132	n-Propyl	Methyl	1	6-Methyl
I-A1.133	n-Propyl	Methyl	1	6-Methoxy
I-A1.134	Cyclopropylmethyl	2-Propyl	1	6-Iod
I-A1.135	Cyclopropylmethyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod
I-A1.136	n-Butyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod
I-A1.137	n-Propyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod
I-A1.138	n-Butyl	2-Propyl	1	6-Iod
I-A1.139	n-Propyl	2-Propyl	1	6-Iod

In der Tabelle 1 sowie in den folgenden Tabellen 2 und 3 gibt die dem Substituenten vorangestellte Zahl dessen Position im anel-

Besonders bevorzugt sind außerdem die Verbindungen der allgemei-



20

worin n , R^1 , R^2 und R^3 die folgenden Bedeutungen aufweisen:

- R^1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, speziell C_3 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, C_3 - C_4 -Halogenalkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl und C_3 - C_6 -Cycloalkylmethyl;
- R^2 C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkyl;
- R^3 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere Difluormethyl, Trifluormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, insbesondere Difluormethoxy, oder besonders bevorzugt Halogen. Ganz besonders bevorzugt ist Chlor, Brom oder Iod;
- n für 1 oder 2.

Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I-A13, I-A16 und I-A19, worin R^2 für Cyclopropylmethyl steht und R^1 , R^3 und n die zuvor angegebenen Bedeutungen aufweisen.

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A13, I-A16 und I-A19 sind die Verbindungen, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben (Verbindungen I-A13.1 bis I-A13.18, I-A16.1 bis I-A16.18 und I-A19.1 bis I-A19.18).

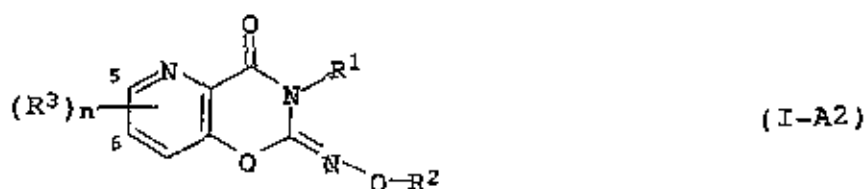
Tabelle 2:

	R^1	R^2	n	R^3
1	n-Propyl	Methyl	1	5-Chlor
2	n-Propyl	Methyl	1	6-Chlor
3	n-Propyl	Methyl	0	--
4	n-Butyl	Methyl	1	5-Chlor
5	n-Butyl	Methyl	1	6-Chlor
6	n-Butyl	Methyl	0	--
7	n-Propyl	Ethyl	1	5-Chlor
8	n-Propyl	Ethyl	1	6-Chlor
9	n-Propyl	Ethyl	0	--
10	n-Butyl	Ethyl	1	5-Chlor
11	n-Butyl	Ethyl	1	6-Chlor
12	n-Butyl	Ethyl	0	--
13	n-Propyl	n-Propyl	1	5-Chlor
14	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Chlor
15	n-Propyl	n-Propyl	0	--
16	n-Butyl	n-Propyl	1	5-Chlor
17	n-Butyl	n-Propyl	1	6-Chlor
18	n-Butyl	n-Propyl	0	--

21

Beispiele für bevorzugte Verbindungen I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A2, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben (Verbindungen I-A2.1 bis I-A2.18).

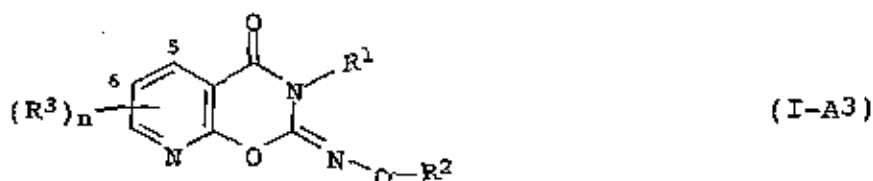
5



10

Beispiele für bevorzugte Verbindungen I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A3, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben (Verbindungen I-A3.1 bis I-A3.18).

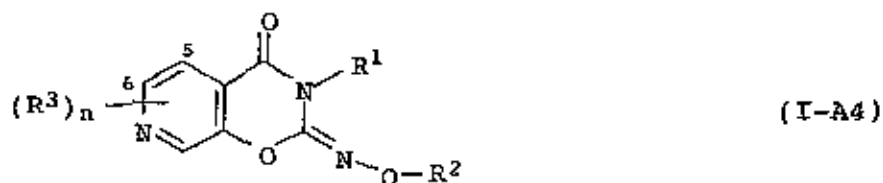
15



20

Beispiele für bevorzugte Verbindungen I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A4, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben (Verbindungen I-A4.1 bis I-A4.18).

25



30

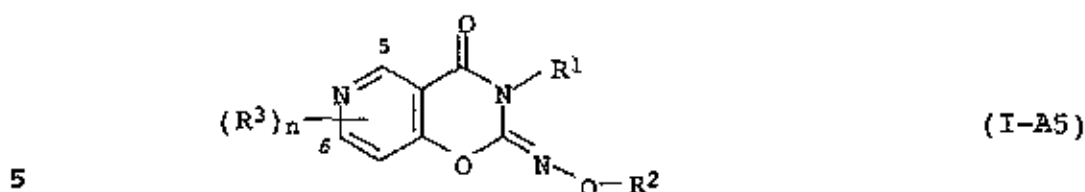
Beispiele für bevorzugte Verbindungen I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A5, worin die Variablen R^1 , R^2 und R^3 jeweils die in einer Zeile der Tabelle 2 angegebenen Bedeutungen haben (Verbindungen I-A5.1 bis I-A5.18).

35

40

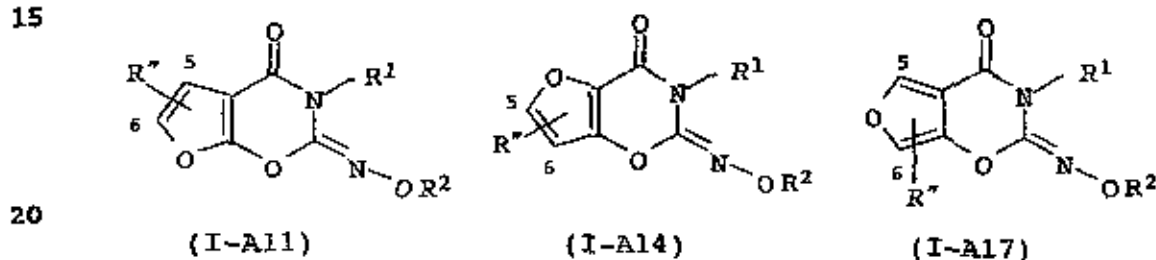
45

22

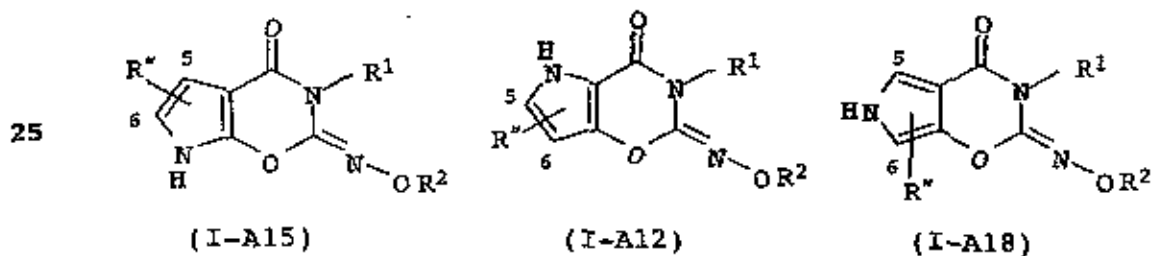


Weitere Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen I sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln I-A6, I-A9, I-A10, I-A11, I-A12, I-A14, I-A15, I-A17, I-A18, I-A20 bis I-A27, I-A31, I-A33, I-A36, I-A37, worin die Variablen R¹, R² und R' bzw. R'' jeweils die in einer der zeilen 1 bis 27 bzw. 19 bis 36 der Tabelle 3 angegebenen Bedeutungen haben.

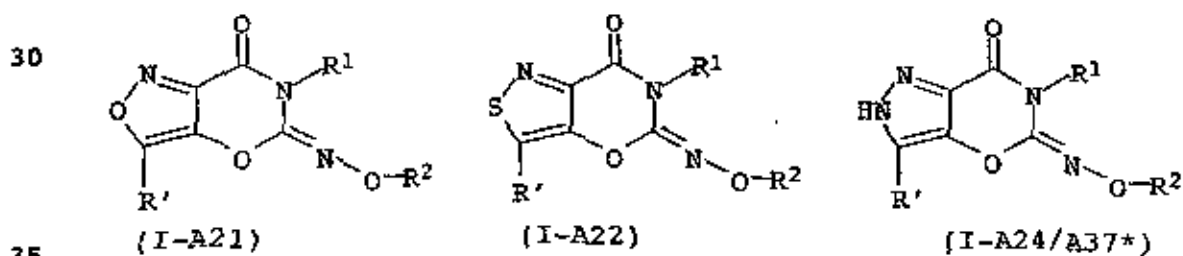
15



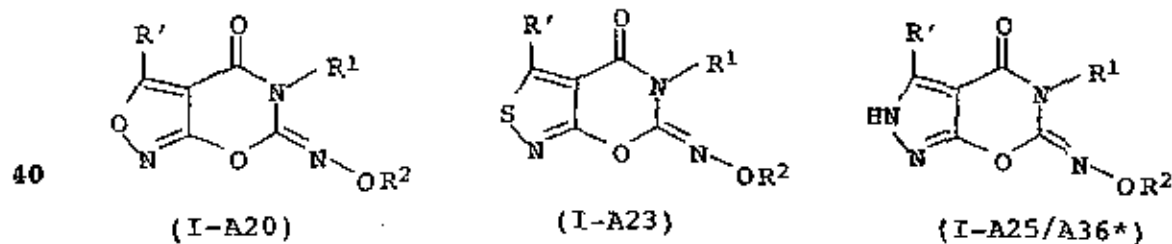
20



25



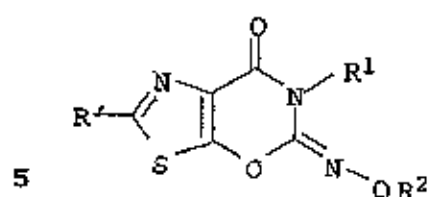
35



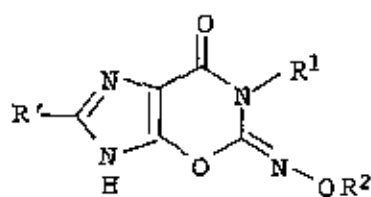
40

45

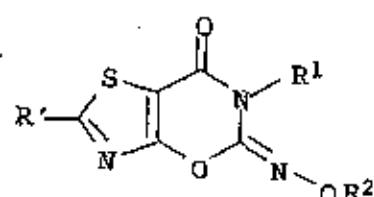
23



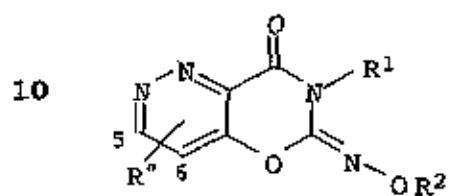
(I-A27)



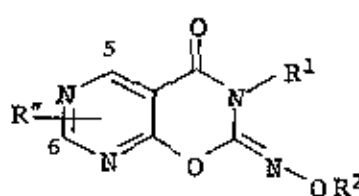
(I-A26)



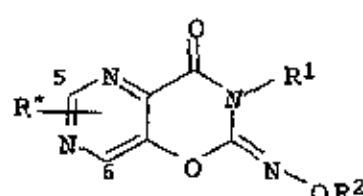
(I-A33)



(I-A6)



(I-A8)



(I-A10)

15

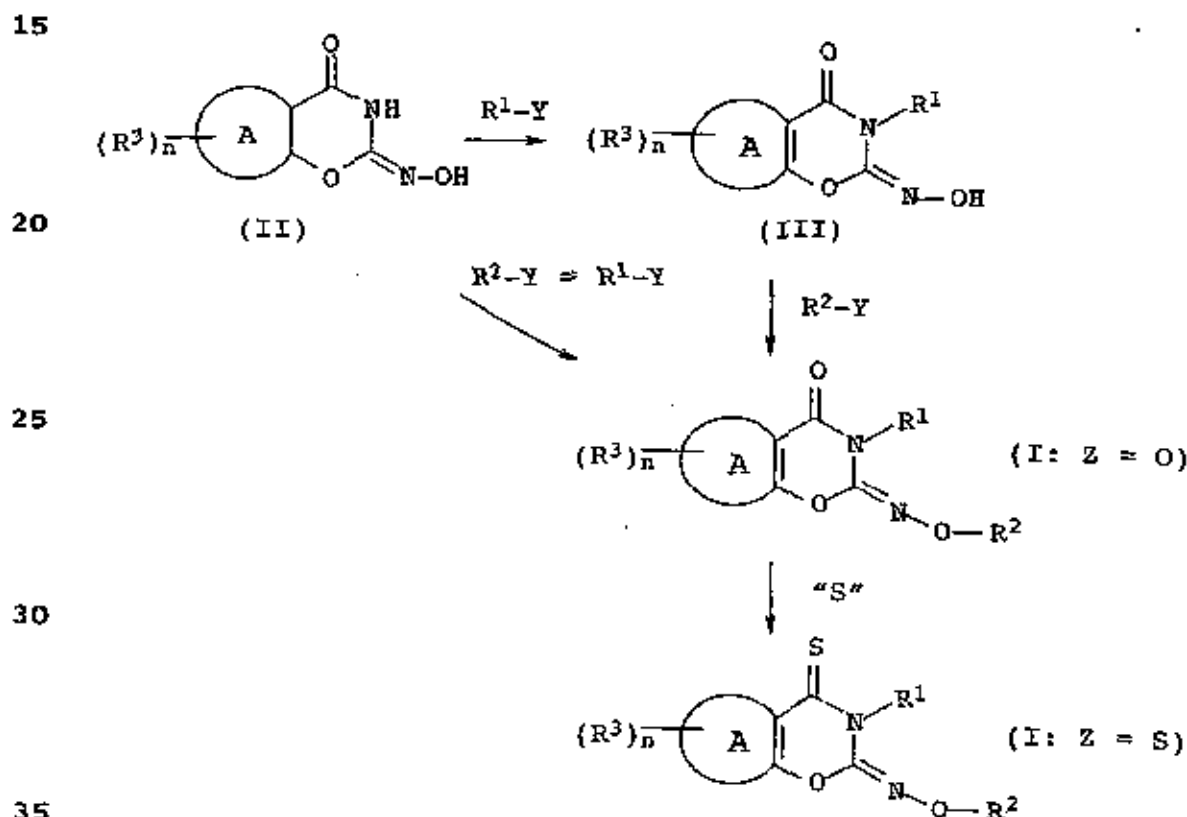
Tabelle 3:

	R ¹	R ²	n	R'	R''
1	n-Propyl	Methyl	1	--	5-Chlor
2	n-Propyl	Methyl	1	--	6-Chlor
3	n-Butyl	Methyl	1	--	5-Chlor
4	n-Butyl	Methyl	1	--	6-Chlor
5	n-Propyl	Ethyl	1	--	5-Chlor
6	n-Propyl	Ethyl	1	--	6-Chlor
7	n-Butyl	Ethyl	1	--	5-Chlor
8	n-Butyl	Ethyl	1	--	6-Chlor
9	n-Propyl	n-Propyl	1	--	5-Chlor
10	n-Propyl	n-Propyl	1	--	6-Chlor
11	n-Butyl	n-Propyl	1	--	5-Chlor
12	n-Butyl	n-Propyl	1	--	6-Chlor
13	Cyclopropylmethyl	Methyl	1	--	5-Chlor
14	Cyclopropylmethyl	Methyl	1	--	6-Chlor
15	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1	--	5-Chlor
16	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1	--	6-Chlor
17	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1	--	5-Chlor
18	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1	--	6-Chlor
19	n-Propyl	Methyl	0		H
20	n-Butyl	Methyl	0		H
21	n-Propyl	Ethyl	0		H
22	n-Butyl	Ethyl	0		H
23	n-Propyl	n-Propyl	0		H
24	n-Butyl	n-Propyl	0		H
25	Cyclopropylmethyl	Methyl	0		H
26	Cyclopropylmethyl	Ethyl	0		H
27	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	0		H
28	n-Propyl	Methyl	1	Chlor	--
29	n-Butyl	Methyl	1	Chlor	--
30	Cyclopropylmethyl	Methyl	1	Chlor	--
31	n-Propyl	Ethyl	1	Chlor	--
32	n-Butyl	Ethyl	1	Chlor	--

	R ¹	R ²	n	R'	R''
33	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1	Chlor	--
34	n-Propyl	n-Propyl	1	Chlor	--
35	n-Butyl	n-Propyl	1	Chlor	--
36	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1	Chlor	--

Die Herstellung der Oxazinonverbindungen der Formel I kann analog zu einem in der Literatur beschriebenen Verfahren erfolgen (siehe Chemische Berichte Bd. 97, S. 3012 (1964), Bd. 98, S. 144 (1965)), das in Schema 1 dargestellt ist. In Schema 1 haben die Variablen R¹, R², R³, n und A die zuvor genannten Bedeutungen. Y steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe.

Schema 1:



Hierzu werden die 2-Hydroxyiminoxazinone der allgemeinen Formel II sukzessive zu den Verbindungen I alkyliert. Wenn R¹ und R² gleich sind, kann die Alkylierung in einem Schritt erfolgen. Andernfalls erfolgt die Alkylierung in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Üblicherweise erfolgt zunächst durch Umsetzung von II mit einem Alkylierungsmittel R¹-Y die Alkylierung am Ringstickstoffatom von II, wohingegen das Sauerstoffatom der Hydroximinogruppe danach angegriffen wird (in Schema 1 dargestellt). Je nach Substraten und Reaktionsbedingungen kann sich die Reihenfolge aber auch umkehren, so dass man zunächst die Oxazinonverbindungen I mit R¹ = H und Z = O erhält, die man anschließend mit einem Al-

25

kylierungsmittel R^1-Y zur Verbindung I mit $R^1 \neq H$ und $Z = O$ alkyliert (in Schema 1 nicht dargestellt). Der Fachmann kann durch einfache orientierende Versuche leicht feststellen, welche Alkylierungsabfolge zur Herstellung der Verbindung I geeigneter ist.

5

Als Alkylierungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in denen die Reste R^1 bzw. R^2 an eine geeignete, d.h. nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe gebunden sind. Übliche Abgangsgruppen sind beispielsweise folgende Reste: Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy, Trifluormethylsulfonyloxy. In der Regel setzt man das Alkylierungsmittel in wenigstens der stöchiometrisch erforderlichen, d. h. in äquimolarer Menge, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 2 Mol, je Mol Verbindung II bzw. III ein. Flüchtige Alkylierungsmitteln kann man auch in einem grösseren Überschuss einsetzen. Wenn R^1 und R^2 gleich sind und die Alkylierung des Ringstickstoffs und der Hydroxylfunktion gleichzeitig bewirkt werden soll setzt man entsprechend wenigstens 2 Mol Alkylierungsmittel je Mol Verbindung II ein.

20

Vorzugsweise führt man die Alkylierungen in Gegenwart einer Base durch. Als Base kommen grundsätzlich alle basischen Verbindungen in Betracht, die in der Lage sind, die Amidgruppe oder die Hydroxylgruppe der Hydroxyiminofunktion von II oder III zu deprotonieren. Hierzu zählen die Alkoholate, Amide, Hydride, Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, insbesondere des Lithiums, Kaliums, Natriums oder Kalziums. Beispiele hierfür sind die Natrium- oder Kaliumalkoholate des Methanols, des Ethanols, des n-Propanols, des iso-Propanols, des n-Butanols und des tert.-Butanols, weiterhin Natriumhydrid, Kalziumhydrid, Natriumamid, Kaliumamid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Caesiumcarbonat, Kalziumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Lithiumdiisopropylamid. Geeignet sind weiterhin tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin etc. Geeignet sind außerdem Organometallverbindungen des Lithiums wie Methyllithium, n-Butyllithium, n-Hexyllithium, Phenyllithium oder Grignardverbindungen z.B. des Methans, Ethans, Butans, Hexans, Cyclohexans oder Benzols. Vorzugsweise setzt man wenigstens eine äquimolare Menge an Base, bezogen auf die Verbindung II bzw. III ein. Insbesondere liegt das Molverhältnis von Base (gerechnet als Basenäquivalente) zu Verbindung II bzw. III im Bereich von 1:1 bis 1:5. Tertiäre Amine können auch in grösserem Überschuss eingesetzt werden, z.B. als Lösungsmittel oder Cosolvens.

45

Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel kommen alle bei Alkylierungen üblicherweise eingesetzten Lösungsmittel in Betracht, die Reaktanden bei der Reaktion in ausreichendem Maß lösen und sich selbst inert verhalten. Bevorzugt sind aprotisch polare Lösungsmittel, beispielsweise Ketone wie Aceton oder Methyl-ethylketon, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und cyclische Harnstoffe, weiterhin aliphatische und alicyclische Ether wie Methyl-tert.-butylether, Diisopropylether, Dimethoxyethan, Diglykoldimethylether, Dioxan und Tetrahydrofuran sowie Aromaten wie Toluol, Xylol oder Chlorbenzol und Mischungen dieser Lösungsmittel.

Die für die Alkylierung erforderliche Temperatur kann je nach Reaktivität der Substrate und Alkylierungsmittel im Bereich von -80 bis +150°C liegen. Vorzugsweise erfolgt die Alkylierung bei Temperaturen im Bereich von -20 bis +110°C.

Die Aufarbeitung des Umsetzungsproduktes zur Gewinnung der Zielverbindung I kann nach den hierfür üblichen Methoden erfolgen. In der Regel wird man zunächst extraktiv aufarbeiten oder das verwendete Lösungsmittel nach üblichen Verfahren, beispielsweise destillativ, entfernen. Man kann auch die Zielverbindung I aus der Reaktionsmischung nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser mit einem flüchtigen organischen Lösungsmittel extrahieren, das seinerseits wieder destillativ entfernt wird. Auch kann man die Zielverbindung durch Zugabe von Wasser aus der Reaktionsmischung ausfällen. Hierbei erhält man ein Rohprodukt, welches das Wertprodukt I enthält. Zur weiteren Reinigung kann man die üblichen Verfahren wie Kristallisation oder Chromatographie, beispielsweise an Aluminiumoxiden oder Kieselgelen, einsetzen. Ebenfalls ist es möglich die nach dem Verfahren erhältlichen Stoffe an optisch aktiven Adsorbaten zur Gewinnung reiner Enantiomere zu chromatographieren.

Im Anschluss an die Alkylierung kann man die Ketogruppe in I mit üblichen Schwefelungsmitteln "S", in die Thiocarbonylfunktion umwandeln, wobei man Oxazinthionverbindungen I mit $Z = S$ erhält.

Hierzu setzt man die Verbindungen I mit einem üblichen Schwefelungsmittel, z.B. P_2S_5 oder mit Lawesson's Reagenz [2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetan-2,4-disulfid], um. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem der vorgenannten Ether oder Aromaten oder Mischungen davon bei Temperaturen im Bereich von 0

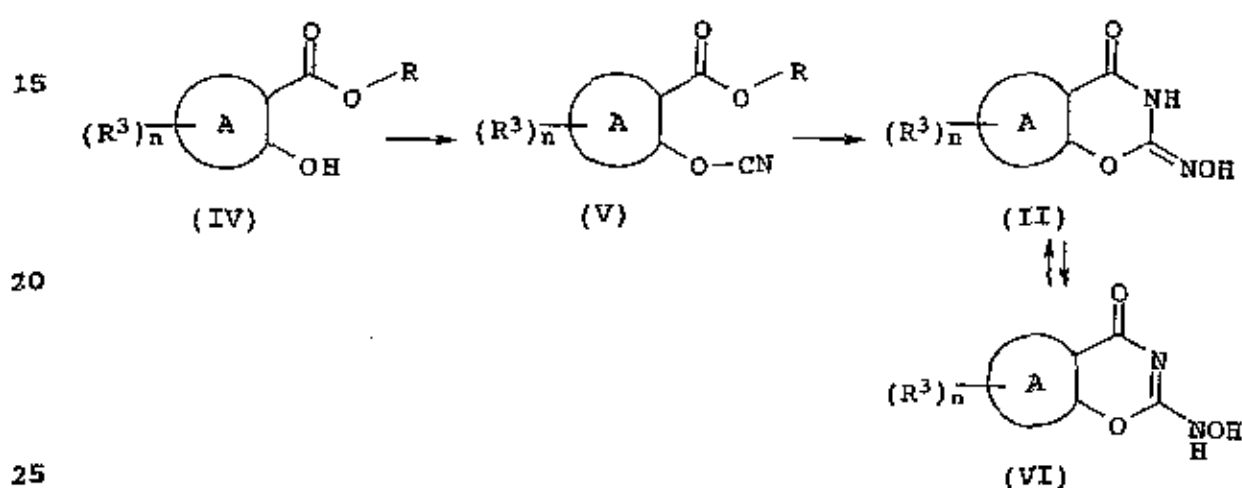
37

27

bis 150°C. Entsprechende Verfahren sind aus der US 3,755,582 bekannt, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Die Ausgangsverbindungen II können analog der oben angegebenen Literatur auf die in Schema 2 dargestellte Weise ausgehend von α - bzw. ortho-Hydroxycarbonsäureestern der Formel IV hergestellt werden. Verbindung II steht im Gleichgewicht mit seinem Tautomer IV, was für die folgende Alkylierung nur von untergeordneter Bedeutung ist. In den Formeln IV und V steht R z.B. für eine C₁-C₄- Alkylgruppe, insbesondere für eine Methylgruppe.

Schema 2:



In einem ersten Schritt wird ein α - bzw. ortho-Hydroxycarbonsäureester der Formel IV mit einem Cyanierungsmittel wie Bromcyan oder Chlorcyan zum Cyanat V umgesetzt. Das Cyanierungsmittel wird in der Regel stöchiometrisch, d.h. äquimolar bezogen auf IV, eingesetzt, wobei Abweichungen von der exakten Stöchiometrie möglich sind, vorzugsweise aber nicht mehr als 20 Mol-% betragen. Die Cyanierung gelingt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -80 bis +100°C und vorzugsweise im Bereich von -40 bis +60°C. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in Gegenwart einer Hilfsbase durch, wobei als Hilfsbasen die bei der Alkylierung genannten Basen in Betracht kommen. Bevorzugte Basen sind die tertiären Amine. Die Base wird vorzugsweise äquimolar, bezogen auf IV eingesetzt, wobei Abweichungen von der exakten Stöchiometrie möglich sind.

Die Cyanierung von IV erfolgt in der Regel in einem organischen Lösungsmittel. Als organische Lösungsmittel kommen grundsätzlich alle in der Technik gebräuchlichen Lösungsmittel in Betracht, welche die Reaktanden bei der Reaktion in ausreichendem Maß lösen und sich selbst inert verhalten. Hierzu zählen insbesondere aprotische

28

tisch polare Lösungsmittel, z.B. Ketone wie Aceton oder Methyl-ethylketon, Nitrile wie Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, cyclische Harnstoffe, aliphatische und alicyclische Ether wie Diethyl-ether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diglykoldimethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole oder Chlorbenzol und Mischungen dieser Lösungsmittel.

10 Der Ringschluss zu dem 2-Hydroxyiminooxazinon II erfolgt durch Umsetzung von V mit Hydroxylamin bzw. einem gebräuchlichen Salz z. B. dem Chlorid oder Sulfat des Hydroxylamins. Hydroxylamin wird dabei vorzugsweise in stöchiometrischer, d. h. wenigstens äquimolarer Menge eingesetzt, wobei auch ein Überschuss an Hydro-

15 xylamin eingesetzt werden kann, der vorzugsweise jedoch nicht mehr als 50 Mol-%, bezogen auf die Stöchiometrie der Reaktion, beträgt. Die Reaktionstemperaturen liegen in der Regel im Bereich von -20 bis +150°C und bevorzugt im Bereich von +20 bis 110°C.

20 Die Cyclisierung von V erfolgt üblicherweise in einem organischen Lösungsmittel, z.B. einem der vorgenannten Lösungsmittel, oder einer Mischung davon mit Wasser. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole, insbesondere C₁-C₃-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol und deren Mischungen sowie deren Mischungen mit

25 Wasser. Es kann von Vorteil sein, das Lösungsmittel im Verlauf der Reaktion zu wechseln. So hat es sich bewährt, zunächst die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem der vorgenannten Alkohole zu beginnen und anschließend in Wasser die Reaktion abzuschließen.

30

Gelegentlich kann der Umsatz dadurch gefördert werden, dass man im Verlauf der Reaktion eine Base zugibt. Hierfür kommen unter anderem die Carbonate, Hydrogencarbonate und Hydroxide von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, z.B. Natriumhydrogencarbonat,

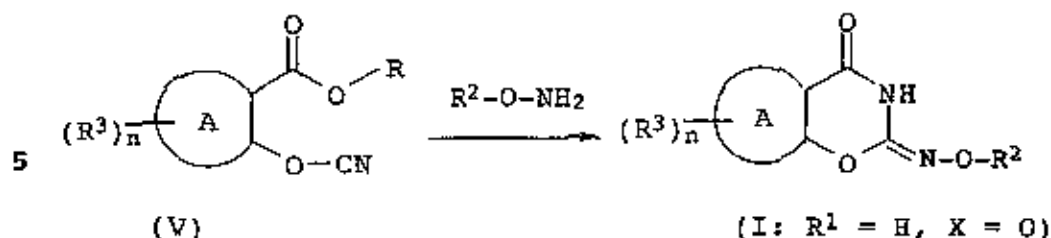
35 Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat, sowie tertiäre Amine wie Triethylamin oder Pyridin in Betracht.

Anstelle von Hydroxylamin oder seinen Salzen kann man wie in

40 Schema 3 dargestellt auch O-alkylierte Hydroxylamine R²-O-NH₂ oder deren Salze, z.B. der Halogenide oder Sulfate, einsetzen und erhält dann die Oxazinone I mit R¹ = H. Die Umsetzungsbedingungen entsprechen den für die Umsetzung mit Hydroxylamin genannten Bedingungen.

45

Schema 3:



Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können als Fungi-
 10 zide in ihrer Neutralform oder in Form eines Salzes eingesetzt
 werden, wobei sowohl Säureadditionssalze als auch Salze von Anio-
 nen der Verbindungen I mit den hierfür üblichen Kationen in Be-
 tracht kommen. Unter landwirtschaftlich brauchbaren Salzen kommen
 vor allem die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditions-
 15 salze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen beziehungs-
 weise Anionen die fungizide Wirkung der Verbindungen I nicht ne-
 gativ beeinträchtigen. So kommen als Kationen insbesondere die
 Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium und Kalium, der
 Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium, Magnesium und Barium, und
 20 der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Ei-
 sen, sowie das Ammoniumion, das gewünschtenfalls ein bis vier
 C_1 - C_4 -Alkylsubstituenten und/oder einen Phenyl- oder Benzyl-
 substituenten tragen kann, vorzugsweise Diisopropylammonium,
 Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, Trimethylbenzylammonium,
 25 des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise
 $Tri(C_1-C_4\text{-alkyl})$ sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise
 $Tri(C_1-C_4\text{-alkyl})$ sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie
 30 Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogen-
 phosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat,
 Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat, sowie
 die Anionen von C_1 - C_4 -Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat,
 Propionat und Butyrat. Sie können durch Reaktion von I mit einer
 35 Säure des entsprechenden Anions, vorzugsweise der Chlorwasser-
 stoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure
 oder Salpetersäure, gebildet werden.

Die neuen Oxazin(thi)onverbindungen der Formel I und ihre Salze
 40 zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein
 breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen aus und können als
 Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden. Sie besitzen zum
 Teil bemerkenswert hohe systemische Beweglichkeit und Wirksamkeit
 nach Boden- und insbesondere auch nach Blattapplikation.

30

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen 5 wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

10

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- 15 • *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- 20 • *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- 25 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- 30 • *Sphaerotheca fuliginea* (Gurkenmehltau) an Gurken,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

35 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

40 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze 45 erfolgen.

31

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

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effektes. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem

Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-
5 polyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

10

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs,
15 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B.
20 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen
25 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden,
30 wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte,
35 te, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nusschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs.
40 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

33

- I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 5 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. 10 Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 15 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- 20 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 25 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- 30 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- 35 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- 40 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines 45 Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält

man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit
5 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Lignin-sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in
10 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- IX. 10 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung werden in
15 63 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 27 Gew.-Teilen Dispergiermittel (beispielsweise eine Mischung aus 50 Gew.-Teilen des Anlagerungsprodukts von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 50 Gew.-Teilen des Anlagerungsprodukts von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl) gelöst. Die Stammlösung wird anschließend durch Verteilen in Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt, z.B. auf eine Konzentration im Bereich
20 von 1 bis 100 ppm.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Disper-
25 sionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem
30 Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch
35 Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-,
40 Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im all-
45 gemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%. Häufig reichen bereits geringe Wirkstoffmengen an Verbindung I in der anwendungs-

2/41

35

fertigen Zubereitung aus, z.B. 2 bis 200 ppm. Ebenso sind anwendungsfertige Zubereitungen mit Wirkstoffkonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 1 % bevorzugt.

- 5 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.
- 10 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.
- 15 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen
- 20 I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- 25 Ben Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:
- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbis-
 - 30 bisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-
 - 35 bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
 - Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
 - 40 • heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethylphthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin,
 - 45 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benz-

- imidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetra-
 chlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-te-
 trahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
 5 diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanme-
 thylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
 Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfer-
 10 salz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-
 furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-
 anilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dime-
 15 thyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-me-
 thoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäu-
 re-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpho-
 lin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-
 (2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formy-
 lamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin
 20 bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw.
 dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpro-
 pyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-
 2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-
 1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlor-
 25 phenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-
 harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-tri-
 azol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-
 1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphe-
 30 nyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Bu-
 tyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlor-
 phenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-
 thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thiou-
 35 reido)-benzol,
 - Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-to-
 lyll]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-
 oxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-
 phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dime-
 40 thylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[(2-trifluorme-
 thylpyridyl-6-)oxymethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylat, (E,E)-Me-
 thoximino-[2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminooxyme-
 thyl]-phenyl]-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-[1-(4-chlor-
 phenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl)phenyl)-N-methoxycarbamat,
 45 • Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
 N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Me-
 thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

22
42

37

- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
- Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
- 5 • sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-
- 10 aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.
- 15
- 20

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern und sind nicht einschränkend zu verstehen.

25

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1: O-Methyl-(6-Chlor-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim (Verbindung I-A1.2)

30

1.1 2-Cyanato-5-chlorbenzoesäuremethylester

- 35 Zu 21,0 g (0,198 Mol) Bromcyan in 200 ml Aceton gab man bei -20°C unter Rühren 20,0 g (0,198 Mol) Triethylamin. Nach 5 min. gab man hierzu 36,9 g (0,198 Mol) 5-Chlor-2-hydroxybenzoesäuremethylester und rührte 30 min. bei -20°C nach. Man filtrierte, wusch den Filter mit 200 ml Aceton nach und engte die vereinigten organischen Phasen im Vakuum ein. Man erhielt 34,4 g der Titelverbindung als gelben Feststoff, der direkt
- 40 weiter umgesetzt wurde.

1.2 6-Chlor-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on-2-oxim

- 45 34,4 g (0,163 Mol) 2-Cyanato-5-chlorbenzoesäuremethylester in 400 ml Methanol wurden mit 11,3 g (0,163 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand

wurde mit Diethylether gewaschen. Nach Zugabe einer Lösung von 20,5 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser wurde das Rohprodukt 16 h gerührt, abfiltriert, nochmals 16 h mit 500 ml Wasser gerührt, abfiltriert und getrocknet.

5 Man erhielt so 12,3 g 6-Chlor-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on-2-oxim.

1.3 6-Chlor-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on-2-oxim

10 Eine Lösung von 5,0 g (23,5 mmol) 6-Chlor-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on-2-oxim in 100 ml Dimethylformamid wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,94 g (23,5 mmol) 60%igem Natriumhydrid versetzt. Anschließend gab man 4,3 g (35 mmol) Brompropan zu und rührte 16 h bei Raumtemperatur nach. Man
15 gab die so erhaltene Mischung auf 100 ml wässrige Natriumdihydrogenphosphat-Lösung (10%ig) und extrahierte viermal mit je 100 ml Methyl-tert.-butylether. Die vereinigten Extrakte wurden mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester gereinigt. Man erhielt so 1,8 g der
20 Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 144°C.

1.4 O-Methyl-(6-Chlor-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim

25 Zu 80 mg (2,1 mmol) 60%igem Natriumhydrid in 10 ml Dimethylformamid gab man bei Raumtemperatur unter Rühren sofort eine Lösung von 500 mg (2,0 mmol) 6-Chlor-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on-2-oxim in 20 ml Dimethylformamid. An-
30 schließend gab man hierzu 430 mg (3,0 mmol) Methyljodid und rührte 16 h bei Raumtemperatur nach. Die erhaltene Mischung gab man auf 50 ml wässrige Natriumdihydrogenphosphat-Lösung (10 %ig) und extrahierte viermal mit je 50 ml Methyl-tert.-
35 butylether. Die vereinigten Extrakte wurden mit 30 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Hierbei fiel die Titelverbindung als Rohprodukt an das zur Reinigung nacheinander mit Diethylether und n-Hexan gewaschen wurde. Man erhielt so 230 mg der
40 Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 158°C.

Beispiel 2: O-Methyl-(6-iod-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim (Verbindung I-A1.4)

45 2.1 O-Methyl-(6-iod-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim

2,0 g (6,6 mmol) 2-Cyanato-5-iod-benzoesäuremethylester, 0,55 g (6,6 mmol) O-Methylhydroxylaminhydrochlorid und 0,55 g (6,6 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 20 ml Methanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in 10 ml 10 gew.-%ige Natronlauge gegeben. Nach 5 min stellte man mit 10 gew.-%iger Salzsäure einen pH-Wert von 6-8 ein. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,08 g weißer Feststoff. ¹H-NMR (d₆-DMSO, es sind 2 Isomere zu beobachten) δ = 3,70 (s); 7,12 und 7,18 (d); 8,00 (m); 8,05 (s); 11,35 und 11,70 (s).

2.2 O-Methyl-(6-iod-3-propyl-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim

2,94 g (9,2 mmol) O-Methyl-(6-iod-4H-1,3-benz[e]oxazin-4(3H)-on)-2-oxim in 50 ml Dimethylsulfoxid wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,24 g (1,1 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt und 5 min nachgerührt, wobei die Temperatur auf 30°C anstieg. Anschließend gab man 1,40 g (1,1 mmol) Brompropan zu und rührte 16 h bei Raumtemperatur nach. Die Mischung wurde auf 100 ml wässrige Natriumdihydrogenphosphat-Lösung gegeben und dreimal mit je 100 ml Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit 30 ml Natriumdihydrogenphosphat-Lösung und einmal mit 30 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Ausbeute 2,2 g weißer Feststoff. ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 0,95 (t); 1,75 (m); 3,90 (s); 3,93 (q); 7,00 (d); 7,87 (d); 8,32 (s).

In analoger Weise wurden die in der folgenden Tabelle 4 angegebenen Wirkstoffe der allgemeinen Formel I-A1 hergestellt.

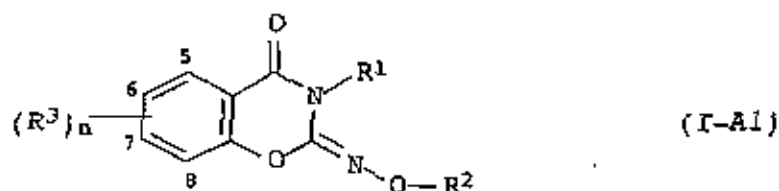


Tabelle 4:

Nr.	R ¹	R ²	n	R ³	Physikalische Daten
I-A1.4	n-Propyl	Methyl	1	6-Iod	126°C
I-A1.8	n-Propyl	Ethyl	1	6-Iod	143°C
I-A1.10	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Chlor	79°C
I-A1.12	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Iod	120°C

5	I-A1.20	n-Butyl	Methyl	1	6-Iod	113°C
	I-A1.24	n-Butyl	Ethyl	1	6-Iod	137°C
	I-A1.28	n-Butyl	n-Propyl	1	6-Iod	105°C
	I-A1.68	Cyclopropylmethyl	Methyl	1	6-Iod	141°C
	I-A1.72	Cyclopropylmethyl	Ethyl	1	6-Iod	119°C
10	I-A1.76	Cyclopropylmethyl	n-Propyl	1	6-Iod	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ = 0,48 (m); 0,97 (t); 1,36 (m); 1,75 (m); 3,87 (d); 4,00 (t); 7,04 (d); 7,85 (d); 8,32 (s).
	I-A1.129	n-Propyl	n-Propyl	0	--	52°C
15	I-A1.130	n-Propyl	n-Propyl	1	6-Methyl	¹ H-NMR (d ₆ -DMSO) δ = 0,93 (t); 1,03 (t); 1,68 (m); 2,40 (s); 3,75 (t); 4,02 (t); 7,35 (d); 7,55 (d); 7,70 (s)
	I-A1.131	Methyl	n-Propyl	1	6-Methyl	50°C
20	I-A1.132	n-Propyl	Methyl	1	6-Methyl	125°C
	I-A1.133	n-Propyl	Methyl	1	6-Methoxy	107°C
25	I-A1.134	Cyclopropylmethyl	2-Propyl	1	6-Iod	88°C
	I-A1.135	Cyclopropylmethyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod	142°C
	I-A1.136	n-Butyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod	121°C
30	I-A1.137	n-Propyl	Cyclopropylmethyl	1	6-Iod	155°C
	I-A1.138	n-Butyl	2-Propyl	1	6-Iod	89°C
	I-A1.139	n-Propyl	2-Propyl	1	6-Iod	90°C

Anwendungsbeispiele

35 Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 40 Die Wirkstoffe wurden als wässrige Wirkstoffaufbereitungen eingesetzt, die den Wirkstoff in einer in Konzentrationen von 250 ppm, 63 ppm, 16 ppm bzw. 4 ppm enthielten. Die wässrige Wirkstoffaufbereitung wurde durch verdünnen einer Stammlösung aus 10 Gew.-% Wirkstoff, 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgiermittel
- 45 (20 Gew.-% Teile Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Teile Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf

der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl)) mit Wasser in der für die gewünschte Konzentration erforderlichen Menge hergestellt.

5 Anwendungsbeispiel 1 - protektive Wirksamkeit gegen Gurkenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" wurden im Keimblattstadium mit wässriger Wirkstoffaufbereitung bis zur Tropfnässe besprüht. 20 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermittelt.

In diesem Versuch zeigten bereits die mit 4 ppm des Wirkstoffs aus Beispiel 1 (Verbindung I-A1.2 aus Tabelle 1) behandelten Pflanzen keinen Befall während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren. Höhere Aufwandmengen führten zu dem gleichen Ergebnis wie bei 4 ppm. Im übrigen führte die Anwendung von anderen in Tabelle 4 angegebenen Verbindungen zu den folgenden in Tabelle 5 angegebenen Ergebnissen.

25

Tabelle 5:

30	Wirkstoff	%Befall der Blätter bei der angegebenen Wirkstoffkonzentration in der wässrigen Wirkstoffaufbereitung		
		250 ppm	63 ppm	16 ppm
	Verbindung I - A1.2	0	0	0
	Verbindung I - A1.4	0	0	0
	Verbindung I - A1.8	0	0	0
35	Verbindung I - A1.12	0	0	0
	Verbindung I - A1.20	0	0	0
	Verbindung I - A1.24	0	0	0
	Verbindung I - A1.28	0	0	0
40	Verbindung I - A1.68	0	0	0
	Verbindung I - A1.72	0	0	0
	Verbindung I - A1.76	0	0	0
	Verbindung I - A1.132	0	10	10
	Verbindung I - A1.133	0	5	10
45	Verbindung I - A1.134	0	0	0
	Verbindung I - A1.135	0	0	3

5	Verbindung I - Al.136	0	0	0
	Verbindung I - Al.137	0	0	0
	Verbindung I - Al.138	0	0	0
	Verbindung I - Al.139	0	0	0
	Unbehandelt	90		

Anwendungsbeispiel 2 - protektive Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma specialis *tritici*

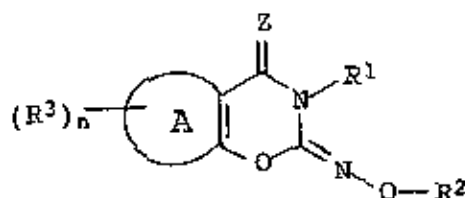
Die ersten vollständig entwickelten Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma specialis. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24° C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

25 Tabelle 6:

30	Wirkstoff	%Befall der Blätter bei der angegebenen Wirkstoffkonzentration in der wässrigen Wirkstoffaufbereitung		
		250 ppm	63 ppm	16 ppm
35	Verbindung I - Al.2	0	0	0
	Verbindung I - Al.4	0	0	0
	Verbindung I - Al.8	0	0	0
	Verbindung I - Al.12	0	0	0
40	Verbindung I - Al.20	0	0	0
	Verbindung I - Al.24	0	0	0
	Verbindung I - Al.28	0	0	0
	Verbindung I - Al.68	0	0	0
45	Verbindung I - Al.72	0	0	0
	Verbindung I - Al.76	0	0	0
	Verbindung I - Al.133	0	0	20
	Verbindung I - Al.134	0	0	0
	Verbindung I - Al.135	0	0	5
	Verbindung I - Al.136	0	0	0
	Verbindung I - Al.137	0	0	0

Patentansprüche

1. Oxazin(thi)onverbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen Z, A, n, R¹, R² und R³ und n die folgenden Bedeutungen haben:

15 Z Sauerstoff oder Schwefel,

A ein über zwei C-Atome mit dem Oxazin(thi)onring anellierter 5- oder 6-gliedriger Carbocyclus oder ein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O und S;

20

n eine Zahl von 0 bis 4;

25 R¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, die jeweils gegebenenfalls durch O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl oder durch 5- oder 6-gliedriges, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl mit 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt unter N, O und S, substituiert sind, wobei Phenyl und Heterocyclyl gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert sind, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl oder C₂-C₆-Halogenalkynyl;

30

35 R² C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder Cyclopropylmethyl;

R³ Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy;

40 und worin

45

- 5 R⁴, R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl;
- 10 R⁶, R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl;
- 15 R⁶ und R⁷ gemeinsam mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind auch einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten N-Heterocyclus bilden können, der ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter O, N und S aufweisen kann und/oder durch 1 bis 4 C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert sein kann;
- 20 R⁸ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl stehen;
- 25 sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Oxa-
zin(thi)onverbindungen I.
- 30 2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin A für einen anellierten Benzol-, Pyridin- oder Thiophen-Ring steht.
- 35 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl.
- 40 4. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin n für 1, 2, 3 oder 4 steht.
5. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R³ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Halogen steht.
- 45 6. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin A für einen anellierten Benzolring steht und die Variablen Z, R¹, R², R³ und n die folgenden Bedeutungen haben:

46

- 5 Z Sauerstoff;
- R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl;
- R² C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder Cyclopropylmethyl;
- 10 R³ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Halogen;
- n für 1 oder 2.
- 15 7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin A für einen anellierten Thiophenring steht und die Variablen Z, R¹, R², R³ und n die folgenden Bedeutungen haben:
- Z Sauerstoff;
- 20 R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl;
- 25 R² C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder Cyclopropylmethyl;
- R³ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder Halogen;
- n für 1 oder 2.
- 30 8. Verwendung von Verbindungen der Formel I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen.
- 35 9. Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I und/oder mindestens eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I gemäß Anspruch 1 sowie wenigstens einen Trägerstoff.
- 40 10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, wobei man die Pilze oder die von Pilzbefall bedrohten Materialien, Pflanzen, Saatgüter oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und/oder eines Salzes von I behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/05499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D265/24 C07D498/04 C07D513/04 A01N43/86 A01N43/90

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 7 C07D A01N

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)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 51992 A (MARSHALL ERIC ALLEN ;DU PONT (US); BEREZNAK JAMES FRANCIS (US)) 8 September 2000 (2000-09-08) cited in the application Definition R2=C4-C10-alkoxy claim 1	1-10
Y	US 3 491 092 A (WEDEMEYER KARLFRIED ET AL) 20 January 1970 (1970-01-20) column 13; examples 33,34 column 22; examples 79,82,83	1-10
A	DE 19 56 043 A (BAYER AG) 13 May 1971 (1971-05-13) cited in the application claim 1	1-10

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2002

Date of making of the international search report

02/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5016 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kollmannsberger, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/05499

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 22 18 301 A (BAYER AG) 25 October 1973 (1973-10-25) claims	1-10

48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05499

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0051992	A	08-09-2000	AU	3704400 A	21-09-2000
			WO	0051992 A1	08-09-2000
US 3491092	A	20-01-1970	BE	655368 A	01-03-1965
			CH	458352 A	30-06-1968
			DE	1445742 A1	19-12-1968
			DE	1445743 A1	19-12-1968
			DE	1445744 A1	20-02-1969
			DE	1445751 A1	20-03-1969
			DE	1445761 A1	19-12-1968
			DE	1445770 A1	19-12-1968
			DE	1445772 A1	19-12-1968
			FR	1415078 A	22-10-1965
			GB	1065920 A	19-04-1967
			NL	6412966 A	07-05-1965
DE 1956043	A	13-05-1971	DE	1956043 A1	13-05-1971
DE 2218301	A	25-10-1973	DE	2218301 A1	25-10-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05499

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D265/24 C07D498/04 C07D513/04 A01N43/86 A01N43/90

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

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)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	WO 00 51992 A (MARSHALL ERIC ALLEN ; DU PONT (US); BEREZNAK JAMES FRANCIS (US)) 8. September 2000 (2000-09-08) in der Anmeldung erwähnt Definition R2=C4-C10-alkoxy Anspruch 1	1-10
Y	US 3 491 092 A (WEDEMEYER KARLFRIED ET AL) 20. Januar 1970 (1970-01-20) Spalte 13; Beispiele 33,34 Spalte 22; Beispiele 79,82,83	1-10
A	DE 19 56 043 A (BAYER AG) 13. Mai 1971 (1971-05-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-10

☒ 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 Benützung, 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentstr. 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kollmannsberger, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05499

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 22 18 301 A (BAYER AG) 25. Oktober 1973 (1973-10-25) Ansprüche	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 02/05499

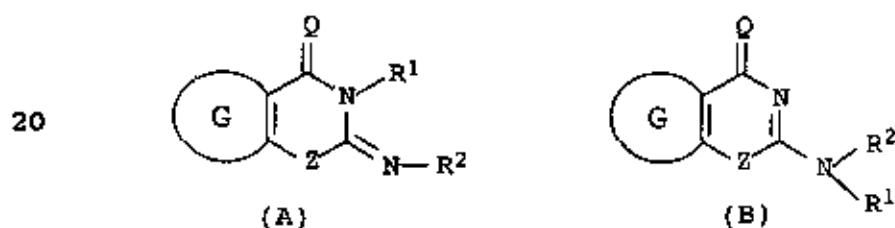
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0051992	A	08-09-2000	AU	3704400 A	21-09-2000
			WO	0051992 A1	08-09-2000
US 3491092	A	20-01-1970	BE	655368 A	01-03-1965
			CH	458352 A	30-06-1968
			DE	1445742 A1	19-12-1968
			DE	1445743 A1	19-12-1968
			DE	1445744 A1	20-02-1969
			DE	1445751 A1	20-03-1969
			DE	1445761 A1	19-12-1968
			DE	1445770 A1	19-12-1968
			DE	1445772 A1	19-12-1968
			FR	1415078 A	22-10-1965
			GB	1065920 A	19-04-1967
			NL	6412966 A	07-05-1965
DE 1956043	A	13-05-1971	DE	1956043 A1	13-05-1971
DE 2218301	A	25-10-1973	DE	2218301 A1	25-10-1973

Oxazin(thi)one compounds used as fungicides

The invention relates to novel oxazin(ethi)one compounds and to
5 their use for controlling phytopathogenic fungi, and to
compositions for controlling phytopathogenic fungi, which
compositions comprise a fungicidally effective amount of these
oxazin(ethi)one compounds.

10 DE-A 2218301 discloses fungicidally active benzo-1-oxa-3-azin-
4-ones and benzo-1-thia-3-azin-4-ones which have a
trifluoromethylimino group in the 2-position.

WO 00/51992 discloses fungicidally active azinone compounds of
15 the formulae A and B,



25 in which Q is oxygen or sulfur and Z is oxygen, sulfur or an
N-alkylimine group, G is a fused benzene ring or a fused aromatic
heterocycle and R¹ and R² are, inter alia, unsubstituted or
substituted alkyl.

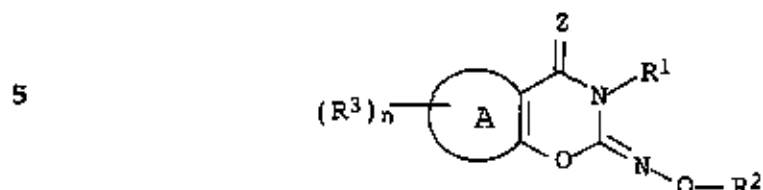
30 Some of the oxazinone-based fungicides known from the prior art
are unsatisfactory with respect to their activity and/or
selectivity for phytopathogenic fungi.

It is an object of the present invention to provide novel
35 fungicides which allow better control of phytopathogenic fungi
than known fungicides. Advantageously, the novel fungicides
should be highly active against phytopathogenic fungi.

We have found that this object is achieved by the oxazin(ethi)one
40 compounds of the formula I defined below.

2

Accordingly, the invention relates to oxazin(ethi)one compounds of the formula I:



10

in which the variables Z, R¹, R², R³ and n are as defined below:

Z is oxygen or sulfur,

15 R¹ is hydrogen, is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, which are in each case unsubstituted or substituted by O-R⁴, C(O)O-R⁵, NR⁶R⁷, C(O)NR⁶R⁷, S-R⁸, C₃-C₈-cycloalkyl, phenyl or by 5- or 6-membered saturated or unsaturated heterocyclyl having 1 to 3 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S, where phenyl and heterocyclyl may be mono-,
20 di- or trisubstituted by C₁-C₆-haloalkyl, C₂-C₆-haloalkenyl or C₂-C₆-haloalkynyl;

R² is C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-haloalkyl or cyclopropylmethyl;

25

R³ is halogen, cyano, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₆-haloalkoxy;

n is a number from 0 to 4;

30

A is a 5- or 6-membered carbocycle or a 5- or 6-membered heterocycle having 1, 2 or 3 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S, each of which cycles is fused to the oxazin(ethi)one ring via two carbon atoms;

35

R⁴, R⁵ independently of one another are hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₂-C₆-haloalkynyl, hydroxy-C₁-C₄-alkyl, hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl or
40 C₁-C₄-alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl;

R⁶, R⁷ independently of one another are hydrogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-haloalkoxy, C₂-C₆-haloalkenyl, C₂-C₆-haloalkynyl, hydroxy-C₁-C₄-alkyl, hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl,
45 C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl;

R⁶ and R⁷ together with the nitrogen atom to which they are attached may also form a 5-, 6- or 7-membered saturated N-heterocycle which may contain a further heteroatom selected from the group consisting of O, N and S and/or which may be substituted by 1 to 4 C₁-C₆-alkyl groups;

R⁸ represents C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkynyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₂-C₆-haloalkynyl, hydroxy-C₁-C₄-alkyl, hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-alkoxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl;

and the agriculturally useful salts of the oxazin(ethi)one compounds I.

Moreover, the invention relates to

- the use of compounds I and their salts for controlling phytopathogenic fungi,
- compositions which comprise the compounds I and/or their salts in a fungicidally effective amount, preferably together with at least one carrier,
- a method for controlling phytopathogenic fungi, which method comprises treating the fungi or the materials, plants, seeds or the soil threatened by fungal attack with a fungicidally effective amount of at least one compound of the formula I as claimed in claim 1 and/or a salt of I.

With respect to the double bond of the imino group, the compounds of the formula I can have either the E configuration, i.e. the oxygen of the oxazinone ring and the oxygen at the imino nitrogen are trans with respect to the C=N double bond, or a Z configuration (cis arrangement of the oxygen of the oxazinone ring and the oxygen at the imino nitrogen). The invention provides both the E and the Z isomers of I and mixtures thereof. The substituents R¹ to R³ can have one or more centers of chirality. In this case, they are present as mixtures of enantiomers or diastereomers. The invention provides both the pure enantiomers or diastereomers and mixtures thereof.

The organic moieties mentioned in the definition of the substituents R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ or as radicals on cycloalkyl, phenyl or heterocyclic rings are - like the term halogen - collective terms for individual enumerations of the individual group members. All the carbon chains, i.e. all alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkoxycarbonyl, (halo)alkenyl and (halo)alkynyl groups, and the corresponding moieties in larger groups such as phenylalkyl, cycloalkylalkyl, alkoxyalkyl, alkoxycarbonylalkyl, etc., can be straight-chain or branched,

4

where the prefix C_n-C_m indicates in each case the possible number of carbon atoms in the group. Halogenated substituents preferably carry one, two, three, four or five identical or different halogen atoms.

5

Examples of specific meanings are:

- halogen: fluorine, chlorine, bromine, iodine;
- 10 - C_1-C_3 -alkyl: methyl, ethyl, n-propyl, 1-methylethyl (= isopropyl);
- C_1-C_6 -alkyl: C_1-C_3 -alkyl as mentioned above, and also, for example, n-butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl,
15 1,1-dimethylethyl, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl,
20 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl or 1-ethyl-2-methylpropyl, preferably methyl, ethyl, n-propyl, 1-methylethyl, n-butyl, 1,1-dimethylethyl, n-pentyl or
25 n-hexyl;
- C_1-C_3 -haloalkyl: an alkyl radical having 1 to 3 carbon atoms as mentioned above which is partially or fully substituted by fluorine, chlorine, bromine and/or iodine and preferably
30 substituted by fluorine and/or chlorine (fluoro-, chloro- and fluorochloroalkyl), i.e., for example, CH_2F , CHF_2 , CF_3 , CH_2Cl , dichloromethyl, trichloromethyl, chlorofluoromethyl, dichlorofluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, 2-bromoethyl, 2-iodoethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-chloro-2-fluoroethyl,
35 2-chloro-2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloro-2-fluoroethyl, 2,2,2-trichloroethyl, C_2F_5 , 2-fluoropropyl, 3-fluoropropyl, 2,2-difluoropropyl, 2,3-difluoropropyl, 2-chloropropyl, 3-chloropropyl, 2,3-dichloropropyl, 2-bromopropyl,
40 3-bromopropyl, 3,3,3-trifluoropropyl, 3,3,3-trichloropropyl, 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl, heptafluoropropyl, 1-(fluoromethyl)-2-fluoroethyl, 1-(chloromethyl)-2-chloroethyl, or 1-(bromomethyl)-2-bromoethyl;

45

5

- C₁-C₆-haloalkyl: an alkyl radical having 1 to 6 and preferably 1 to 4 carbon atoms as mentioned above which is partially or fully substituted by fluorine, chlorine, bromine and/or iodine, i.e., for example, one of the radicals mentioned under C₁-C₃-haloalkyl and also 4-fluorobutyl, 4-chlorobutyl, 4-bromobutyl, nonafluorobutyl, 5-fluoro-1-pentyl, 5-chloro-1-pentyl, 5-bromo-1-pentyl, 5-iodo-1-pentyl, 5,5,5-trichloro-1-pentyl, undecafluoropentyl, 6-fluoro-1-hexyl, 6-chloro-1-hexyl, 6-bromo-1-hexyl, 6-iodo-1-hexyl, 6,6,6-trichloro-1-hexyl or dodecafluorohexyl. Among these, particular preference is given to trifluoromethyl, trichloromethyl, dichlorofluoromethyl, difluoromethyl, difluorochloromethyl and 2,2,2-trifluoroethyl;
- C₁-C₄-alkoxy: OCH₃, OC₂H₅, n-propoxy, OCH(CH₃)₂, n-butoxy, OCH(CH₃)-C₂H₅, OCH₂-CH(CH₃)₂, OC(CH₃)₃, preferably OCH₃, OC₂H₅, OCH(CH₃)₂;
- C₁-C₆-alkoxy: C₁-C₄-alkoxy as defined above and also n-pentyl, 1-methylbutyloxy, 2-methylbutyloxy, 3-methylbutyloxy, 2,2-dimethylpropyloxy, 1-ethylpropyloxy, n-hexyloxy, 1,1-dimethylpropyloxy, 1,2-dimethylpropyloxy, 1-methylpentyloxy, 2-methylpentyloxy, 3-methylpentyloxy, 4-methylpentyloxy, 1,1-dimethylbutyloxy, 1,2-dimethylbutyloxy, 1,3-dimethylbutyloxy, 2,2-dimethylbutyloxy, 2,3-dimethylbutyloxy, 3,3-dimethylbutyloxy, 1-ethylbutyloxy, 2-ethylbutyloxy, 1,1,2-trimethylpropyloxy, 1,2,2-trimethylpropyloxy, 1-ethyl-1-methylpropyloxy or 1-ethyl-2-methylpropyloxy, preferably methoxy, ethoxy, n-propyloxy, 1-methylethyl, n-butoxy, 1,1-dimethylethyloxy, n-pentyloxy or n-hexyloxy;
- C₁-C₄-haloalkoxy: a C₁-C₄-alkoxy radical as mentioned above which is partially or fully substituted by fluorine, chlorine, bromine and/or iodine, preferably by fluorine, i.e., for example, OCH₂F, OCHF₂, OCF₃, OCH₂Cl, OCH(Cl)₂, OC(Cl)₃, chlorofluoromethoxy, dichlorofluoromethoxy, chlorodifluoromethoxy, 2-fluoroethoxy, 2-chloroethoxy, 2-bromoethoxy, 2-iodoethoxy, 2,2-difluoroethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy, 2-chloro-2-fluoroethoxy, 2-chloro-2,2-difluoroethoxy, 2,2-dichloro-2-fluoroethoxy, 2,2,2-trichloroethoxy, OC₂F₅, 2-fluoropropoxy, 3-fluoropropoxy, 2,2-difluoropropoxy, 2,3-difluoropropoxy, 2-chloropropoxy, 3-chloropropoxy, 2,3-dichloropropoxy, 2-bromopropoxy, 3-bromopropoxy, 3,3,3-trifluoropropoxy, 3,3,3-trichloropropoxy, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxy

- (OCF₂-C₂F₅); 1-(CH₂F)-2-fluoroethoxy,
 1-(CH₂Cl)-2-chloroethoxy, 1-(CH₂Br)-2-bromoethoxy,
 4-fluorobutoxy, 4-chlorobutoxy, 4-bromobutoxy or
 nonafluorobutoxy, preferably OCHF₂, OCF₃,
 5 dichlorodifluoromethoxy, chlorodifluoromethoxy,
 2,2,2-trifluoroethoxy;
- C₁-C₆-haloalkoxy: a C₁-C₆-alkoxy radical as mentioned above
 which is partially or fully substituted by fluorine,
 10 chlorine, bromine and/or iodine, preferably by fluorine,
 i.e., for example, one of the C₁-C₄-haloalkoxy radicals
 mentioned above and also 5-fluoro-1-pentyloxy,
 5-chloro-1-pentyloxy, 5-bromo-1-pentyl, 5-iodo-1-pentyl,
 5,5,5-trichloro-1-pentyloxy, undecafluoropentyloxy,
 15 6-fluoro-1-hexyloxy, 6-chloro-1-hexyloxy, 6-bromo-1-hexyloxy,
 6-iodo-1-hexyloxy, 6,6,6-trichloro-1-hexyloxy or
 dodecafluorohexyloxy;
- phenyl-C₁-C₄-alkyl: C₁-C₄-alkyl which carries a phenyl ring,
 20 for example benzyl, 1-phenylethyl, 2-phenylethyl,
 1-phenylprop-1-yl, 2-phenylprop-1-yl, 3-phenylprop-1-yl,
 1-phenylbut-1-yl, 2-phenylbut-1-yl, 3-phenylbut-1-yl,
 4-phenylbut-1-yl, 1-phenylbut-2-yl, 2-phenylbut-2-yl,
 3-phenylbut-2-yl, 4-phenylbut-2-yl, 1-(phenylmethyl)eth-1-yl,
 25 1-(phenylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl or
 1-(phenylmethyl)prop-1-yl, preferably benzyl or
 2-phenylethyl;
- C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl: C₁-C₄-alkyl which is substituted by
 30 C₁-C₄-alkoxy - as mentioned above, i.e., for example,
 CH₂-OCH₃, CH₂-OC₂H₅, n-propoxymethyl, CH₂-OCH(CH₃)₂,
 n-butoxymethyl, (1-methylpropoxy)methyl,
 (2-methylpropoxy)methyl, CH₂-OC(CH₃)₃, 2-(methoxy)ethyl,
 2-(ethoxy)ethyl, 2-(n-propoxy)ethyl, 2-(1-methylethoxy)ethyl,
 35 2-(n-butoxy)ethyl, 2-(1-methylpropoxy)ethyl,
 2-(2-methylpropoxy)ethyl, 2-(1,1-dimethylethoxy)ethyl,
 2-(methoxy)propyl, 2-(ethoxy)propyl, 2-(n-propoxy)propyl,
 2-(1-methylethoxy)propyl, 2-(n-butoxy)propyl,
 2-(1-methylpropoxy)propyl, 2-(2-methylpropoxy)propyl,
 40 2-(1,1-dimethylethoxy)propyl, 3-(methoxy)propyl,
 3-(ethoxy)propyl, 3-(n-propoxy)propyl,
 3-(1-methylethoxy)propyl, 3-(n-butoxy)propyl,
 3-(1-methylpropoxy)propyl, 3-(2-methylpropoxy)propyl,
 3-(1,1-dimethylethoxy)propyl, 2-(methoxy)butyl,
 45 2-(ethoxy)butyl, 2-(n-propoxy)butyl, 2-(1-methylethoxy)butyl,
 2-(n-butoxy)butyl, 2-(1-methylpropoxy)butyl,
 2-(2-methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-dimethylethoxy)butyl,

- 3-(methoxy)butyl, 3-(ethoxy)butyl, 3-(n-propoxy)butyl,
 3-(1-methylethoxy)butyl, 3-(n-butoxy)butyl,
 3-(1-methylpropoxy)butyl, 3-(2-methylpropoxy)butyl,
 3-(1,1-dimethylethoxy)butyl, 4-(methoxy)butyl,
 5 4-(ethoxy)butyl, 4-(n-propoxy)butyl, 4-(1-methylethoxy)butyl,
 4-(n-butoxy)butyl, 4-(1-methylpropoxy)butyl,
 4-(2-methylpropoxy)butyl or 4-(1,1-dimethylethoxy)butyl,
 preferably $\text{CH}_2\text{-OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$, 2-methoxyethyl or
 2-ethoxyethyl;
- 10 - hydroxy- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$: $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$, preferably $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkyl}$,
 which carries an OH group, for example hydroxymethyl,
 2-hydroxyeth-1-yl, 2-hydroxyprop-1-yl, 3-hydroxyprop-1-yl,
 1-hydroxyprop-2-yl, 2-hydroxybut-1-yl, 3-hydroxybut-1-yl,
 15 4-hydroxybut-1-yl, 1-hydroxybut-2-yl, 1-hydroxybut-3-yl,
 2-hydroxybut-3-yl, 1-hydroxy-2-methylprop-3-yl,
 2-hydroxy-2-methylprop-3-yl or 2-hydroxymethylprop-2-yl, in
 particular 2-hydroxyethyl;
- 20 - hydroxycarbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$: $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$, preferably
 $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkyl}$, which carries a COOH group, for example
 hydroxycarbonylmethyl, 2-hydroxycarbonyleth-1-yl,
 2-hydroxycarbonylprop-1-yl, 3-hydroxycarbonylprop-1-yl,
 1-hydroxycarbonylprop-2-yl, 2-hydroxycarbonylbut-1-yl,
 25 3-hydroxycarbonylbut-1-yl, 4-hydroxycarbonylbut-1-yl,
 1-hydroxycarbonylbut-2-yl, 1-hydroxycarbonylbut-3-yl,
 2-hydroxycarbonylbut-3-yl,
 1-hydroxycarbonyl-2-methylprop-3-yl,
 2-hydroxycarbonyl-2-methylprop-3-yl or
 30 2-hydroxycarbonyl-1-methylprop-2-yl, in particular
 2-hydroxycarbonylethyl;
- ($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoxy}$)carbonyl- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$: $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$ which is
 substituted by ($\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkoxy}$)carbonyl such as CO-OCH_3 ,
 35 $\text{CO-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CO-OCH(CH}_3)_2$, n-butoxycarbonyl,
 $\text{CO-OCH(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CO-OCH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ or $\text{CO-OC(CH}_3)_3$, preferably
 by CO-OCH_3 or $\text{CO-OC}_2\text{H}_5$, i.e., for example, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH(CH}_3)_2$,
 n-butoxycarbonylmethyl, $\text{CH}_2\text{-CO-OCH(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$,
 40 $\text{CH}_2\text{-CO-OCH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{-CO-OC(CH}_3)_3$, 1-(CO-OCH_3)ethyl,
 1-($\text{CO-OC}_2\text{H}_5$)ethyl, 1-($\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$)ethyl, 1-($\text{CH(CH}_3)_2$)ethyl,
 1-(n-butoxycarbonyl)ethyl, 1-(1-methylpropoxycarbonyl)ethyl,
 1-(2-methylpropoxycarbonyl)ethyl, 2-(CO-OCH_3)ethyl,
 2-($\text{CO-OC}_2\text{H}_5$)ethyl, 2-($\text{CO-OCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$)ethyl,
 45 2-($\text{CO-OCH(CH}_3)_2$)ethyl, 2-(n-butoxycarbonyl)ethyl,
 2-[1-methylpropoxycarbonyl]ethyl,
 2-[2-methylpropoxycarbonyl]ethyl, 2-[$\text{CO-OC(CH}_3)_3$]ethyl,

- 2-(CO-OCH₃)propyl, 2-(CO-OC₂H₅)propyl, 2-(CO-OCH₂-C₂H₅)propyl,
 2-[CO-OCH(CH₃)₂]propyl, 2-(n-butoxycarbonyl)propyl,
 2-[1-methylpropoxycarbonyl]propyl,
 2-[2-methylpropoxycarbonyl]propyl, 2-[CO-OC(CH₃)₃]propyl,
 5 3-(CO-OCH₃)propyl, 3-(CO-OC₂H₅)propyl, 3-(CO-OCH₂-C₂H₅)propyl,
 3-[CO-OCH(CH₃)₂]propyl, 3-(n-butoxycarbonyl)propyl,
 3-[1-methylpropoxycarbonyl]propyl,
 3-[2-methylpropoxycarbonyl]propyl, 3-[CO-OC(CH₃)₃]propyl,
 2-(CO-OCH₃)butyl, 2-(CO-OC₂H₅)butyl, 2-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 10 2-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 2-(n-butoxycarbonyl)butyl,
 2-[1-methylpropoxycarbonyl]butyl,
 2-[2-methylpropoxycarbonyl]butyl, 2-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 3-(CO-OCH₃)butyl, 3-(CO-OC₂H₅)butyl, 3-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 3-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 3-(n-butoxycarbonyl)butyl,
 15 3-[1-methylpropoxycarbonyl]butyl,
 3-[2-methylpropoxycarbonyl]butyl, 3-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 4-(CO-OCH₃)butyl, 4-(CO-OC₂H₅)butyl, 4-(CO-OCH₂-C₂H₅)butyl,
 4-[CO-OCH(CH₃)₂]butyl, 4-(n-butoxycarbonyl)butyl,
 4-[1-methylpropoxycarbonyl]butyl,
 20 4-[2-methylpropoxycarbonyl]butyl or 4-[CO-OC(CH₃)₃]butyl,
 preferably CH₂-CO-OCH₃, CH₂-CO-OC₂H₅, 1-(CO-OCH₃)ethyl or
 1-(CO-OC₂H₅)ethyl;
- C₂-C₆-alkenyl: straight-chain or branched hydrocarbon radicals
 25 having 2 to 6 and preferably 3 to 4 carbon atoms and one
 double bond in any position, for example ethenyl (vinyl),
 prop-1-en-1-yl, allyl, 1-methylethenyl, 1-buten-1-yl,
 1-buten-2-yl, 1-buten-3-yl, 2-buten-1-yl,
 1-methylprop-1-en-1-yl, 2-methylprop-1-en-1-yl,
 30 1-methylprop-2-en-1-yl, 2-methylprop-2-en-1-yl,
 n-penten-1-yl, n-penten-2-yl, n-penten-3-yl, n-penten-4-yl,
 1-methylbut-1-en-1-yl, 2-methylbut-1-en-1-yl,
 3-methylbut-1-en-1-yl, 1-methylbut-2-en-1-yl,
 2-methylbut-2-en-1-yl, 3-methylbut-2-en-1-yl,
 35 1-methylbut-3-en-1-yl, 2-methylbut-3-en-1-yl,
 3-methylbut-3-en-1-yl, 1,1-dimethylprop-2-en-1-yl,
 1,2-dimethylprop-1-en-1-yl, 1,2-dimethylprop-2-en-1-yl,
 1-ethylprop-1-en-2-yl, 1-ethylprop-2-en-1-yl,
 n-hex-1-en-1-yl, n-hex-2-en-1-yl, n-hex-3-en-1-yl,
 40 n-hex-4-en-1-yl, n-hex-5-en-1-yl, 1-methylpent-1-en-1-yl,
 2-methylpent-1-en-1-yl, 3-methylpent-1-en-1-yl,
 4-methylpent-1-en-1-yl, 1-methylpent-2-en-1-yl,
 2-methylpent-2-en-1-yl, 3-methylpent-2-en-1-yl,
 4-methylpent-2-en-1-yl, 1-methylpent-3-en-1-yl,
 45 2-methylpent-3-en-1-yl, 3-methylpent-3-en-1-yl,
 4-methylpent-3-en-1-yl, 1-methylpent-4-en-1-yl,
 2-methylpent-4-en-1-yl, 3-methylpent-4-en-1-yl,

- 4-methylpent-4-en-1-yl, 1,1-dimethylbut-2-en-1-yl,
1,1-dimethylbut-3-en-1-yl, 1,2-dimethylbut-1-en-1-yl,
1,2-dimethylbut-2-en-1-yl, 1,2-dimethylbut-3-en-1-yl,
1,3-dimethylbut-1-en-1-yl, 1,3-dimethylbut-2-en-1-yl,
5 1,3-dimethylbut-3-en-1-yl, 2,2-dimethylbut-3-en-1-yl,
2,3-dimethylbut-1-en-1-yl, 2,3-dimethylbut-2-en-1-yl,
2,3-dimethylbut-3-en-1-yl, 3,3-dimethylbut-1-en-1-yl,
3,3-dimethylbut-2-en-1-yl, 1-ethylbut-1-en-1-yl,
1-ethylbut-2-en-1-yl, 1-ethylbut-3-en-1-yl,
10 2-ethylbut-1-en-1-yl, 2-ethylbut-2-en-1-yl,
2-ethylbut-3-en-1-yl, 1,1,2-trimethylprop-2-en-1-yl,
1-ethyl-1-methylprop-2-en-1-yl,
1-ethyl-2-methylprop-1-en-1-yl or
1-ethyl-2-methylprop-2-en-1-yl;
- 15 - C₂-C₆-alkynyl: straight-chain or branched hydrocarbon groups
having 2 to 6 and preferably 3 to 4 carbon atoms and one
triple bond in any position, for example ethynyl and
C₃-C₆-alkynyl such as prop-1-yn-1-yl, prop-2-yn-1-yl,
20 n-but-1-yn-1-yl, n-but-1-yn-3-yl, n-but-1-yn-4-yl,
n-but-2-yn-1-yl, n-pent-1-yn-1-yl, n-pent-1-yn-3-yl,
n-pent-1-yn-4-yl, n-pent-1-yn-5-yl, n-pent-2-yn-1-yl,
n-pent-2-yn-4-yl, n-pent-2-yn-5-yl, 3-methylbut-1-yn-3-yl,
3-methylbut-1-yn-4-yl, n-hex-1-yn-1-yl, n-hex-1-yn-3-yl,
25 n-hex-1-yn-4-yl, n-hex-1-yn-5-yl, n-hex-1-yn-6-yl,
n-hex-2-yn-1-yl, n-hex-2-yn-4-yl, n-hex-2-yn-5-yl,
n-hex-2-yn-6-yl, n-hex-3-yn-1-yl, n-hex-3-yn-2-yl,
3-methylpent-1-yn-1-yl, 3-methylpent-1-yn-3-yl,
3-methylpent-1-yn-4-yl, 3-methylpent-1-yn-5-yl,
30 4-methylpent-1-yn-1-yl, 4-methylpent-2-yn-4-yl or
4-methylpent-2-yn-5-yl, preferably prop-2-yn-1-yl;
- C₂-C₆-haloalkenyl: C₂-C₆-alkenyl, preferably C₃-C₄-alkenyl, as
mentioned above which is partially or fully substituted,
35 preferably mono-, di- or trisubstituted, by halogen, in
particular by fluorine, chlorine and/or bromine, i.e., for
example, 2-chlorovinyl, 2-chloroallyl, E- and
Z-3-chloroallyl, E- and Z-2,3-dichloroallyl,
3,3-dichloroallyl, 2,3,3-trichloroallyl, E- and
40 Z-2,3-dichlorobut-2-enyl, 2-bromoallyl, E- and
Z-3-bromoallyl, E- and Z-2,3-dibromoallyl, 3,3-dibromoallyl,
2,3,3-tribromoallyl and E- and Z-2,3-dibromobut-2-enyl;
- C₂-C₆-haloalkynyl: C₂-C₆-alkynyl, preferably C₃-C₄-alkynyl, as
45 mentioned above which is partially or fully substituted,
preferably mono-, di- or trisubstituted, by halogen, in
particular by fluorine, chlorine and/or bromine, i.e., for

10

example, 1,1-difluoroprop-2-yn-1-yl,
1,1-difluorobut-2-yn-1-yl, 4-fluorobut-2-yn-1-yl,
4-chlorobut-2-yn-1-yl, 5-fluoropent-3-yn-1-yl or
6-fluorohex-4-yn-1-yl;

- 5
- C₃-C₈-cycloalkyl: cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl or cyclooctyl;
- 10
- C₃-C₈-cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl: C₁-C₄-alkyl which carries a C₃-C₈-cycloalkyl radical, for example cyclopropylmethyl, 1-cyclopropylethyl, 2-cyclopropylethyl, 1-cyclopropylprop-1-yl, 2-cyclopropylprop-1-yl, 3-cyclopropylprop-1-yl, 1-cyclopropylbut-1-yl, 2-cyclopropylbut-1-yl, 3-cyclopropylbut-1-yl,
- 15
- 4-cyclopropylbut-1-yl, 1-cyclopropylbut-2-yl, 2-cyclopropylbut-2-yl, 3-cyclopropylbut-2-yl, 3-cyclopropylbut-2-yl, 4-cyclopropylbut-2-yl, 1-(cyclopropylmethyl)eth-1-yl, 1-(cyclopropylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl,
- 20
- 1-(cyclopropylmethyl)prop-1-yl, cyclobutylmethyl, 1-cyclobutylethyl, 2-cyclobutylethyl, 1-cyclobutylprop-1-yl, 2-cyclobutylprop-1-yl, 3-cyclobutylprop-1-yl, 1-cyclobutylbut-1-yl, 2-cyclobutylbut-1-yl, 3-cyclobutylbut-1-yl, 4-cyclobutylbut-1-yl,
- 25
- 1-cyclobutylbut-2-yl, 2-cyclobutylbut-2-yl, 3-cyclobutylbut-2-yl, 3-cyclobutylbut-2-yl, 4-cyclobutylbut-2-yl, 1-(cyclobutylmethyl)eth-1-yl, 1-(cyclobutylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl, 1-(cyclobutylmethyl)prop-1-yl, cyclopentylmethyl,
- 30
- 1-cyclopentylethyl, 2-cyclopentylethyl, 1-cyclopentylprop-1-yl, 2-cyclopentylprop-1-yl, 3-cyclopentylprop-1-yl, 1-cyclopentylbut-1-yl, 2-cyclopentylbut-1-yl, 3-cyclopentylbut-1-yl, 4-cyclopentylbut-1-yl, 1-cyclopentylbut-2-yl,
- 35
- 2-cyclopentylbut-2-yl, 3-cyclopentylbut-2-yl, 3-cyclopentylbut-2-yl, 4-cyclopentylbut-2-yl, 1-(cyclopentylmethyl)eth-1-yl, 1-(cyclopentylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl, 1-(cyclopentylmethyl)prop-1-yl, cyclohexylmethyl,
- 40
- 1-cyclohexylethyl, 2-cyclohexylethyl, 1-cyclohexylprop-1-yl, 2-cyclohexylprop-1-yl, 3-cyclohexylprop-1-yl, 1-cyclohexylbut-1-yl, 2-cyclohexylbut-1-yl, 3-cyclohexylbut-1-yl, 4-cyclohexylbut-1-yl, 1-cyclohexylbut-2-yl, 2-cyclohexylbut-2-yl,
- 45
- 3-cyclohexylbut-2-yl, 3-cyclohexylbut-2-yl, 4-cyclohexylbut-2-yl, 1-(cyclohexylmethyl)eth-1-yl, 1-(cyclohexylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl,

11

- 1-(cyclohexylmethyl)prop-1-yl, cycloheptylmethyl,
 1-cycloheptylethyl, 2-cycloheptylethyl,
 1-cycloheptylprop-1-yl, 2-cycloheptylprop-1-yl,
 3-cycloheptylprop-1-yl, 1-cycloheptylbut-1-yl,
 5 2-cycloheptylbut-1-yl, 3-cycloheptylbut-1-yl,
 4-cycloheptylbut-1-yl, 1-cycloheptylbut-2-yl,
 2-cycloheptylbut-2-yl, 3-cycloheptylbut-2-yl,
 3-cycloheptylbut-2-yl, 4-cycloheptylbut-2-yl,
 1-(cycloheptylmethyl)eth-1-yl,
 10 1-(cycloheptylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl,
 1-(cycloheptylmethyl)prop-1-yl, cyclooctylmethyl,
 1-cyclooctylethyl, 2-cyclooctylethyl, 1-cyclooctylprop-1-yl,
 2-cyclooctylprop-1-yl, 3-cyclooctylprop-1-yl,
 1-cyclooctylbut-1-yl, 2-cyclooctylbut-1-yl,
 15 3-cyclooctylbut-1-yl, 4-cyclooctylbut-1-yl,
 1-cyclooctylbut-2-yl, 2-cyclooctylbut-2-yl,
 3-cyclooctylbut-2-yl, 3-cyclooctylbut-2-yl,
 4-cyclooctylbut-2-yl, 1-(cyclooctylmethyl)eth-1-yl,
 1-(cyclooctylmethyl)-1-(methyl)eth-1-yl or
 20 1-(cyclooctylmethyl)prop-1-yl, preferably cyclopropylmethyl,
 cyclobutylmethyl, cyclopentylmethyl or cyclohexylmethyl.

Examples of 5- or 6-membered heterocyclyl having 1, 2 or 3
 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S
 25 include:

- unsaturated, in particular aromatic, heterocyclyl, for
 example furyl such as 2-furyl and 3-furyl, thienyl such as
 2-thienyl and 3-thienyl, pyrrolyl such as 2-pyrrolyl and
 30 3-pyrrolyl, isoxazolyl such as 3-isoxazolyl, 4-isoxazolyl and
 5-isoxazolyl, isothiazolyl such as 3-isothiazolyl,
 4-isothiazolyl and 5-isothiazolyl, pyrazolyl such as
 3-pyrazolyl, 4-pyrazolyl and 5-pyrazolyl, oxazolyl such as
 2-oxazolyl, 4-oxazolyl and 5-oxazolyl, thiazolyl such as
 35 2-thiazolyl, 4-thiazolyl and 5-thiazolyl, imidazolyl such as
 2-imidazolyl and 4-imidazolyl, oxadiazolyl such as
 1,2,4-oxadiazol-3-yl, 1,2,4-oxadiazol-5-yl and
 1,3,4-oxadiazol-2-yl, thiadiazolyl such
 as 1,2,4-thiadiazol-3-yl, 1,2,4-thiadiazol-5-yl and
 40 1,3,4-thiadiazol-2-yl, triazolyl such as 1,2,4-triazol-1-yl,
 1,2,4-triazol-3-yl and 1,2,4-triazol-4-yl, pyridinyl such as
 2-pyridinyl, 3-pyridinyl and 4-pyridinyl, pyridazinyl such as
 3-pyridazinyl and 4-pyridazinyl, pyrimidinyl such as
 2-pyrimidinyl, 4-pyrimidinyl and 5-pyrimidinyl, furthermore
 45 2-pyrazinyl, 1,3,5-triazin-2-yl and 1,2,4-triazin-3-yl, in
 particular pyridyl, pyrimidyl, furyl and thienyl;

- saturated heterocyclyl, for example tetrahydrofuran-2-yl, tetrahydrofuran-3-yl, tetrahydrothiophen-2-yl, tetrahydrothiophen-3-yl, pyrrolidin-1-yl, pyrrolidin-2-yl, pyrrolidin-3-yl, 1,3-dioxolan-2-yl, 1,3-dioxolan-4-yl, 5 1,3-oxathiolan-2-yl, 1,3-oxathiolan-4-yl, 1,3-oxathiolan-5-yl, 1,3-oxazolidin-2-yl, 1,3-oxazolidin-3-yl, 1,3-oxazolidin-4-yl, 1,3-oxazolidin-5-yl, 1,2-oxazolidin-2-yl, 1,2-oxazolidin-3-yl, 1,2-oxazolidin-4-yl, 10 1,2-oxazolidin-5-yl, 1,3-dithiolan-2-yl, 1,3-dithiolan-4-yl, pyrrolidin-1-yl, pyrrolidin-2-yl, pyrrolidin-5-yl, tetrahydropyrazol-1-yl, tetrahydropyrazol-3-yl, tetrahydropyrazol-4-yl, tetrahydropyran-2-yl, tetrahydropyran-3-yl, tetrahydropyran-4-yl, 15 tetrahydrothiopyran-2-yl, tetrahydrothiopyran-3-yl, tetrahydropyran-4-yl, piperidin-1-yl, piperidin-2-yl, piperidin-3-yl, piperidin-4-yl, 1,3-dioxan-2-yl, 1,3-dioxan-4-yl, 1,3-dioxan-5-yl, 1,4-dioxan-2-yl, 1,3-oxathian-2-yl, 1,3-oxathian-4-yl, 1,3-oxathian-5-yl, 20 1,3-oxathian-6-yl, 1,4-oxathian-2-yl, 1,4-oxathian-3-yl, morpholin-2-yl, morpholin-3-yl, morpholin-4-yl, hexahydropyridazin-1-yl, hexahydropyridazin-3-yl, hexahydropyridazin-4-yl, hexahydropyrimidin-1-yl, hexahydropyrimidin-2-yl, hexahydropyrimidin-4-yl, 25 hexahydropyrimidin-5-yl, piperazin-1-yl, piperazin-2-yl, piperazin-3-yl, hexahydro-1,3,5-triazin-1-yl, hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl.

Substituents on phenyl or heterocyclyl are usually selected from 30 the group consisting of halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy, methylenedioxy, CN and C₁-C₄-alkylcarbonyl.

In the formula I, the variable A or the structural element 35

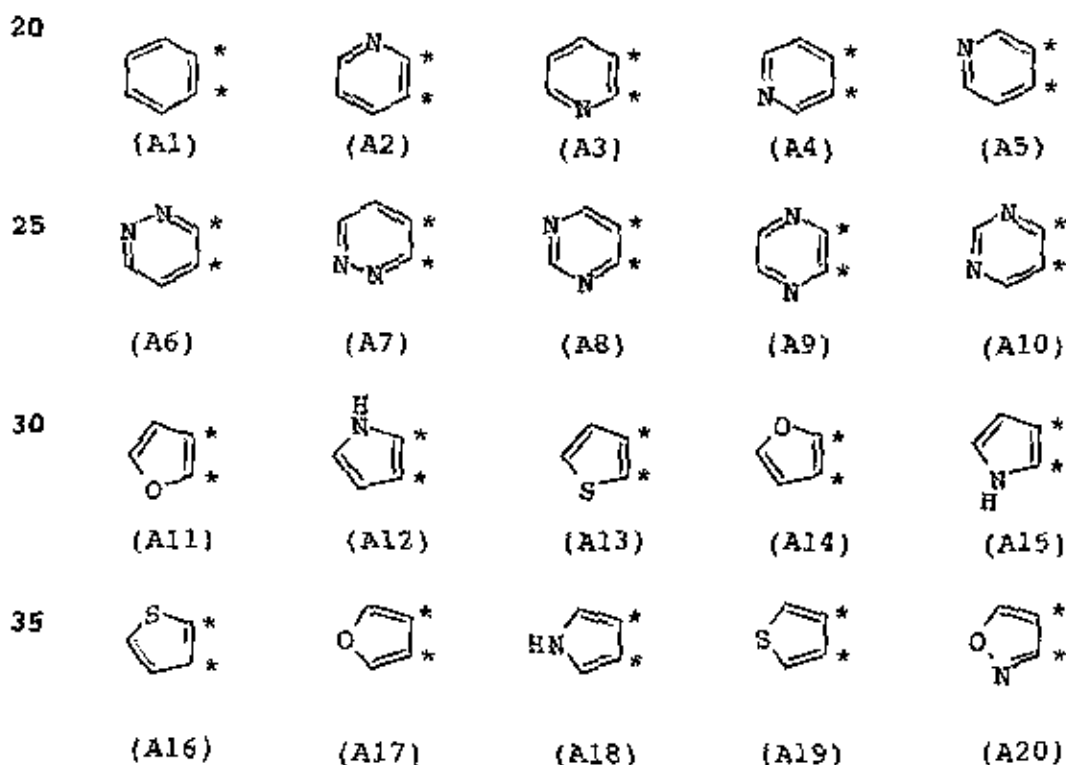


40 denotes a 5- or 6-membered carbocycle or a 5- or 6-membered heterocycle having 1, 2 or 3 heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S, which cycles are fused to the oxazin(ethi)one ring via two carbon atoms. In this representation 45 of the formula of the variable A, the two * positions denote the carbon atoms which are shared by the oxazin(ethi)one ring and the ring fused with the oxazin(ethi)one ring. Examples of fused 5- or

13

6-membered carbocycles are, in addition to benzene, also cyclohexene, 1,3- and 1,4-cyclohexadiene and cyclopentene. Examples of fused 5- or 6-membered heterocycles are the heteroaromatic groups mentioned above which have two adjacent 5 carbon ring members and their di- and tetrahydro derivatives which retain at least one C=C double bond, for example pyridine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, furan, dihydrofuran, thiophene, thiophene dioxide, 2,3- and 2,5-dihydrothiophene, 2,3- and 2,5-dihydrothiophene dioxide, pyrrole, dihydropyrrole, 1,3-dioxolane, isoxazole, oxazole, 2,3-dihydrooxazole, isothiazole, thiazole, pyrazole, pyrazoline, imidazole, 2,3-dihydroimidazole, 1,2,3-triazole, 1,1-dioxo-2,3-dihydroisothiazole, 2,3-dihydro-1,4-dioxine, 2,3-dihydro-1,4-oxazine, 2,4- and 2,6-dihydro-1,3-oxazine, 2,3-dihydro-1,4-thiazine and 2,4-dihydro-1,3-thiazine.

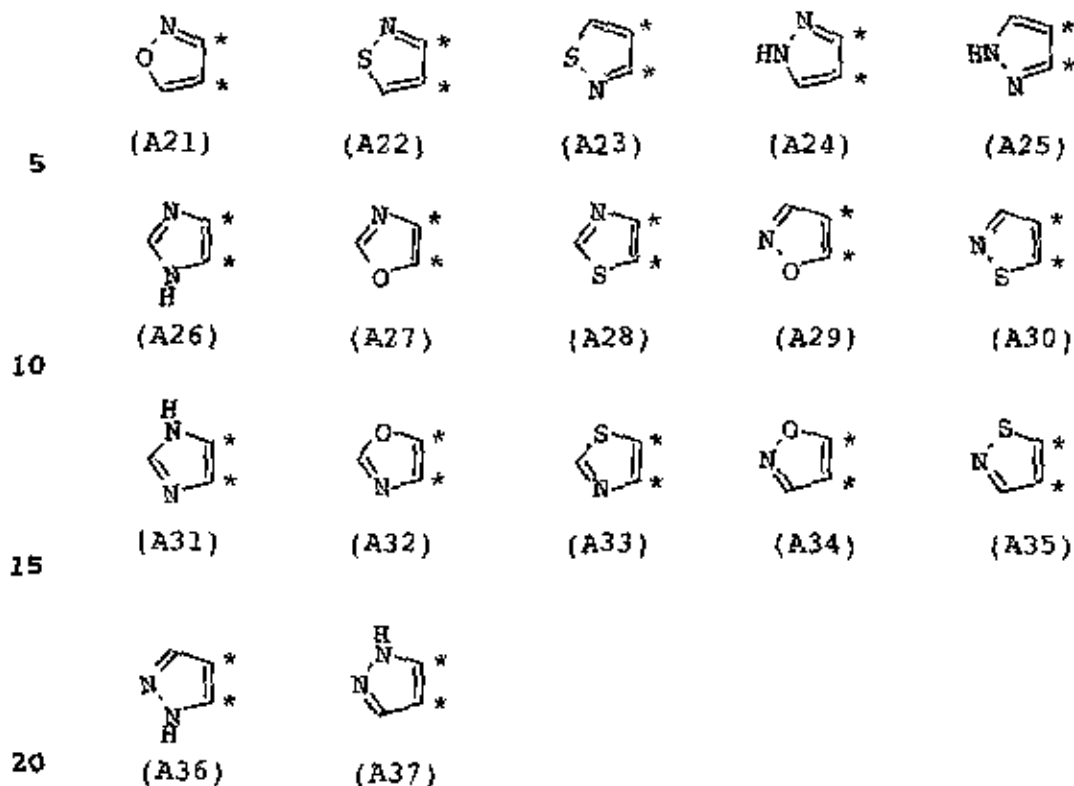
Preferred fused rings A are aromatic and are in particular selected from the rings of the formulae A1 to A37 shown below:



40

45

14



Here, the rings A24 and A37, A25 and A36 and A26 and A31 are in each case tautomers of one another.

25

In the compounds of the formula I according to the invention, the radicals A, for example the radicals A1 to A37, can be unsubstituted or, depending on the number of free valencies, carry 1, 2, 3 or 4, preferably 1 or 2, identical or different substituents R^3 . Here, the number of substituents R^3 is indicated by the variable n. In the radicals of the formulae A12, A15, A18, A24, A25, A26, A31, A36 and A37, the hydrogen atom located at the nitrogen can also be replaced by a substituent R^3 , where R^3 in this case is alkyl or haloalkyl.

35

6-membered rings A such as benzene or pyridine preferably carry a substituent R^3 in the 6-position (the position meta to the carbon atom which carries the group $C=Z$), unless there is a heteroatom in this position.

40

With respect to the fungicidal activity of the compounds I, the substituents Z, R^1 , R^2 , R^3 and the index n independently of one another, but preferably in combination with one another, have the following meanings:

45

Z is oxygen;

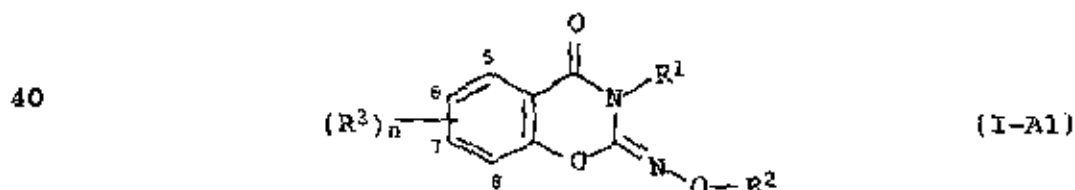
15

- R^1 is C_1-C_6 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_1-C_6 -haloalkyl, C_2-C_6 -haloalkenyl, C_1-C_6 -alkyl which is substituted by OR^4 or by C_3-C_4 -cycloalkyl- C_1-C_4 -alkyl. Here, R^4 has the meanings given above and is in particular C_1-C_4 -alkyl. R^1 is in particular C_3-C_6 -alkyl, C_3-C_4 -alkenyl, C_3-C_4 -alkynyl or C_3-C_6 -cycloalkylmethyl;
- R^2 is C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_3 -fluoroalkyl, C_1-C_3 -fluoro/chloroalkyl or cyclopropylmethyl;
- R^3 is C_1-C_4 -alkyl, in particular methyl, C_1-C_4 -haloalkyl, in particular difluoromethyl, trifluoromethyl or 2,2,2-trifluoroethyl, C_1-C_4 -haloalkoxy, in particular difluoromethoxy, or, particularly preferably, halogen. Very particular preference is given to chlorine, bromine or iodine;
- n is 1, 2, 3 or 4, in particular 1 or 2.

- 20 The fused cycle A is selected in particular from the group consisting of benzene (formula A1), pyridine (formulae A2 to A5) and thiophene (formulae A13, A16 and A19).

If R^1 denotes $COOR^5$ -substituted alkyl, alkenyl or alkynyl, R^5 is preferably C_1-C_4 -alkyl. If R^1 denotes $C(O)NR^6R^7$ -substituted C_1-C_6 -alkyl, -alkenyl or -alkynyl, R^6 is preferably hydrogen or C_1-C_4 -alkyl and R^7 is preferably hydrogen. If R^1 denotes NR^6R^7 -substituted C_1-C_6 -alkyl, -alkenyl or -alkynyl, R^6 and R^7 independently of one another are preferably hydrogen or C_1-C_4 -alkyl or R^6 and R^7 together with the nitrogen atom to which they are attached form a morpholine, piperidine, piperazine or pyrrolidine ring. If R^1 denotes SR^8 -substituted C_1-C_6 -alkyl, -alkenyl or -alkynyl, R^8 is preferably C_1-C_4 -alkyl.

- 35 Particularly preferred compounds I are the compounds of the formula I-A1



- 45 in which n , R^1 , R^2 and R^3 are as defined below:

16

- R^1 is C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_1 - C_6 -haloalkyl, C_2 - C_6 -haloalkenyl, C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl or C_3 - C_6 -cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, especially C_3 - C_6 -alkyl, C_3 - C_4 -alkenyl, C_3 - C_4 -haloalkenyl, C_1 - C_4 -alkoxyalkyl and C_3 - C_6 -cycloalkylmethyl;
- R^2 is C_1 - C_3 -alkyl or C_1 - C_3 -haloalkyl;
- R^3 is C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl, in particular difluoromethyl, trifluoromethyl or 2,2,2-trifluoroethyl, C_1 - C_4 -haloalkoxy, in particular difluoromethoxy, or, particularly preferably, halogen. Very particular preference is given to chlorine, bromine or iodine;
- n is 1 or 2.

Among these, particular preference is given to compounds I-A1 in which one of the substituents R^3 is located in the 6-position.

- Particular preference is also given to compounds of the formula I-A1 in which R^2 is cyclopropylmethyl and R^1 , R^3 and n are as defined above.

- Examples of particularly preferred compounds of the formula I-A1 are the compounds I-A1.1 to I-A1.128 in which the variables R^1 , R^2 and R^3 in each case have the meanings given in one row of Table 1.

Table 1:

	R^1	R^2	n	R^3
I-A1.1	n-propyl	methyl	1	6-fluoro
I-A1.2	n-propyl	methyl	1	6-chloro
I-A1.3	n-propyl	methyl	1	6-bromo
I-A1.4	n-propyl	methyl	1	6-iodo
I-A1.5	n-propyl	ethyl	1	6-fluoro
I-A1.6	n-propyl	ethyl	1	6-chloro
I-A1.7	n-propyl	ethyl	1	6-bromo
I-A1.8	n-propyl	ethyl	1	6-iodo
I-A1.9	n-propyl	n-propyl	1	6-fluoro
I-A1.10	n-propyl	n-propyl	1	6-chloro
I-A1.11	n-propyl	n-propyl	1	6-bromo
I-A1.12	n-propyl	n-propyl	1	6-iodo
I-A1.13	n-propyl	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-fluoro
I-A1.14	n-propyl	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-chloro
I-A1.15	n-propyl	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-bromo
I-A1.16	n-propyl	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-iodo
I-A1.17	n-butyl	methyl	1	6-fluoro
I-A1.18	n-butyl	methyl	1	6-chloro
I-A1.19	n-butyl	methyl	1	6-bromo

	R ¹	R ²	n	R ³
	I-A1.20	n-butyl	methyl	1 6-iodo
	I-A1.21	n-butyl	ethyl	1 6-fluoro
	I-A1.22	n-butyl	ethyl	1 6-chloro
5	I-A1.23	n-butyl	ethyl	1 6-bromo
	I-A1.24	n-butyl	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.25	n-butyl	n-propyl	1 6-fluoro
	I-A1.26	n-butyl	n-propyl	1 6-chloro
	I-A1.27	n-butyl	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.28	n-butyl	n-propyl	1 6-iodo
10	I-A1.29	n-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
	I-A1.30	n-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.31	n-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
	I-A1.32	n-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
	I-A1.33	2-butyl	methyl	1 6-fluoro
15	I-A1.34	2-butyl	methyl	1 6-chloro
	I-A1.35	2-butyl	methyl	1 6-bromo
	I-A1.36	2-butyl	methyl	1 6-iodo
	I-A1.37	2-butyl	ethyl	1 6-fluoro
	I-A1.38	2-butyl	ethyl	1 6-chloro
	I-A1.39	2-butyl	ethyl	1 6-bromo
20	I-A1.40	2-butyl	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.41	2-butyl	n-propyl	1 6-fluoro
	I-A1.42	2-butyl	n-propyl	1 6-chloro
	I-A1.43	2-butyl	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.44	2-butyl	n-propyl	1 6-iodo
25	I-A1.45	2-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
	I-A1.46	2-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.47	2-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
	I-A1.48	2-butyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
	I-A1.49	isobutyl	methyl	1 6-fluoro
	I-A1.50	isobutyl	methyl	1 6-chloro
30	I-A1.51	isobutyl	methyl	1 6-bromo
	I-A1.52	isobutyl	methyl	1 6-iodo
	I-A1.53	isobutyl	ethyl	1 6-fluoro
	I-A1.54	isobutyl	ethyl	1 6-chloro
	I-A1.55	isobutyl	ethyl	1 6-bromo
35	I-A1.56	isobutyl	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.57	isobutyl	n-propyl	1 6-fluoro
	I-A1.58	isobutyl	n-propyl	1 6-chloro
	I-A1.59	isobutyl	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.60	isobutyl	n-propyl	1 6-iodo
	I-A1.61	isobutyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
40	I-A1.62	isobutyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.63	isobutyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
	I-A1.64	isobutyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
	I-A1.65	cyclopropylmethyl	methyl	1 6-fluoro
	I-A1.66	cyclopropylmethyl	methyl	1 6-chloro
45	I-A1.67	cyclopropylmethyl	methyl	1 6-bromo
	I-A1.68	cyclopropylmethyl	methyl	1 6-iodo
	I-A1.69	cyclopropylmethyl	ethyl	1 6-fluoro
	I-A1.70	cyclopropylmethyl	ethyl	1 6-chloro

	R ¹	R ²	n	R ³
	I-A1.71	cyclopropylmethyl	ethyl	1 6-bromo
	I-A1.72	cyclopropylmethyl	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.73	cyclopropylmethyl	n-propyl	1 6-fluoro
5	I-A1.74	Cyclopropylmethyl	n-propyl	1 6-chloro
	I-A1.75	cyclopropylmethyl	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.76	cyclopropylmethyl	n-propyl	1 6-iodo
	I-A1.77	cyclopropylmethyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
	I-A1.78	cyclopropylmethyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.79	cyclopropylmethyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
10	I-A1.80	cyclopropylmethyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
	I-A1.81	E-3-chloro-2-propenyl	methyl	1 6-fluoro
	I-A1.82	E-3-chloro-2-propenyl	methyl	1 6-chloro
	I-A1.83	E-3-chloro-2-propenyl	methyl	1 6-bromo
	I-A1.84	E-3-chloro-2-propenyl	methyl	1 6-iodo
15	I-A1.85	E-3-chloro-2-propenyl	ethyl	1 6-fluoro
	I-A1.86	E-3-chloro-2-propenyl	ethyl	1 6-chloro
	I-A1.87	E-3-chloro-2-propenyl	ethyl	1 6-bromo
	I-A1.88	E-3-chloro-2-propenyl	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.89	E-3-chloro-2-propenyl	n-propyl	1 6-fluoro
	I-A1.90	E-3-chloro-2-propenyl	n-propyl	1 6-chloro
20	I-A1.91	E-3-chloro-2-propenyl	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.92	E-3-chloro-2-propenyl	n-propyl	1 6-iodo
	I-A1.93	E-3-chloro-2-propenyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
	I-A1.94	E-3-chloro-2-propenyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.95	E-3-chloro-2-propenyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
25	I-A1.96	E-3-chloro-2-propenyl	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
	I-A1.97	CH ₂ -CH=CH ₃	methyl	1 6-fluoro
	I-A1.98	CH ₂ -CH=CH ₃	methyl	1 6-chloro
	I-A1.99	CH ₂ -CH=CH ₃	methyl	1 6-bromo
	I-A1.100	CH ₂ -CH=CH ₃	methyl	1 6-iodo
	I-A1.101	CH ₂ -CH=CH ₃	ethyl	1 6-fluoro
30	I-A1.102	CH ₂ -CH=CH ₃	ethyl	1 6-chloro
	I-A1.103	CH ₂ -CH=CH ₃	ethyl	1 6-bromo
	I-A1.104	CH ₂ -CH=CH ₃	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.105	CH ₂ -CH=CH ₃	n-propyl	1 6-fluoro
	I-A1.106	CH ₂ -CH=CH ₃	n-propyl	1 6-chloro
35	I-A1.107	CH ₂ -CH=CH ₃	n-propyl	1 6-bromo
	I-A1.108	CH ₂ -CH=CH ₃	n-propyl	1 6-iodo
	I-A1.109	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-fluoro
	I-A1.110	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-chloro
	I-A1.111	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-bromo
	I-A1.112	CH ₂ -CH=CH ₃	2,2,2-trifluoromethyl	1 6-iodo
40	I-A1.113	CH ₂ C≡CH	methyl	1 6-fluoro
	I-A1.114	CH ₂ C≡CH	methyl	1 6-chloro
	I-A1.115	CH ₂ C≡CH	methyl	1 6-bromo
	I-A1.116	CH ₂ C≡CH	methyl	1 6-iodo
	I-A1.117	CH ₂ C≡CH	ethyl	1 6-fluoro
45	I-A1.118	CH ₂ C≡CH	ethyl	1 6-chloro
	I-A1.119	CH ₂ C≡CH	ethyl	1 6-bromo
	I-A1.120	CH ₂ C≡CH	ethyl	1 6-iodo
	I-A1.121	CH ₂ C≡CH	n-propyl	1 6-fluoro

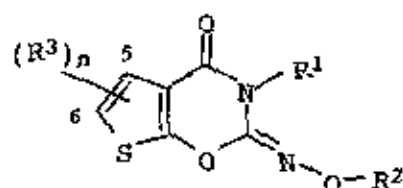
	R ¹	R ²	n	R ³
I-A1.122	CH ₂ C≡CH	n-propyl	1	6-chloro
I-A1.123	CH ₂ C≡CH	n-propyl	1	6-bromo
I-A1.124	CH ₂ C≡CH	n-propyl	1	6-iodo
5 I-A1.125	CH ₂ C≡CH	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-fluoro
I-A1.126	CH ₂ C≡CH	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-chloro
I-A1.127	CH ₂ C≡CH	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-bromo
I-A1.128	CH ₂ C≡CH	2,2,2-trifluoromethyl	1	6-iodo
I-A1.129	n-propyl	n-propyl	0	
I-A1.130	n-propyl	n-propyl	1	6-methyl
10 I-A1.131	methyl	n-propyl	1	6-methyl
I-A1.132	n-propyl	methyl	1	6-methyl
I-A1.133	n-propyl	methyl	1	6-methoxy
I-A1.134	cyclopropylmethyl	2-propyl	1	6-iodo
15 I-A1.135	cyclopropylmethyl	cyclopropylmethyl	1	6-iodo
I-A1.136	n-butyl	cyclopropylmethyl	1	6-iodo
I-A1.137	n-propyl	cyclopropylmethyl	1	6-iodo
I-A1.138	n-butyl	2-propyl	1	6-iodo
I-A1.139	n-propyl	2-propyl	1	6-iodo

20

In Table 1 and in Tables 2 and 3 below, the prefix of the substituent denotes its position in the fused ring A.

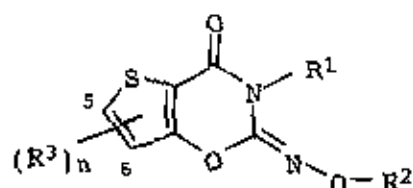
Particular preference is furthermore given to the compounds of
25 the formulae I-A13, I-A16 and I-A19

30



(I-A13)

35



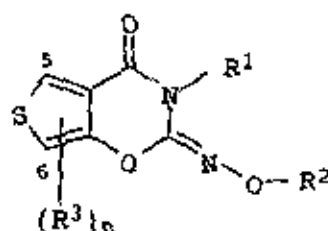
(I-A16)

40

45

20
20

20



(I-A19)

in which n, R¹, R² and R³ are as defined below:

R¹ is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₂-C₆-haloalkenyl, C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl or C₃-C₆-cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, especially C₃-C₆-alkyl, C₃-C₄-alkenyl, C₃-C₄-haloalkenyl, C₁-C₄-alkoxyalkyl and C₃-C₆-cycloalkylmethyl;

R² is C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-haloalkyl;

R³ is C₁-C₄-alkyl, in particular methyl, C₁-C₄-haloalkyl, in particular difluoromethyl, trifluoromethyl or 2,2,2-trifluoroethyl, C₁-C₄-haloalkoxy, in particular difluoromethoxy, or, particularly preferably, halogen. Very particular preference is given to chlorine, bromine or iodine;

n is 1 or 2.

Particular preference is also given to the compounds of the formulae I-A13, I-A16 and I-A19 in which R² is cyclopropylmethyl and R¹, R³ and n are as defined above.

Examples of particularly preferred compounds of the formulae I-A13, I-A16 and I-A19 are the compounds in which the variables R¹, R² and R³ in each case have the meanings given in one row of Table 2 (compounds I-A13.1 to I-A13.18, I-A16.1 to I-A16.18 and I-A19.1 to I-A19.18).

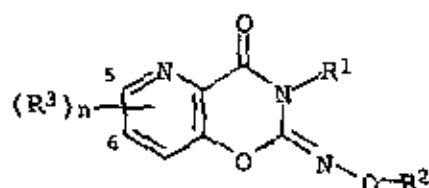
Table 2:

	R ¹	R ²	n	R ³
1	n-propyl	methyl	1	5-chloro
2	n-propyl	methyl	1	6-chloro
3	n-propyl	methyl	0	--
4	n-butyl	methyl	1	5-chloro
5	n-butyl	methyl	1	6-chloro
6	n-butyl	methyl	0	--
7	n-propyl	ethyl	1	5-chloro
8	n-propyl	ethyl	1	6-chloro

21

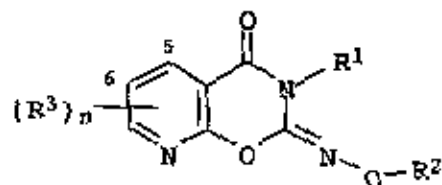
	R ¹	R ²	n	R ³
9	n-propyl	ethyl	0	--
10	n-butyl	ethyl	1	5-chloro
11	n-butyl	ethyl	1	6-chloro
12	n-butyl	ethyl	0	--
13	n-propyl	n-propyl	1	5-chloro
14	n-propyl	n-propyl	1	6-chloro
15	n-propyl	n-propyl	0	--
16	n-butyl	n-propyl	1	5-chloro
17	n-butyl	n-propyl	1	6-chloro
18	n-butyl	n-propyl	0	--

Examples of preferred compounds I are furthermore the compounds of the general formula I-A2 in which the variables R¹, R² and R³ in each case have the meanings given in one row of Table 2 (compounds I-A2.1 to I-A2.18).



(I-A2)

Examples of preferred compounds I are furthermore the compounds of the general formula I-A3 in which the variables R¹, R² and R³ in each case have the meanings given in one row of Table 2 (compounds I-A3.1 to I-A3.18).

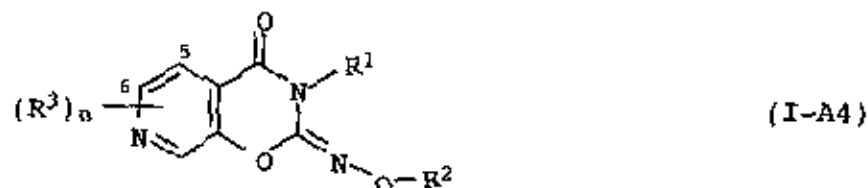


(I-A3)

Examples of preferred compounds I are furthermore the compounds of the general formula I-A4 in which the variables R¹, R² and R³ in each case have the meanings given in one row of Table 2 (compounds I-A4.1 to I-A4.18).

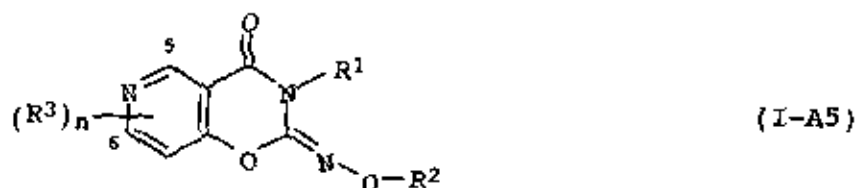
45

5



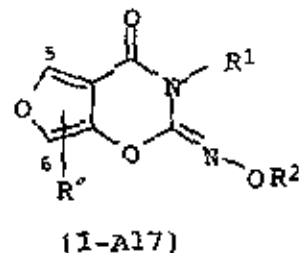
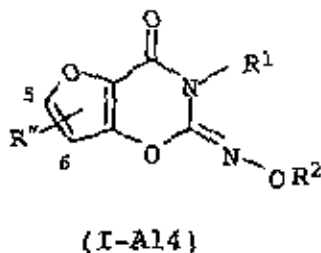
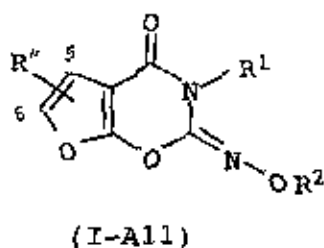
Examples of preferred compounds I are furthermore the compounds of the general formula I-A5 in which the variables R^1 , R^2 and R^3 in each case have the meanings given in one row of Table 2 (compounds I-A5.1 to I-A5.18).

15

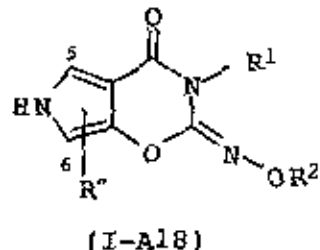
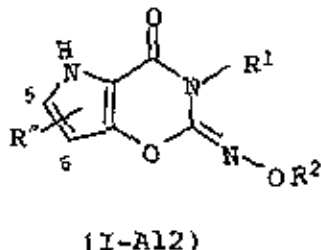
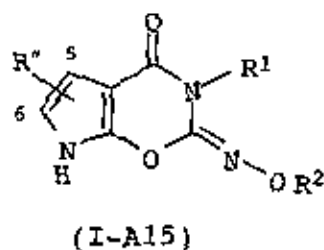


Further examples of compounds I according to the invention are the compounds of the general formulae I-A6, I-A9, I-A10, I-A11, I-A12, I-A14, I-A15, I-A17, I-A18, I-A20 to I-A27, I-A31, I-A33, I-A36, I-A37 where the variables R^1 , R^2 and R' or R'' in each case have the meanings given in one of rows 1 to 27 or 19 to 36 of table 3.

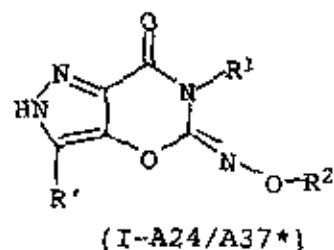
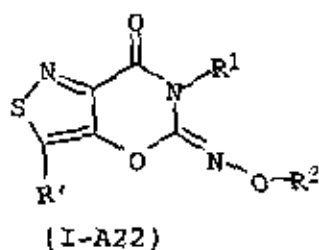
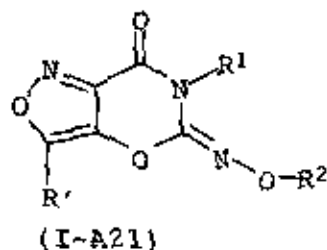
30



35



40



45

23

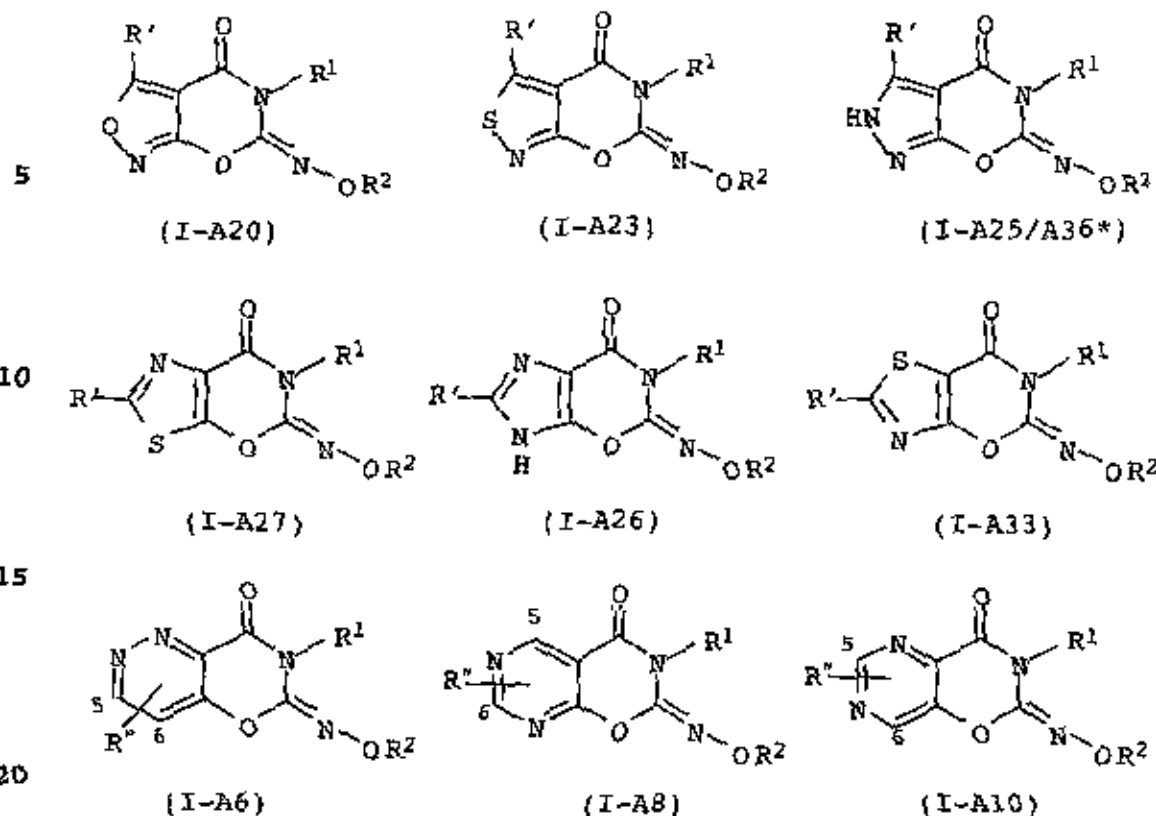


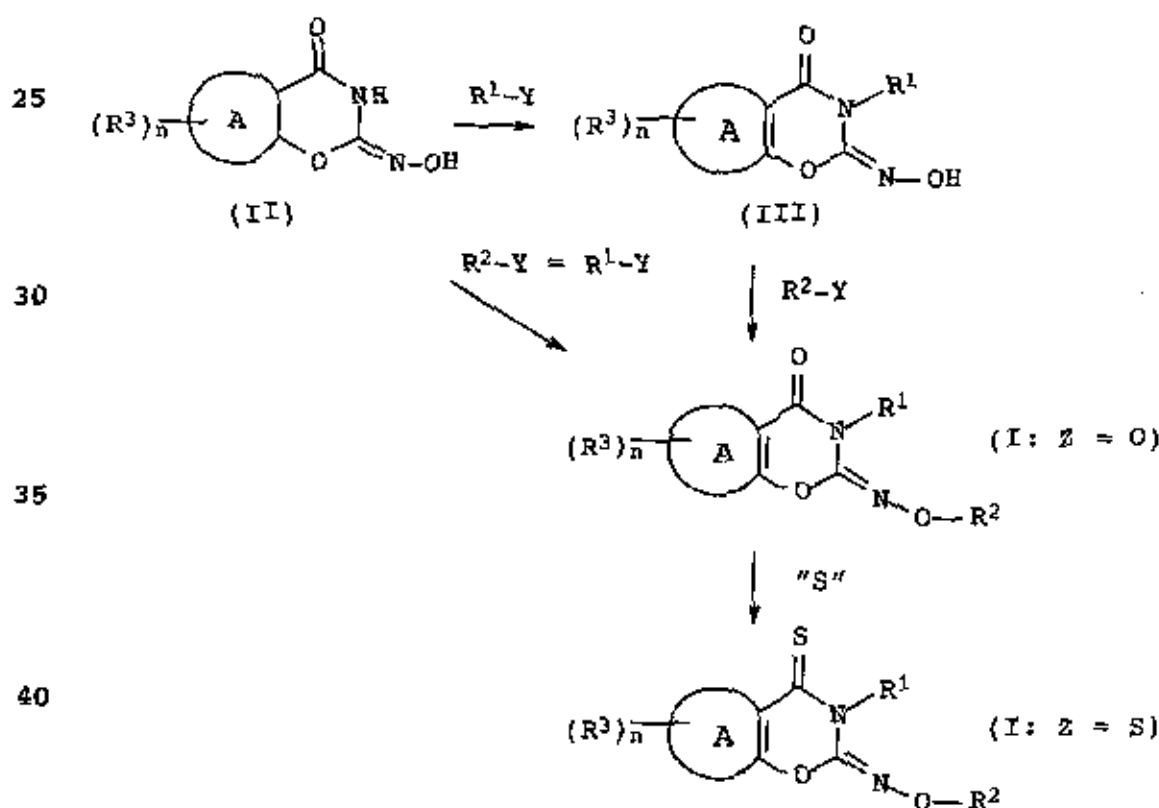
Table 3:

25		R ¹	R ²	n	R'	R''
	1	n-propyl	methyl	1	--	5-chloro
	2	n-propyl	methyl	1	--	6-chloro
	3	n-butyl	methyl	1	--	5-chloro
	4	n-butyl	methyl	1	--	6-chloro
30	5	n-propyl	ethyl	1	--	5-chloro
	6	n-propyl	ethyl	1	--	6-chloro
	7	n-butyl	ethyl	1	--	5-chloro
	8	n-butyl	ethyl	1	--	6-chloro
	9	n-propyl	n-propyl	1	--	5-chloro
	10	n-propyl	n-propyl	1	--	6-chloro
35	11	n-butyl	n-propyl	1	--	5-chloro
	12	n-butyl	n-propyl	1	--	6-chloro
	13	cyclopropylmethyl	methyl	1	--	5-chloro
	14	cyclopropylmethyl	methyl	1	--	6-chloro
	15	cyclopropylmethyl	ethyl	1	--	5-chloro
40	16	cyclopropylmethyl	ethyl	1	--	6-chloro
	17	cyclopropylmethyl	n-propyl	1	--	5-chloro
	18	cyclopropylmethyl	n-propyl	1	--	6-chloro
	19	n-propyl	methyl	0		H
	20	n-butyl	methyl	0		H
	21	n-propyl	ethyl	0		H
45	22	n-butyl	ethyl	0		H
	23	n-propyl	n-propyl	0		H
	24	n-butyl	n-propyl	0		H

	R ¹	R ²	n	R'	R''
25	cyclopropylmethyl	methyl	0		H
26	cyclopropylmethyl	ethyl	0		H
27	cyclopropylmethyl	n-propyl	0		H
5 28	n-propyl	methyl	1	chloro	--
29	n-butyl	methyl	1	chloro	--
30	cyclopropylmethyl	methyl	1	chloro	--
31	n-propyl	ethyl	1	chloro	--
32	n-butyl	ethyl	1	chloro	--
33	cyclopropylmethyl	n-propyl	1	chloro	--
10 34	n-propyl	n-propyl	1	chloro	--
35	n-butyl	n-propyl	1	chloro	--
36	cyclopropylmethyl	n-propyl	1	chloro	--

The oxazinone compounds of the formula I can be prepared in a manner analogous to a process described in the literature (see *Chemische Berichte* 97, (1964), p. 3012 and 98, (1965), p. 144) shown in scheme 1. In scheme 1, the variables R¹, R², R³, n and A are as defined above. Y denotes a nucleophilically displaceable leaving group.

Scheme 1:



45 To this end, the 2-hydroxyiminooxazinones of the formula II are alkylated successively to give the compounds I. If R¹ and R² are identical, the alkylation can be carried out in one step.