

(12) **Ausschlusspatent**

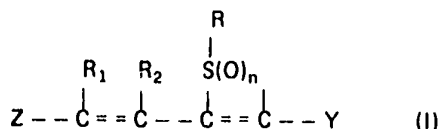
Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT(19) **DD** (11) **265 315 A5**4(51) **A 01 N 41/10**
A 01 N 43/10
A 01 N 37/34**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 300 016 3	(22)	18.02.87	(44)	01.03.89
(31)	8600416	(32)	19.02.86	(33)	NL
	8601296		22.05.86		

(71) siehe (73)
 (72) Dolman, Hendrik; Kuipers, Johannes, NL
 (73) Duphar International Research B. V., Weesp, NL
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Fungizide und/oder bakterizide Zusammensetzung**(55)** Substituierte Thiophene, fungizide Aktivität, bakterizide Aktivität, Mittel gegen pathogene Fungi von Pflanzensaatgut, Mittel gegen Bodenpilze, Mittel gegen Bodenbakterien**(57)** Die Erfindung bezieht sich auf eine fungizide und/oder bakterizide Zusammensetzung, die als Wirkstoff Thioverbindungen der allgemeinen Formel

worin R, R₁, R₂, X, n und Z die in den Beschreibungsunterlagen angegebenen Bedeutungen haben, enthält. Die neuen eingesetzten Verbindungen weisen fungizide und/oder bakterizide Aktivität auf und können insbesondere gegen pathogene Fungi von Pflanzensaatgut und Bodenpilze und/oder -bakterien angewendet werden.

Patentansprüche:

1. Fungizide und/oder bakterizide Zusammensetzung, insbesondere bestimmt für die Behandlung des Bodens oder des Saatgutes gegen phytophage Mikroorganismen, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Zusammensetzung zusätzlich zu einem flüssigen oder festen Trägermaterial eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R eine mit Halogen substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2–4 Kohlenstoffatomen, eine Alkadienylgruppe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Phenyl-(C₁–C₄-alkyl)-Gruppe ist; R₁ eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Alkylcarbonyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe, die durch Halogen substituiert oder nicht substituiert ist und 2 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, eine substituierte oder nicht substituierte Benzoylgruppe oder eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; R₂ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Aminogruppe, die nicht substituiert oder durch eine oder zwei der folgenden Gruppen substituiert sein kann; C₁–C₄-Alkyl- und C₂–C₅-Alkylcarbonylgruppen, eine Aminogruppe, die Teil eines heterozyklischen Ringes mit ein oder zwei zusätzlichen Heteroatomen wie N, O oder S sein kann, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Halogen oder C₂–C₅-Alkylcarbonylgruppen substituiert sind, oder eine substituierte oder nicht substituierte Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy, Heteroaryloxy-, Arylthio- oder Heteroarylthiogruppe ist; oder worin R₁ und R₂ zusammen mit der Vinylidengruppe, an die sie gebunden sind, eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe bilden;

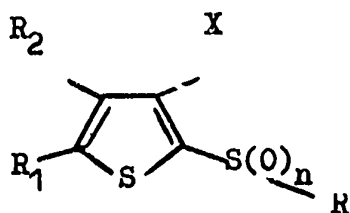
worin X eine Cyangruppe oder eine Formylgruppe, n gleich 1 oder 2, Y eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Z ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sein können, bedeuten; oder worin Y und Z zusammen ein Schwefelatom darstellen; mit der Einschränkung, daß, wenn Y und Z zusammen kein Schwefelatom darstellen, R₁ und R₂ zusammen mit der Vinylengruppe, an die sie gebunden sind, eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe darstellen, enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Y' eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R₄ ein Wasserstoffatom oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogene, Nitrogruppe, C₁–C₄-Alkyl-, C₁–C₄-Alkoxy-, C₁–C₄-Halogenalkyl- und C₁–C₄-Halogenalkoxygruppe bedeuten, darstellt.

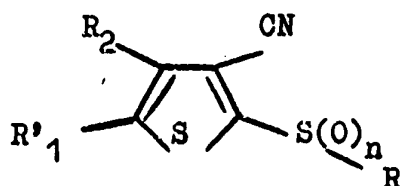
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (III)



(III),

worin R, R₁, R₂, X und n die Bedeutung aufweisen, wie sie in Anspruch 1 definiert worden ist, darstellt.

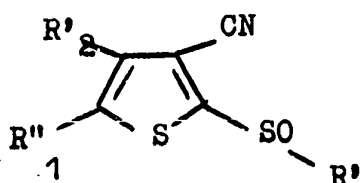
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



(IV),

worin R'₁ eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Alkylcarbonylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Benzoylgruppe, die mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe Halogene, Nitrogruppe, C₁-C₄-Alkylgruppe, C₁-C₄-Alkoxygruppe, C₁-C₄-Halogenalkylgruppe und C₁-C₄-Halogenalkoxygruppe substituiert sein kann, bedeutet, und worin n, R und R₂ die Bedeutung aufweisen, wie sie in Anspruch 1 definiert worden ist, oder worin R'₁ und R₂ zusammen mit der Vinylengruppe, an die sie gebunden sind, eine Phenylgruppe bilden, die mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe Halogene, Nitrogruppe, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkyl- oder C₁-C₄-Halogenalkoxygruppe substituiert sein kann, darstellt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)



(V),

worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R'', eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Acetylgruppe, eine unsubstituierte Benzoylgruppe oder eine Benzoylgruppe, die durch ein oder zwei Halogenatome substituiert ist, und R'₂ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe, die nicht substituiert oder durch eine Methylgruppe substituiert ist, bedeuten, darstellt.

6. Verfahren zur Verhinderung der Infizierung durch phytophage Mikroorganismen in der Landwirtschaft und im Gartenbau, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Boden, der zur Aussaat oder zur Pflanzung vorgesehen ist, mit einer Zusammensetzung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 beansprucht wurde, mit einer Dosierung von 2 bis 100 kg der aktiven Substanz je Hektar oder daß das Saatgut vor der Aussaat mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer Dosierung von 100 bis 1500 mg aktiver Substanz je kg Saatgut behandelt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung neuer Thioverbindungen. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf fungizide und/oder bakterizide Zusammensetzungen und insbesondere auf Zusammensetzungen zur Behandlung von Boden oder Saatgut zum Schutz gegen phytophage Mikroorganismen, wobei diese Zusammensetzungen aus den neuen Verbindungen als aktive Bestandteile bestehen, und auf die Verwendung dieser Zusammensetzungen in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Nitrothiazole mit fungizider Wirksamkeit, z. B. zur Behandlung von Saatgut, sind aus der DE-OS 2627328 bekannt. Eine in dieser Anmeldung beschriebene Verbindung ist 2-Methylsulfinyl-4-methyl-5-nitrothiazol. In der Praxis hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Verbindung nicht ausreichend wirksam ist, wie durch die Beispiele gezeigt werden wird.

Nitrothiophane mit fungizider Wirksamkeit, die insbesondere zur Behandlung von Saatgut oder Erdboden zum Schutz gegen phytophage Mikroorganismen verwendet werden sollen, werden in der US-PS 4.451.660 beschrieben. Verbindungen, die in dieser Patentanmeldung beschrieben werden, sind 2-Methylsulfinyl-3-nitrothiophan und 2-Ethylsulfinyl-2-nitro-5-acetylthiophen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Wirksamkeit dieser Verbindungen in der Praxis auch zu wünschen übrig läßt. Darüber hinaus weisen diese Verbindungen eine unerwünschte Toxizität gegenüber warmblütigen Lebewesen auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Schwefelverbindungen mit verbesserter fungizider und/oder bakterizider Wirksamkeit insbesondere gegen pathogene Pilze von Pflanzensamen und Bodenpilze und/oder -Bakterien und mit verminderter Toxizität in bezug auf warmblütige Lebewesen zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung neuer Thioverbindungen zu schaffen, das einfach in seiner Durchführung ist.

Erfindungsgemäß werden die neuen Thioverbindungen der allgemeinen Formel



worin

R eine Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder durch Halogene substituiert sein kann, eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2–4 Kohlenstoffatomen, eine Alkadienylgruppe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Phenyl-C₁–C₄-alkylgruppe ist;

R₁ eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Alkylcarbonyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder durch Halogen substituiert sein kann, eine substituierte oder unsubstituierte Benzoylgruppe oder eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist;

R₂ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Aminogruppe, die unsubstituiert oder durch eine oder zwei C₁–C₄-Alkyl- oder C₂–C₅-Alkylcarbonylgruppen substituiert sein kann, eine Aminogruppe, die Teil eines heterozyklischen Ringsystems darstellt, das außerdem 1 oder 2 weitere Heteroatome wie N, O oder S aufweist, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Halogen oder C₂–C₅-Alkylcarbonylgruppen substituiert sein können, eine substituierte oder unsubstituierte (Hetero)Aryl-, (Hetero)Aryloxy- oder (Hetero)Arylthiogruppe ist;

oder worin R₁ und R₂ zusammen mit einer Vinylengruppe, an die sie gebunden sind, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bilden;

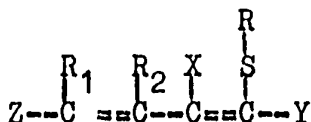
X eine Cyan- oder Formylgruppe ist;

n 1 oder 2 ist;

Y eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; und

Z ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind, ist;

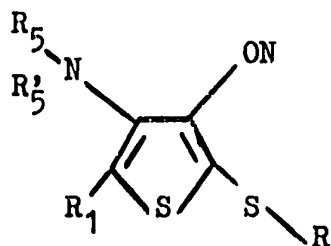
oder worin Y und Z zusammen ein Schwefelatom darstellen; unter der Voraussetzung, daß, wenn Y und Z zusammen kein Schwefelatom darstellen, R₁ und R₂ zusammen mit der Vinylengruppe, an die sie gebunden sind, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe darstellen, durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



mit einem Oxidationsmittel hergestellt. Geeignete Oxidationsmittel sind Wasserstoffperoxid und Peroxycarbonsäuren, z. B. Perameisensäure, Peressigsäure oder eine substituierte Perbenzoesäure, z. B. p-Nitro-perbenzoesäure oder m-Chlor-perbenzoesäure. Zur Herstellung des Sulfons wird Wasserstoffperoxid vorzugsweise als Oxidationsmittel verwendet. Wenn Peroxycarbonsäuren verwendet werden, z. B. die oben genannten Percarbonsäuren, kann das Sulfid selektiv zum Sulfoxid oxidiert werden. Diese Oxidationsreaktionen werden vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel durchgeführt, z. B. in Ameisensäure, Essigsäure, einem Keton, z. B. Aceton oder einem chlorierten Kohlenwasserstoff, z. B. Methylenchlorid. Die Reaktionstemperatur ist von den verwendeten Ausgangsstoffen und den gewählten Lösungsmitteln abhängig und kann zwischen –20°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen, vorzugsweise jedoch zwischen –10°C und Zimmertemperatur.

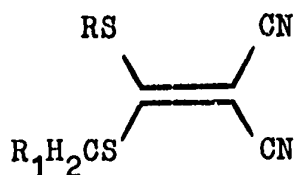
Nachdem das Endprodukt abgetrennt worden ist, kann es gereinigt werden, erforderlichenfalls durch Umkristallisieren oder durch Säulenchromatographie.

Thiophene zur Verwendung in den oben beschriebenen Oxidationsreaktionen können wie folgt hergestellt werden. Thiophene der allgemeinen Formel



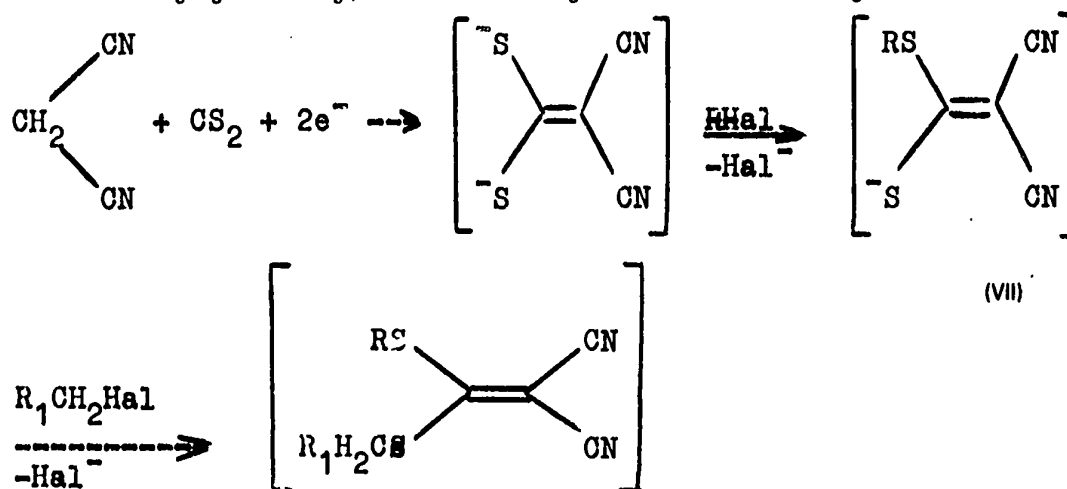
(VI),

worin R und R₁ die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits definiert worden ist, und R₅ und R'₅ gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, C₁-C₄-Alkylgruppen oder C₂-C₅-Alkylcarbonylgruppen bedeuten, können durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



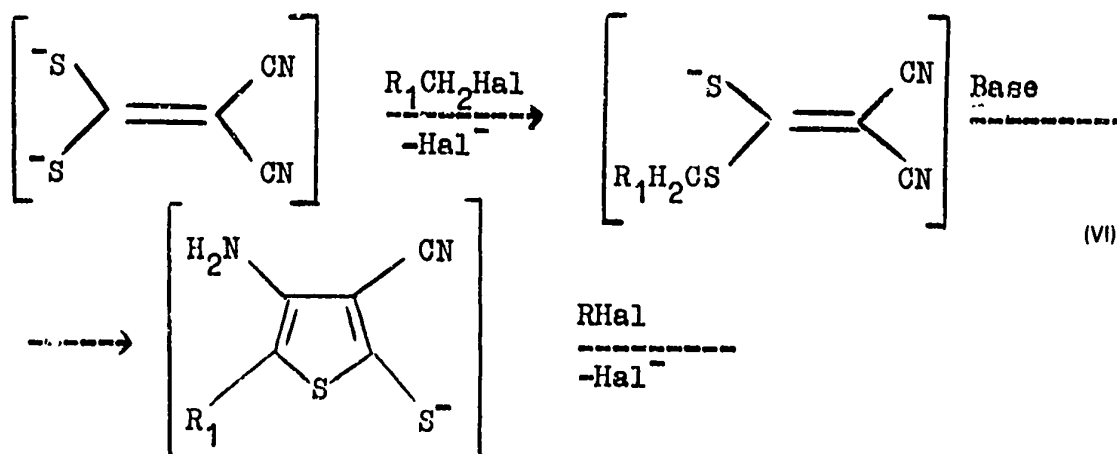
(VII)

mit einer Base hergestellt werden, worauf die Aminogruppe der so erhaltenen Verbindung der allgemeinen Formel (VI), worin R₅ und R'₅ Wasserstoffatome bedeuten, gegebenenfalls mit einem geeigneten Acylierungs- und/oder Alkylierungsmittel umgesetzt wird. Eine geeignete Base für die Ringschluß-Reaktion ist z. B. ein Alkalimetallhydrid oder ein Alkalimetallhydroxid, z. B. NaH, NaOH oder KOH. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel, z. B. DMF, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt. Als Alkylierungsmittel kann ein geeignetes Halogenid oder ein Dialkylsulfat, vorzugsweise im gleichen Lösungsmittel und vorzugsweise bei etwas erniedrigter Temperatur verwendet werden. Als Acylierungsmittel kann ein geeignetes Acylhalogenid oder Säureanhydrid, vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, nämlich einer organischen Base, vorzugsweise in Gegenwart von 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, verwendet werden. Die Ausgangsverbindung (VII) kann nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:



(VII)

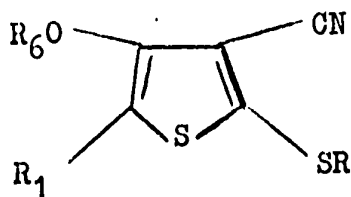
Die Verbindung (VII) wird ebenso wie die anderen Zwischenprodukte, die in Klammern gesetzt sind, üblicherweise nicht isoliert, sondern mittels einer Base direkt zu dem gewünschten Thiophen (VI) umgesetzt. Im obigen Reaktionsschema bedeutet Hal Halogen, z. B. Chlor. Die erste Reaktionsstufe wird vorzugsweise in einem polaren Lösungsmittel, wie DMF bei erhöhter Temperatur durchgeführt. In der zweiten Reaktionsstufe wird ein geeignetes Alkylierungsmittel verwendet, z. B. ein Halogenid oder ein Dialkylsulfat, wobei die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet werden. Die dritte Reaktionsstufe wird vorzugsweise im gleichen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels ausgeführt. Die Verbindung (VI), in der R₅ und R'₅ Wasserstoffatome bedeuten, kann alternativ über die folgenden Zwischenprodukte hergestellt werden:



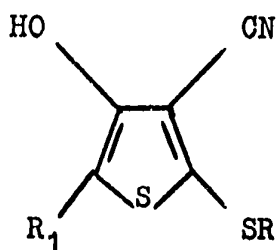
Das auf diesem Wege erhaltene 4-Aminothiophen kann in die Thiophene, die in der 4-Stellung nicht substituiert sind, durch Umsetzung mit einem Alkylnitrit, vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. einem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel wie DMF vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, umgesetzt werden, z. B. zwischen ungefähr 50 und 70°C. Als Alkylnitrit kann z. B. Isoamylnitrit verwendet werden.

Die oben beschriebenen 4-Aminothiophene können in die entsprechenden 4-Halogenthiothene durch Umsetzung mit einem Alkylnitrit oder einem Nitrit eines Alkalimetalls, z. B. des Natriums oder Kaliums, in Gegenwart der gewünschten Halogenionen, z. B. in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure oder eines Metallhalogenids, vorzugsweise wasserfreiem Kupferhalogenid, umgewandelt werden. Die Umsetzung mit dem Nitrit eines Alkalimetalls wird vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. Methylchlorid oder Acetonitril, wenn es gewünscht wird, in einem Zwei-Phasen-System mit Wasser oder einer gesättigten Salzlösung, durchgeführt. Zur Stimulierung der letztgenannten Umsetzung kann ein Katalysator, z. B. ein Metallhalogenid wie Kupferchlorid gegebenenfalls zugesetzt werden. Die Umsetzung mit einem Alkylnitrit in Gegenwart eines wasserfreien Metallhalogenids wird vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, durchgeführt.

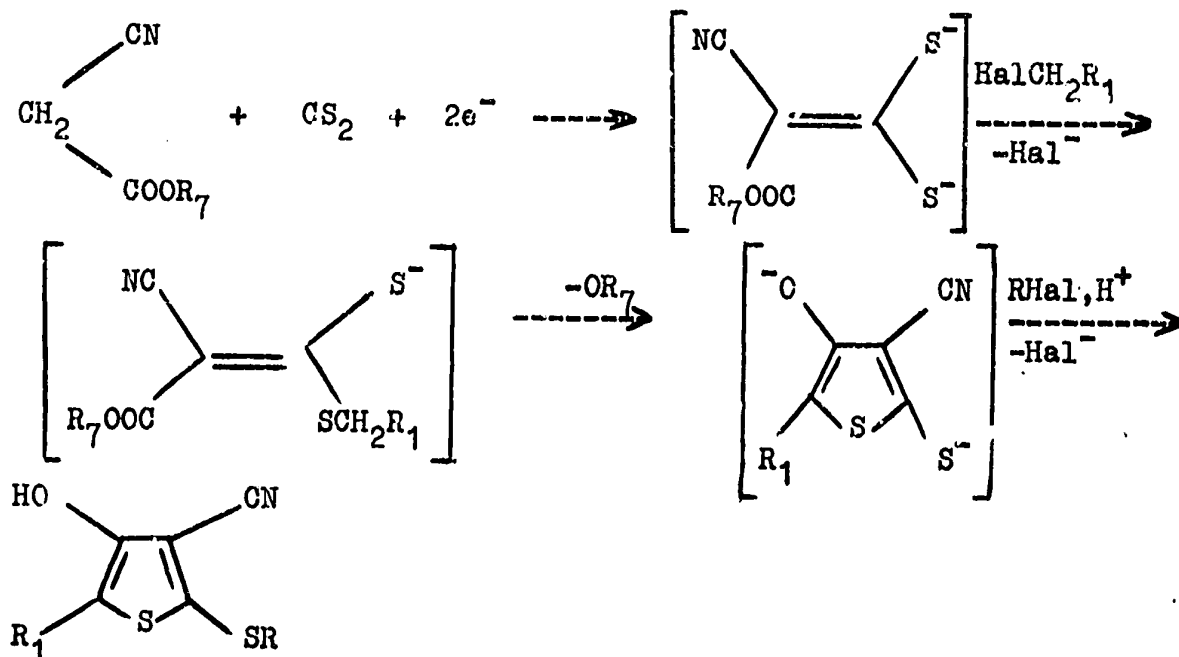
Thiophene der allgemeinen Formel



worin R und R₁ die Bedeutung aufweisen, wie es hierin bereits definiert worden ist und R₆ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, können durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel

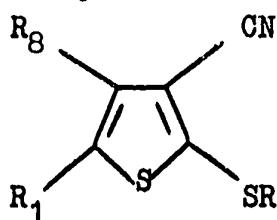


mit einem geeigneten Alkylierungsmittel, z. B. mit einem Alkylhalogenid, hergestellt werden. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in einem polaren, organischen Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, bei einer Reaktionstemperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels in Gegenwart einer geeigneten Base, z. B. K₂CO₃, und in Gegenwart eines geeigneten Amins, z. B. Triethylamin, durchgeführt. Das 4-Hydroxythiophen, das als Ausgangsstoff für die letztgenannte Umsetzung verwendet worden ist, kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema erhalten werden:

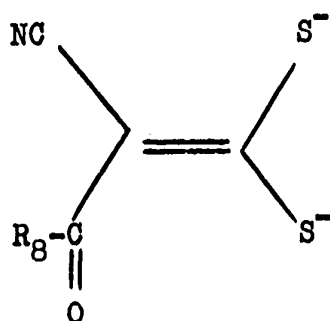


Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich nicht von denen der entsprechenden Reaktionsschritte im ersten Reaktionsschema. R_7 ist eine niedrigere Alkylgruppe, z. B. eine Methyl- oder Ethylgruppe. Die Alkylierung im letzten Reaktionsschritt wird mit einem geeigneten Alkylierungsmittel, z. B. einem Halogenid oder einem Dialkylsulfat, vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. DMF, bei etwas erniedrigter Temperatur ausgeführt. Die Reaktionsstufe vor der Alkylierung ist ein Ringschluß, der in Gegenwart einer Base durchgeführt werden kann, z. B. in Gegenwart eines Alkalimetallhydrids oder -hydroxids, z. B. NaH, NaOH oder KOH, wobei die gleichen Reaktionsbedingungen angewendet werden.

Thiophene der allgemeinen Formel

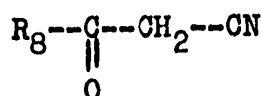


worin R und R_1 die hierin bereits definierten Bedeutungen aufweisen und R_8 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe bedeutet, können durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel



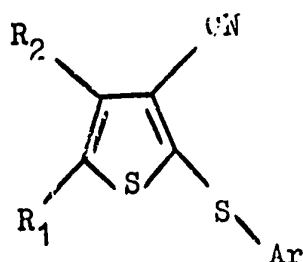
(VIII)

zunächst mit einer Verbindung der allgemeinen Formel $\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-Hal}$ und danach mit einer Verbindung der allgemeinen Formel R-Hal , in denen Hal ein Halogenatom bedeutet, hergestellt werden. Diese Umsetzungen werden vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. DMF, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels ausgeführt. Die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (VIII) kann durch Umsetzung von CS_2 und einer Base mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

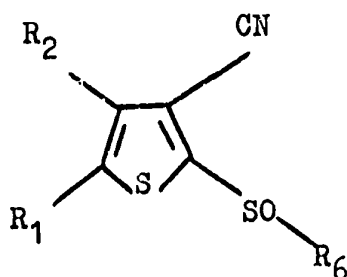


hergestellt werden. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in dem gleichen Lösungsmittel, wie es hierin bereits genannt worden ist, bei etwas niedrigerer Temperatur durchgeführt.

Thiophene der allgemeinen Formel



worin R₁ und R₂ die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits definiert worden ist, und Ar eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe bedeutet, werden am besten dadurch hergestellt, daß Thiophene der allgemeinen Formel

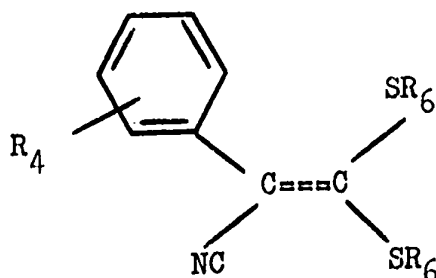


worin die Symbole die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits definiert worden ist, mit einem Thiophenol der allgemeinen Formel ArSH umgesetzt werden. Diese Umsetzung wird vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels ausgeführt. Gegebenenfalls kann der Zusatz einer bestimmten Menge einer organischen Base, z. B. einesamins wie Triethylamin, die Umsetzung fördern.

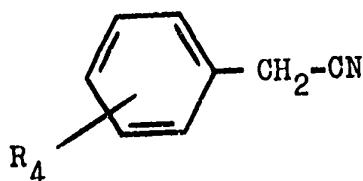
3,5-Diformylthiophene als Zwischenstufe können aus den entsprechenden 3,5-Dicyan-thiophenen nach der Methode, die in J. Org. Chem. 29, 3046-3049 (1964) beschrieben worden ist, hergestellt werden.

5-Alkylsulfonylthiophene als Zwischenstufe können aus den entsprechenden 5-Alkoxycarbonyl-thiophenen durch die folgende Reaktionsabfolge hergestellt werden: Verseifung der Estergruppe in der 5-Stellung zur freien Carbonsäuregruppe; Decarboxylierung, z. B. mit Kupferpulver und einem Amin, z. B. Chinolin; Chlorsulfonierung, z. B. mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Phosphorpentachlorid und schließlich Umsetzung der 5-Chlorsulfonylgruppe zu einer Alkylsulfonylgruppe durch Reduktion zu dem entsprechenden Alkalimetallsulfat mit einem Alkalimetallsulfit und einer Base und anschließender Alkylierung, z. B. mit einem Alkylhalogenid.

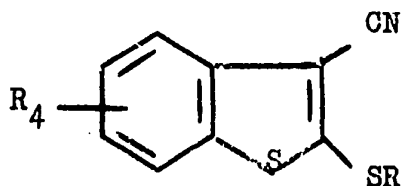
Die 4-Phenoxy- oder 4-Phenylthio-thiophene als Zwischenstufe können durch Umsetzung der entsprechenden 4-Halogenothiophene mit einem substituierten oder nicht substituierten Phenol oder Thiophenol hergestellt werden. Auf ebensolche Art können Thiophene hergestellt werden, die durch eine Aminogruppe substituiert sind, die einen Teil eines heterozyklischen Rings darstellt, nämlich durch Umsetzung der entsprechenden 4-Halogenothiophene mit dem heterozyklischen Amin. Die als Zwischenstufe eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel



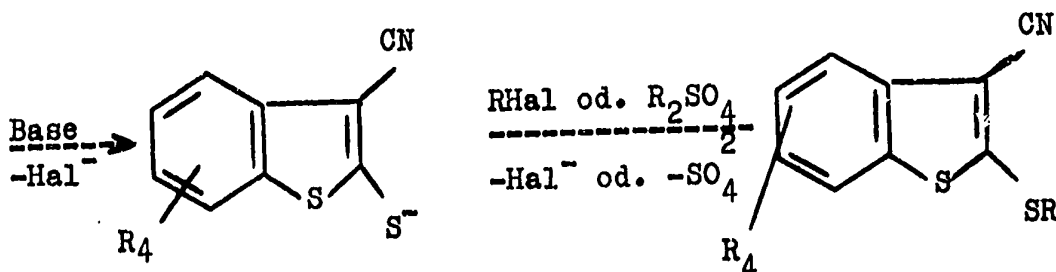
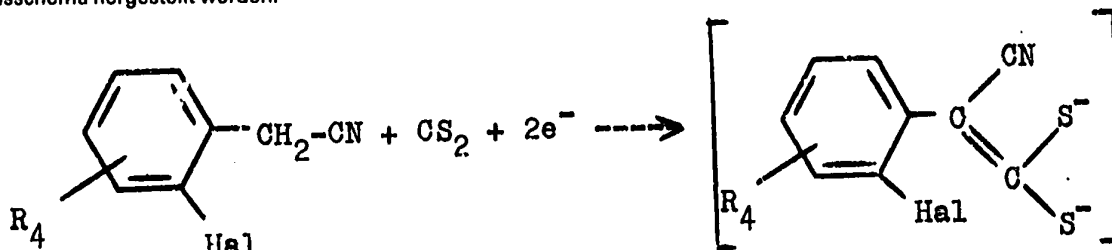
worin die verwendeten Symbole die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits definiert worden ist, können durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel



mit CS₂ und einer geeigneten Base, z. B. einem Alkalimetallhydrid wie NaH, vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. DMF, bei etwas niedrigerer Temperatur hergestellt werden. Im Anschluß daran wird die so erhaltene Verbindung mit einem geeigneten Alkylierungsmittel, z. B. einem Alkylhalogenid der allgemeinen Formel R₆Hal, alkyliert. Benzthiophene als Zwischenstufe der allgemeinen Formel

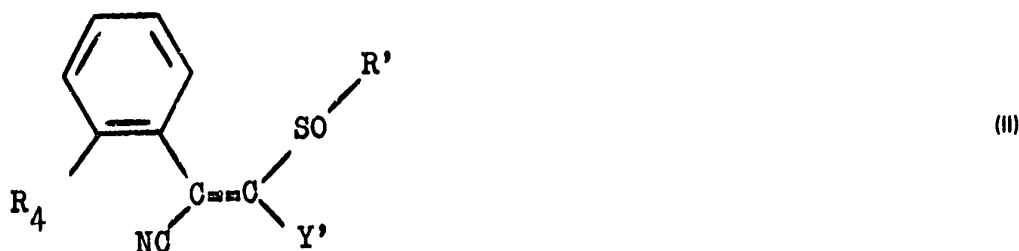


worin R und R₄ die Bedeutung aufweisen, wie sie hierin bereits genannt worden ist, können nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden.



Die erste Reaktionsstufe kann dadurch ausgeführt werden, daß die Ausgangsverbindung, in der Hal ein Halogenatom bedeutet, mit CS₂ in Gegenwart einer geeigneten Base, z. B. Natriumhydrid, vorzugsweise in einem polaren organischen Lösungsmittel, z. B. DMF, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels umgesetzt wird. Die sich daran anschließenden Reaktionen können in der gleichen Art und Weise ausgeführt werden, wie die entsprechenden, vorher beschriebenen Reaktionen.

Wenn im vorstehenden Text eine substituierte Aryl- oder Phenylgruppe genannt wurde, kann diese Aryl- oder Phenylgruppe mit einem oder mit mehreren gleichen oder verschiedenartigen Substituenten substituiert sein. Beispiele für geeignete Substituenten sind Halogene, Cyangruppen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy- und C₁-C₄-Alkylsulphonylgruppen. Geeignete Beispiele für (Hetero-)Aryl-, (Hetero-)Aryloxy- und Heteroarylthiogruppen sind Phenyl-, Phenoxyl-, Phenylthio-, Chinolyloxy-, Pyridylthio-, Thienyloxy- und Thiazolythiogruppen. Von den oben genannten Verbindungen werden Thioverbindungen der allgemeinen Formel



bevorzugt, worin

R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

Y eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

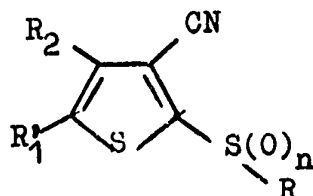
R₄ ein Wasserstoffatom oder einen oder mehrere Substituenten aus der folgenden Gruppe bedeuten: Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkyl- und C₁-C₄-Halogenalkoxygruppen;

sowie Thiophene der allgemeinen Formel



worin R, R₁, R₂ und X und n die Bedeutung wie oben aufweisen. Verbindungen, die zu der erstgenannten Gruppe gehören, d. h. solche der allgemeinen Formel (II), können in zwei Stereoisomeren auftreten, nämlich in der Z-Form (cis-Form) und in der E-Form (trans-Form). Natürlich sind auch Gemische dieser Stereoisomeren in jedem Verhältnis möglich. Wenn es gewünscht wird, können diese Stereoisomeren durch Methoden, die für diesen Zweck bekannt sind, voneinander abgetrennt werden. Die Aktivität kann durch die stereische Konfiguration beeinflusst werden.

Von der letzteren Gruppe von Verbindungen, d. h. von Verbindungen der allgemeinen Formel (III), sollten Verbindungen der allgemeinen Formel



(IV)

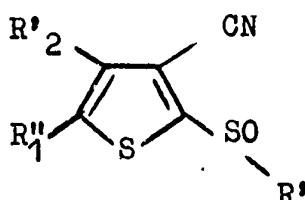
bevorzugt werden, worin

R₁ eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Alkylcarbonylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Benzoylgruppe, die durch einen oder mehrere Substituenten aus der folgenden Gruppe substituiert sein kann, bedeutet: Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkyl- und C₁-C₄-Halogenalkoxygruppen;

n, R und R₂ die Bedeutung wie oben aufweisen, oder

R₁ und R₂ zusammen mit der Vinylengruppe, an die sie gebunden sind, eine Phenylgruppe bilden, die gegebenenfalls durch einen oder mehrere Substituenten aus der folgenden Gruppe substituiert sein kann: Halogen, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, und C₁-C₄-Halogenalkoxygruppe.

Von den zuletzt genannten Verbindungen haben sich Verbindungen der allgemeinen Formel



(V)

worin

R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R'₁ eine Cyangruppe, eine Formylgruppe, eine Acetylgruppe, eine unsubstituierte Benzoylgruppe oder eine durch ein oder zwei Halogenatome substituierte Benzoylgruppe und

R'₂ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit ein bis zwei Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe, die durch eine Methylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann,

bedeuten, als ausgezeichnet geeignete Fungizide und/oder Bakterizide erwiesen.

Beispiele für erfindungsgemäße, neue Thioverbindungen sind:

- (1) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen;
- (2) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-acetyl-thiophen;
- (3) 2-Methylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (4) 2-Methylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (5) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-acetyl-thiophen;
- (6) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-(4-chlorphenyl)-5-acetyl-thiophen;
- (7) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (8) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (9) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen;
- (10) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-acetyl-thiophen;
- (11) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-benzthiophen;
- (12) 2-Methylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen;
- (13) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen;
- (14) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-ethoxy-thiophen;
- (15) α-Cyan-β-methylsulfinyl-β-methylthio-3,4-dichlor-styren;
- (16) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (17) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-N-methylamino-5-acetyl-thiophen;
- (18) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-acetyl-thiophen;
- (19) α-Cyan-β-methylsulfinyl-β-methylthio-4-chlor-styren;
- (20) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-6-chlor-benzthiophen;
- (21) 2-Ethylsulfonyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen;
- (22) 2-Ethylsulfonyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (23) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-methoxy-5-acetyl-thiophen;
- (24) 2-Propargylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen;
- (25) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-methoxy-5-acetyl-thiophen;
- (26) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-(4-chlorphenyl)-5-formyl-thiophen;
- (27) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-6-nitro-benzthiophen;
- (28) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-formyl-thiophen;

- (29) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-ethoxycarbonyl-thiophen;
- (30) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-benzoyl-thiophen;
- (31) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-benzoyl-thiophen;
- (32) 2-Phenylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (33) 2-n-Propylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (34) 2-n-Hexylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (35) 2-Methylsulfinyl-3,5-dicyan-4-(4-chlorphenyl)thiophen;
- (36) 2-n-Octylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (37) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-ethoxycarbonyl-thiophen;
- (38) 2-n-Hexylsulfinyl-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
- (39) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-acetyl-thiophen;
- (40) 2-n-Propylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (41) 2-n-Butylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen;
- (42) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (43) 2-n-Butylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (44) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen;
- (45) 2-Phenylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (46) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
- (47) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (48) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-formyl-thiophen;
- (49) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-formyl-thiophen;
- (50) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-formyl-thiophen;
- (51) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-benzoyl-thiophen;
- (52) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (53) α -Cyan- β -ethylsulfinyl- β -ethylthio-4-chlor-styren;
- (54) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-(N-acetyl-N-methylamino)thiophen;
- (55) 2-n-Propylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen;
- (56) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-methyl-5-formyl-thiophen;
- (57) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-acetyl-thiophen;
- (58) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-acetyl-thiophen;
- (59) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-acetylmethoxy-5-acetyl-thiophen;
- (60) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-methylsulfonyl-thiophen;
- (61) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-acetyl-thiophen;
- (62) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-4-methyl-5-acetyl-thiophen;
- (63) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-methyl-5-acetyl-thiophen;
- (64) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-5-benzoyl-thiophen;
- (65) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen;
- (66) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (67) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen;
- (68) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-(1,2,4-triazol-1-yl)thiophen;
- (69) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-(imidazol-1-yl)thiophen;
- (70) 2-Methylsulfinyl-3,5-di-formyl-thiophen;
- (71) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-phenyl-thiophen;
- (72) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (73) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (74) 2-Methylsulfinyl-3-cyan-4-methoxy-5-benzoyl-thiophen;
- (75) 2-n-Propylsulfinyl-3-cyan-4-methoxy-5-benzoyl-thiophen;
- (76) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-methoxy-5-(4-chlorbenzoyl)thiophen;
- (77) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-methylsulfonyl-thiophen;
- (78) 2-Benzylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (79) 2-n-Butylsulfinyl-3,5-dicyan-4-brom-thiophen;
- (80) 2-n-Butylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (81) 2-n-Octylsulfinyl-3,5-dicyan-thiophen;
- (82) 2-Phenylsulfinyl-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen;
- (83) 2-Ethylsulfinyl-3,5-di-formyl-4-chlor-thiophen;
- (84) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-methylsulfonyl-thiophen;
- (85) 2-Methylsulfinyl-3,5-dicyan-4-phenylthio-thiophen;
- (86) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-4-brom-5-acetyl-thiophen;
- (87) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-phenyl-5-acetyl-thiophen;
- (88) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen;
- (89) 2-n-Butylsulfonyl-3,5-dicyan-4-brom-thiophen;
- (90) 2-n-Butylsulfinyl-3-cyan-5-benzoyl-thiophen;
- (91) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-methyl-5-benzoyl-thiophen;
- (92) 2-Ethylsulfinyl-3-cyan-4-chlor-5-benzoyl-thiophen;
- (93) α -Cyan- β -methylsulfinyl- β -methylthio-styren, E-Isomer, und
- (94) 2-Ethylsulfinyl-3,5-dicyan-4-phenoxy-thiophen.

Die neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine interessante fungizide Wirksamkeit in bezug auf ein breites Spektrum pathogener Fungi, die in landwirtschaftlichen oder gärtnerischen Produkten auftreten können, auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegen Pathogene aus der Luft, dem Erdboden oder dem Saatgut angewendet werden. Beispiele für pathogene, aus der Luft übertragene Fungi sind *Uromyces phaseoli* und *Phytophthora infestans*. Es wurde festgestellt, daß die neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen besonders gegen pathogene Mikroorganismen aus dem Erdboden und dem Saatgut wirksam sind, d. h. gegen phytophage Bodenpilze (dem Boden entstammende Krankheiten), z. B. *Pythium* spp. (z. B. *Pythium ultimum* und *Pythium splendens*) und *Rhizoctonia solani*, gegen phytophage Fungi, die aus dem Saatgut stammen (aus dem Saatgut stammende Krankheiten), z. B. *Pyrenophora graminea* auf Gerste, *Tilletia caries* auf Weizen, *Fusarium* spp. (z. B. *Fusarium nivale* und *Fusarium culmorum*) auf Weizen, *Leptosphaeria nodorum* auf Weizen und *Ustilago* spp. (z. B. *Ustilago avenae*) auf Hafer, und gegen phytophage Bakterien, z. B. *Erwinia carotovora*.

Infektionen mit phytophagen Bakterien und/oder Fungi, z. B. mit phytophagen Bodenpilzen oder durch die Luft übertragenen Fungi, können durch Behandlung des Erdbodens, der zur Bepflanzung oder zur Aussaat vorgesehen ist, oder — was aus ökonomischen Gründen gewöhnlich vorgezogen wird — des Saatgutes selbst mit einer Zusammensetzung, die eine der neuen, erfindungsgemäßen Verbindungen enthält, verhindert werden.

Aus praktischen Gründen der Anwendung werden die erfindungsgemäßen Stoffe zu Zusammensetzungen verarbeitet. In diesen Zusammensetzungen wird der Wirkstoff mit einem festen Trägermaterial vermischt oder in einem flüssigen Trägermaterial aufgelöst oder in diesem dispergiert, wenn es gewünscht wird, zusammen mit Hilfsstoffen, z. B. Emulgatoren, Netzmitteln Dispergierhilfsmitteln und Stabilisatoren.

Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind wäßrige Lösungen und Dispersionen, ölige Lösungen und ölige Dispersionen, Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Pasten, Stäubepulver, mischbare Öle, Granulate und Pellets.

Dispergierbare Pulver, Pasten und mischbare Öle sind Zusammensetzungen in konzentrierter Form, die vor oder während der Anwendung verdünnt werden. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln werden hauptsächlich für die Anwendung vom Flugzeug aus verwendet, nämlich dann, wenn große Flächen mit vergleichsweise kleinen Mengen der Zusammensetzung behandelt werden. Die Lösungen der aktiven Stoffe in organischen Lösungsmitteln können mit die Phytotoxizität vermindernenden Stoffen, z. B. mit Wollfett, mit Wollfettsäure oder Wollfettalkohol, zur Verfügung gestellt werden.

Einige Formen von Zusammensetzungen werden im nachfolgenden Text durch die Beispiele im Detail beschrieben.

Zusammensetzungen in Granulatform werden dadurch hergestellt, daß z. B. die aktiven Stoffe in einem Lösungsmittel aufgenommen oder in einem Verdünnungsmittel dispergiert werden und anschließend diese Lösungen/Suspensionen zur Imprägnierung, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, von granuliertem Trägermaterial, z. B. poröse Granulate (Sand oder vermahlener Mergel), organische Granulate (z. B. getrockneter Kaffeesatz, geschnittene Tabakstengel und gemahlene Maiskolben), verwendet werden. Eine granulatförmige Zusammensetzung kann auch dadurch hergestellt werden, daß die aktive Substanz zusammen mit pulverförmigen Stoffen in Gegenwart von Gleitmitteln und Bindemitteln verpreßt wird, und das verpreßte Produkt auf die gewünschte Korngröße gemahlen und dann gesiebt wird. Granulatförmige Zusammensetzungen können auch auf andere Art hergestellt werden, indem die aktiven Stoffe in Pulverform mit pulverförmigen Füllstoffen vermischt und das Gemisch dann zu der gewünschten Teilchengröße agglomeriert wird.

Stäubepulver können durch inniges Vermischen des aktiven Stoffes mit einem inerten, festen, pulverförmigen Trägermittel, z. B. mit Talkum, hergestellt werden.

Dispergierbare Pulver werden dadurch hergestellt, daß 10 bis 80 Gewichtsteile eines festen, inerten Trägermittels, z. B. Kaolin, Diatomit, Gips, Kreide, Bentonit, Attapulgit, kolloides Siliziumdioxid oder Gemische dieser und ähnlicher Stoffe, mit 10 bis 80 Gewichtsteilen der aktiven Verbindung, mit 1 bis 5 Gewichtsteilen eines Dispergierhilfsmittels, z. B. mit Ligninsulfonaten oder Alkyl-naphthalinsulfonaten, die für diesen Zweck bekannt sind, vorzugsweise auch mit 0,5 bis 5 Gewichtsteilen eines Netzmittels, z. B. mit Fettalkoholsulfaten, Alkylarylsulfonaten, Fettsäure-Kondensationsprodukten oder Polyoxyethylen-Verbindungen, und schließlich, wenn es gewünscht wird, mit anderen Additiven vermischt werden.

Zur Herstellung mischbarer Öle wird die aktive Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel, das vorzugsweise schlecht mit Wasser mischbar ist, gelöst, und zu dieser Lösung werden dann ein oder mehrere Emulgatoren zugegeben. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Xylen, Toluol, Erdöldestillate, die einen hohen Aromatengehalt aufweisen, z. B. Naphthalin-Lösungsmittel, destilliertes Teeröl und Gemische dieser Flüssigkeiten. Als Emulgatoren können z. B.

Polyoxyethylenverbindungen und/oder Alkylarylsulfonate verwendet werden. Die Konzentration der aktiven Verbindung in diesen mischbaren Ölen ist nicht an enge Grenzen gebunden und kann z. B. im Bereich zwischen 2 und 50 Gew.-% liegen.

Zusätzlich zu den mischbaren Ölen kann als eine flüssige und hochkonzentrierte primäre Zusammensetzung auch eine Lösung der aktiven Verbindung in einem leicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z. B. einem Glykol oder Glykolether, genannt werden, zu der ein Dispergierhilfsmittel und gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel hinzugefügt wurden. Wenn diese Lösungen kurz vor oder während des Versprühens mit Wasser verdünnt werden, wird eine wäßrige Dispersion der aktiven Verbindung erhalten. Zusätzlich zu den oben genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen andere Stoffe enthalten, die zur Verwendung in dieser Art von Zusammensetzungen bekannt sind. Zum Beispiel kann ein Gleitmittel wie Kalziumstearat oder Magnesiumstearat einem dispergierbaren Pulver oder einem zu Granulat zu verarbeitenden Gemisch zugesetzt werden. Haftverbesserer, z. B. Polyvinylalkohol-Cellulose-Derivate oder andere kolloidale Stoffe wie Kasein, können ihnen auch zugesetzt werden, um die Haftung des Pestizids auf dem Produkt zu verbessern. Weiterhin kann ein Stoff zugesetzt werden, um die Phytotoxizität der aktiven Verbindung, des Trägermaterials oder der Hilfsstoffe zu vermindern, z. B. Wollfett oder Wollfettalkohol.

Verbindungen mit einer Wirksamkeit als Pestizid, die an sich bekannt sind, können auch in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet werden. Im Ergebnis davon wird das Aktivitätsspektrum der Zusammensetzung erweitert und es können Synergismen auftreten.

Zur Verwendung in solch einer kombinierten Zusammensetzung sollen die folgenden, bekannten insektiziden, akariziden und fungiziden Verbindungen berücksichtigt werden.

Insektizide, zum Beispiel:

1. Organische Chlorverbindungen, z. B. 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methan-2,4,3-benzo[e]-dioxathiepin-3-oxid;
2. Carbamate, zum Beispiel:
2-Dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbamate und 2-Isopropoxyphenyl-methylcarbamate;
3. Di-(m)ethylphosphate, zum Beispiel:
2-Chlor-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl-, 2-Methoxycarbonyl-1-methylvinyl-, 2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)vinyl- und 2-Chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)vinyl-di(m)ethyl-phosphat;

4. 0,0-Di-(m)ethyl-phosphorthioate, zum Beispiel: O(S)-2-Methylthioethyl-, S-2-Ethylsulfinyethyl-, S-2-(1-Methylcarbamoyl-ethylthio)ethyl-, 0-4-Brom-2,5-dichlor-phenyl- 0-3,5,6-Trichlor-2-pyridyl-, 0-2-Isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl-, und 0-4-Nitrophenyl-0,0-di(m)ethyl-phosphorthioat;
5. 0,0-Di(m)ethyl-phosphordithioate, zum Beispiel: S-Methylcarbamoylmethyl-, S-2-Ethylthioethyl-, S-(3,4-Dihydro-4-oxobenzol-1,2,3-triazin-3-ylmethyl-, S-1,2-Di(ethoxycarbonyl)ethyl-, S-6-Chlor-2-oxobenzoxazolin-3-ylmethyl- und S-2,3-Dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-ylmethyl-0,0-di(m)ethylphosphordithioat;
6. Phosphonate, zum Beispiel: Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-ethyl-phosphonat;
7. Benzoylharnstoff, zum Beispiel: N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-(4-chlorphenyl)harnstoff;
8. Natürliche und synthetische Pyrethroide;
9. Amidine, zum Beispiel: N'-2-(Methyl-4-chlorphenyl)-N,N-dimethyl-formamidin; und
10. mikrobielle Insektizide, z. B. *Bacillus thuringiensis*.

Acarizide, zum Beispiel:

1. Organische Zinnverbindungen, zum Beispiel: Tri-cyclohexyl-zinnhydroxid und Bis-(tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)zinn)oxid;
2. Organische Halogenverbindungen, 2,2,2-Trichlor-1,1-bis-(4-chlor-phenyl)ethanol und 2,4,5,4'-Tetrachlordiphenylsulfon; und weiterhin: 3-Chlor-3-ethoxyimino-2,6-dimethoxy-benzyl-benzoat und 0,0-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethyl-phosphorthioat.

Fungizide, zum Beispiel:

1. Organische Zinnverbindungen, zum Beispiel: Triphenylzinnhydroxid und Triphenylzinnacetat;
2. Alkyl-bis-dithiocarbamate, zum Beispiel: Zink-ethylen-bis-dithiocarbamat und Mangan-ethylen-bis-dithiocarbamat;
3. 1-Acyl- oder 1-Carbamoyl-N-benzimidazol-(2)-carbamate und 1,2-Bis-(3-alkoxycarbonyl-2-thioureido)benzen; und weiterhin 2,4-Dinitro-6-(2-octylphenylcrotonat), 1-[Bis-(dimethylamino)-phosphoryl]-3-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-Trichlormethylthiophthalimid, N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid; N-Dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, Tetrachlorisophthalnitril, 2-(4'-Thiazolyl)-benzimidazol, 5-Butyl-2-ethyl-amino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulfamat, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4'-Difluor- α -(1H,1,2,4-triazol-1-yl-methyl)benzhydrolalkohol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-fluorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 1-(Isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-hydanthoin, N-(1,1,2,2-Tetrachlor-ethylthio)-4-cyclohexen-1,2-carboximid, N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid, N-Tridecyl-2,6-dimethyl-morpholin und 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid.

Die Dosierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wie sie für die praktische Anwendung erwünscht ist, hängt natürlich von einer Reihe von Faktoren ab, z. B. vom Anwendungsgebiet, von der ausgewählten aktiven Verbindung, von der Zusammensetzung, der Art und dem Ausmaß der Infizierung und von den Witterungsbedingungen. Im allgemeinen ist zutreffend, daß günstige Ergebnisse mit einer Dosierung erzielt werden, die 250 bis 1000 g der aktiven Verbindung je Hektar entsprechen. Wenn diese Zusammensetzungen gegen phytophage Mikroorganismen angewendet werden, werden gute Ergebnisse erzielt, wenn der Erdboden mit einer Zusammensetzung behandelt wird, die eine Menge an aktiver Verbindung zur Verfügung stellt, die 2 bis 100 kg der aktiven Verbindung je Hektar entspricht. Wenn die Zusammensetzung auf das Saatgut selbst angewendet wird, was aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird, wird eine Dosierung bevorzugt, die einer Menge von 100 bis 1500 mg der aktiven Verbindung je kg Saatgut entspricht.

Die Erfindungen werden nun genauer unter Bezugnahme auf die folgenden, speziellen Beispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von 2-Methylsulfanyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen (1)

5,0 g 83%iger m-Chlorperbenzoesäure werden unter Rühren bei einer Temperatur von 0–5°C innerhalb von 45 Minuten langsam zu einer Lösung von 5,0 g 2-Methylthio-3-cyan-5-acetyl-thiophen in 500 ml Methylenchlorid gegeben. Nachdem weitere 30 Minuten bei 5°C gerührt worden war, wird eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat in ungefähr 50 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 60 Minuten gerührt. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert worden ist, wird das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 4,6 g erhalten; F = 150°C.

Auf entsprechende Art und Weise wurden, wobei gegebenenfalls p-Nitroperbenzoesäure als Oxidationsmittel und Chloroform als Lösungsmittel verwendet wurden, die folgenden Verbindungen hergestellt:

Verb.	F (°C) (phys. Charakterisierung)	Verb.	F (°C) (phys. Charakterisierung)
(2)	153	(51)	124–128
(3)	148	(52)	136,5–138
(4)	145	(53)	Öl; R_f (Diethylether) = 0,30
(5)	94	(54)	Sirup; R_f (Methylenchlorid) = 0,22
(6)	186–188	(55)	83
(7)	130	(56)	76–78
(8)	80	(57)	155–157
(9)	109	(58)	143–145
(10)	166	(59)	120
(11)	192–195	(60)	146–151
(12)	130	(61)	114–116
(13)	100	(62)	46–48
(14)	98	(63)	93–95
(15)	Sirup; R_f (CH ₂ Cl ₂) = 0,25	(64)	86–88
(17)	130	(65)	164–167
(19)	Sirup; R_f (CH ₂ Cl ₂) = 0,30	(66)	174–177

Verb.	F(°C) (phys. Charakterisierung)	Verb.	F(°C) (phys. Charakterisierung)
(20)	115–118	(67)	124–127
(23)	74	(68)	127–128
(24)	94 (Z.)	(69)	125–128
(25)	120	(70)	140–142
(26)	171–173	(71)	124–126
(27)	156–158	(72)	109–111
(28)	112–115	(73)	82–86
(29)	167–169	(74)	79–84
(30)	127,5–133,5	(75)	69–72
(31)	91–97	(76)	151 (Z.)
(32)	90–93	(77)	172–174
(33)	104–105,5	(78)	149–151
(34)	58	(79)	113–115
(35)	169–171	(80)	Öl; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,18$
(36)	Öl; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,20$	(81)	Öl; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,15$
(37)	77–79	(82)	132–135
(38)	119	(83)	90–92
(39)	70–71	(84)	99–101
(40)	72–74	(85)	84–86
(41)	70	(86)	117–119
(42)	123–127	(87)	90–92
(43)	78–79	(88)	Öl; $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,14$
(44)	80–81	(89)	68–73
(46)	143–146	(90)	110
(47)	103–106	(91)	84–87
(48)	170–172	(92)	94–96
(49)	137–139	(93)	
(50)	82–87	(94)	

Beispiel 2

Darstellung von 2-Ethylsulfonyl-3,5-dicyan-thiophen (16)

2 ml 35%iger Wasserstoffperoxid-Lösung werden zu einer Lösung von 1,62 g 2-Ethylthio-3,5-dicyan-thiophen in 50 ml Essigsäure zugegeben. Nachdem ungefähr eine Stunde auf ungefähr 100°C erwärmt worden war, wurde 1 weiterer ml der 35%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und danach eine weitere Stunde bei ungefähr 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisiert die Verbindung aus und kann abgesaugt werden. Nach Waschen mit Ethanol wird die gewünschte Verbindung in einer Ausbeute von 1,49 g erhalten; F = 121–124°C.

Die folgenden Verbindungen werden auf entsprechende Art und Weise dargestellt:

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)
(18)	138–140
(21)	115–117
(22)	140–143
(45)	189–191
(84)	216–218
(89)	119–121

Beispiel 3

Darstellung von 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen

Eine konzentrierte Lösung von 50 g KOH in ungefähr 30 ml Wasser wird langsam tropfenweise zu einer Lösung von 26,5 g Malodinitril in ungefähr 250 ml Dimethylformamid, zu dem 45 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben worden waren, gegeben. Während der Zugabe wird das Reaktionsgemisch gerührt und durch Kühlung bei einer Temperatur von 0–10°C gehalten. Nach 10 Minuten werden 60,0 g Methylindid langsam tropfenweise zugegeben, wobei weiter gerührt und gekühlt wird, und nach weiteren 30 Minuten 30,5 g Chloracetonitril. Die Kühlmischung wird entfernt und 4,0 g pulverisierte KOH zugegeben, woraufhin die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ungefähr 42°C steigt. Nachdem eine weitere Stunde bei 30–35°C gerührt worden war, werden 600 ml Wasser und 100 ml Diethylether zugegeben, woraufhin der sich dadurch gebildete Niederschlag abgesaugt wird. Dieser wird nacheinander mit Wasser, Isopropanol und Diethylether gewaschen und getrocknet. Das gewünschte Produkt wird in einer Ausbeute von 54,5 g erhalten und sublimiert bei 260°C.

Die folgenden Verbindungen werden auf eine entsprechende Art und Weise dargestellt:

2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-acetylthiophen, verwendet zur Darstellung von Verbindung (10) nach der Vorschrift von Beispiel 1;
2-Methylthio-3-cyan-4-amino-5-ethoxycarbonyl-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (29) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-n-Hexylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (38) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (48) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-formyl-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (49) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-n-Propylthio-3-cyan-4-amino-5-acetylthiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (57) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-n-Butylthio-3-cyan-4-amino-5-acetylthiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (58) nach der Vorschrift von Beispiel 1;

2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (65) nach der Vorschrift von Beispiel 1;
 2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-(4-chlorbenzoyl)-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (66) nach der Vorschrift von Beispiel 1;
 2-n-Propylthio-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (67) nach der Vorschrift von Beispiel 1;
 2-n-Butylthio-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen, verwendet zur Darstellung der Verbindung (68) nach der Vorschrift von Beispiel 1;
 und weiterhin:
 2-Methylthio-3-cyan-4-amino-5-acetyl-thiophen;
 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
 2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-formyl-thiophen;
 2-n-Propylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
 2-Methylthio-3-cyan-4-amino-5-formyl-thiophen;
 2-Methylthio-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen;
 2-n-Octylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
 2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-ethoxycarbonyl-thiophen;
 2-Methylthio-3-cyan-4-amino-5-(4-chlorbenzoyl)-thiophen;
 2-n-Butylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen;
 2-n-Propylthio-3-cyan-4-amino-5-(4-chlorbenzoyl)-thiophen; und
 2-Benzylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen.

Beispiel 4

(a) Die Thiophene, die in der 4-Stellung nicht substituiert sind und zur Darstellung der Verbindungen (1), (4), (8), (9), (16), (21), (28), (30), (40), (44), (47), (51), (52), (64), (73), (80), (81) und (90), wie sie in den Beispielen 1 und 2 genannt worden sind, verwendet werden, werden wie folgt aus den entsprechenden 4-Amino-thiophenen, die nach Beispiel 3 erhalten werden, hergestellt:

Darstellung von 2-Methylthio-3,5-dicyan-thiophen

20,0g 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten wurde, werden portionsweise zu einer Lösung von 20,0g Isoamylnitrit in 300ml Dimethylformamid bei 62°C unter Rühren zugegeben. Das Rühren wird bei einer Temperatur von 65–70°C weitere 30 Minuten fortgesetzt, danach wird das Reaktionsgemisch auf ein Volumen von ungefähr 100ml eingedampft. Nach der Zugabe von 400ml Wasser wird der dadurch gebildete Niederschlag abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Isopropanol und Petrolether gewaschen, in ungefähr 300ml Methylenchlorid aufgenommen und getrocknet. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und mit Aktivkohle entfärbt. Nach der Zugabe von Isopropanol und dem Abdampfen des Methylenchlorids wird das kristalline Produkt abgesaugt, nacheinander mit Isopropanol und Petrolether gewaschen und getrocknet. Die gewünschte Verbindung wird mit einer Ausbeute von 14,0g erhalten; Schmelzpunkt 117°C.

(b) Die 4-Halogen-thiophene, die zur Darstellung der Verbindungen (2), (3), (5), (7), (18), (22), (31), (33), (34), (36), (37), (39), (42), (43), (50), (61), (72), (78), (86), (89) und (92), wie sie in den Beispielen 1 und 2 genannt worden sind, verwendet werden, werden wie folgt aus den entsprechenden 4-Amino-thiophenen, die nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten werden, hergestellt.

Darstellung von 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen

100g Kupfer-II-chlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) werden in 300ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Nach der Zugabe von 2l Acetonitril werden gleichzeitig unter Kühlung auf –5°C eine konzentrierte Lösung von 60g Natriumnitrit in Wasser und 121,2g 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten wurde, portionsweise zugegeben. Nachdem eine Stunde ohne äußere Kühlung gerührt worden ist, wird der so gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Nach dem Eindampfen des Filtrates wird der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Das gewünschte 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-chlorthiophen kann dadurch gereinigt werden, daß es in Methylenchlorid gelöst und über Kieselgel chromatographiert wird. Das Produkt kann dadurch umkristallisiert werden, daß das Methylenchlorid abgedampft und Diisopropylether zugegeben wird. Die Ausbeute beträgt 52,66g, Schmelzpunkt 93–96°C.

Alternativ zu dieser Methode können die 4-Halogen-thiophene wie folgt dargestellt werden:

Darstellung von 2-n-Butylthio-3-cyan-4-chlor-5-benzoyl-thiophen

15ml Isoamylnitrit werden zu einem Gemisch aus 10,1g CuCl_2 in 100ml trockenem Acetonitril gegeben und bei einer Temperatur von 65–70°C gehalten. Unter Rühren wird dazu eine Lösung von 15,8g 2-n-Butylthio-3-cyan-4-amino-5-benzoyl-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten wurde, in 200ml trockenem Acetonitril gegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf etwa 65°C gehalten wird. Nachdem eine weitere halbe Stunde bei 65–70°C gerührt worden ist, wird auf Zimmertemperatur heruntergekühlt und das Reaktionsgemisch eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und danach 6 N Salzsäure zugegeben. Die Methylenchlorid-Schicht wird abgetrennt, mit 6 N Salzsäure gewaschen, getrocknet, filtriert und nach der Zugabe von Isopropanol teilweise eingedampft. Das gewünschte 2-n-Butylthio-3-cyan-4-chlor-5-benzoyl-thiophen kristallisiert aus, wird abgesaugt und getrocknet, Ausbeute 11,85g, Schmelzpunkt 78–80°C.

(c) 2-Ethylthio-3-cyan-4-N-methylamino-5-acetyl-thiophen, das zur Herstellung der Verbindung (17), die in Beispiel 1 genannt worden ist, verwendet wurde, wird wie folgt aus dem entsprechenden 4-Amino-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten wird, hergestellt:

1,2g 55%iges Natriumhydrid werden unter Rühren portionsweise zu einer Lösung von 5,4g 2-Ethylthio-3-cyan-4-amino-5-acetyl-thiophen in 100ml Dimethylsulfoxid gegeben. Das Gemisch wird 45 Minuten gerührt und danach langsam 2,5ml Dimethylsulfat zugegeben. Es wird eine weitere Stunde gerührt und danach das Reaktionsgemisch in 400ml Wasser gegossen. Der dabei sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Petrolether, etwas Isopropanol und wiederum mit Petrolether gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol wird 2-Ethylthio-3-cyan-4-N-methylamino-5-acetyl-thiophen mit einer Ausbeute von 2,73g erhalten.

(d) 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-(N-acetyl-N-methylamino)-thiophen, das zur Herstellung der Verbindung (54), die in Beispiel 1 genannt worden ist, verwendet wurde, wird wie folgt aus dem entsprechenden 4-Aminothiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 3 erhalten wird, dargestellt:

Zu einer Suspension von 21 g 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-amino-thiophen, 3 g 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin und 20 ml Triethylamin in 300 ml Acetonitril, die bei 50°C gerührt wird, werden 18 g Essigsäureanhydrid tropfenweise zugegeben. Nach dem Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Diethylether, der 5% Essigsäure enthält, wird der Niederschlag abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Isopropanol, Diethylether, Toluol und wiederum mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Die 4-N-Acetylamino-Verbindung wird in einer Menge von 16 g erhalten. Zu einem Gemisch aus 16 g der letztgenannten Verbindung und 12 g K_2CO_3 in 300 ml Acetonitril werden 20 g Methyljodid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Während dieser Periode werden 3 Portionen von ungefähr 12 g Methyljodid zugegeben. Die Flüssigkeit wird abdekantiert und der Feststoff nacheinander mit Acetonitril und Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingedampft und in Methylenchlorid aufgenommen. Nach der Zugabe von Isopropanol, der Entfärbung mit Aktivkohle und dem Abdampfen des Methylenchlorids wird das 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-(N-acetyl-N-methylamino)-thiophen mit einer Ausbeute von 9 g erhalten, $F = 68^\circ C$.

Beispiel 5

2-Methylthio-3,5-diformyl-thiophen, das zur Darstellung der Verbindung (70), die in Beispiel 1 genannt wurde, verwendet wird, wird wie folgt hergestellt:

Zu einer Suspension von 7,20 g 2-Methylthio-3,5-dicyan-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 4 (a) erhalten wurde, in 120 ml trockenem Toluol werden unter Rühren und unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 75 ml einer 20%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden gerührt und danach werden, während mit Eis gekühlt wird, 12 ml Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in Eis plus konzentrierter Schwefelsäure gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Die Toluolphase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert und ergibt 2-Methylthio-3,5-diformyl-thiophen in einer Menge von 3,0 g; Schmelzpunkt $135-137^\circ C$.

Auf entsprechende Art und Weise wird 2-Ethylthio-3,5-diformyl-4-chlor-thiophen, das zur Darstellung der Verbindung (83), wie sie in Beispiel 1 genannt worden ist, verwendet wird, aus 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 4 (b) erhalten wurde, dargestellt.

Beispiel 6

(a) Darstellung von 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen

Eine kalte, hoch konzentrierte Lösung von 25 g KOH in ungefähr 15 ml Wasser wird langsam zu einer Lösung von 20,0 g Cyanoessigsäure-methylester und 18,0 g Schwefelkohlenstoff in 300 ml Dimethylformamid unter Rühren und Kühlung unter ungefähr $0^\circ C$ tropfenweise zugegeben. Es werden weitere 20 Minuten gerührt und danach eine Lösung von 15,5 g Chloracetonitril in 10 ml Acetonitril bei einer Temperatur von -5 bis $0^\circ C$ tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Es wird weitere 30 Minuten gerührt und danach eine hochkonzentrierte Lösung von 13 g KOH in Wasser zugegeben, wonach weitere 30 Minuten bei $40^\circ C$ gerührt wird. Danach werden 29 g Methyljodid tropfenweise zugegeben und nach weiteren 30 Minuten 25 ml konzentrierter Salzsäure. Danach wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck auf ungefähr 300 ml eingeeengt und anschließend 600 ml Wasser zugegeben. Der dabei entstehende Niederschlag wird abgesaugt, nacheinander mit Wasser, wenig Isopropanol und Diisopropylether gewaschen und getrocknet. Das gewünschte Produkt wird mit einer Ausbeute von 19,0 g erhalten, die Verbindung zersetzt sich oberhalb $200^\circ C$.

Auf ebensolche Art und Weise werden die folgenden Verbindungen dargestellt:

2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen;
2-Ethylthio-3-cyan-4-hydroxy-5-acetyl-thiophen;
2-Propargylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen;
2-Methylthio-3-cyan-4-hydroxy-5-acetyl-thiophen;
2-n-Butylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen;
2-n-Propylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen;
2-Methylthio-3-cyan-4-hydroxy-5-benzoyl-thiophen, und
2-Ethylthio-3-cyan-4-hydroxy-5-(4-chlorbenzoyl)-thiophen.

(b) Aus den Verbindungen, die nach der Vorschrift von Beispiel 6 (a) erhalten wurden, werden die 4-Alkoxythiophene, die zur Herstellung der Verbindungen (12), (13), (14), (23), (24), (25), (41), (55), (59), (74), (75) und (76), wie sie in Beispiel 1 genannt worden sind, verwendet werden, wie folgt hergestellt:

Darstellung von 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-methoxy-thiophen

6 g 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-hydroxy-thiophen, 10 ml Methyljodid, 10 g Kaliumcarbonat und 3 ml Triethylamin werden unter Rühren in 300 ml Acetonitril am Rückfluß gekocht. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch warm filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen und nacheinander mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Methylenchlorid-Lösung wird dann getrocknet und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert und das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 4,0 g erhalten; Schmelzpunkt $132^\circ C$.

Beispiel 7

Darstellung von 2-Ethylthio-3-cyan-4-methyl-5-acetyl-thiophen

Zu einer Suspension von 10,5 g des Natriumsalzes des Cyanacetons in 200 ml Dimethylformamid werden unter Rühren portionsweise 9,0 ml Schwefelkohlenstoff hinzugegeben, wobei mit Eis gekühlt wird und unter Stickstoff gearbeitet wird. Danach werden 4,5 g einer Natriumhydrid-Dispersion hinzugefügt. Anschließend wird noch eine Stunde unter Köhlen gerührt und danach 8,4 ml Chloraceton unter den gleichen Reaktionsbedingungen tropfenweise hinzugefügt. Es wird dann eine weitere Stunde gerührt, 0,4 g pulverisiertes NaOH zugegeben und schließlich, nachdem eine weitere halbe Stunde gerührt worden ist, unter den gleichen Reaktionsbedingungen 8,0 ml Ethyljodid. Nach dieser Zugabe wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen. Danach wird es in 1 l Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die

organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Aktivkohle versetzt, filtriert und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Isopropanol ergibt der Rückstand das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 9,54 g, Schmelzpunkt 51–52°C.

Auf entsprechende Art und Weise werden andere 4-Alkyl-substituierte Thiophene hergestellt. Sie stellen Ausgangsstoffe zur Darstellung der Verbindungen (56), (62), (63) und (91), wie sie in Beispiel 1 benannt wurden, dar.

2-Methylthio-3-cyan-4-(4-chlorphenyl)-5-acetyl-thiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (6) entsprechend Beispiel 1 wird auf entsprechende Art und Weise hergestellt, wobei jedoch in der ersten Reaktionsstufe Dimethylsulfoxid an Stelle des Dimethylformamids als Lösungsmittel verwendet wird.

Auf entsprechende Art und Weise werden andere 4-Aryl-substituierte Thiophene hergestellt, die Ausgangsstoffe zur Darstellung der Verbindungen (26), (35), (71) und (87), wie sie in Beispiel 1 benannt wurden, darstellen.

Beispiel 8

Darstellung von 2-Ethylthio-3-cyan-6-chlor-benzthiophen, Ausgangsverbindung zur Darstellung der Verbindung (20) entsprechend Beispiel 1

3,62 ml Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren und Kühlung in kaltem Wasser sowie unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre zu einer Lösung von 7,44 g 2,4-Dichlorphenylacetonitril in 80 ml trockenem Dimethylformamid gegeben. Anschließend werden 3,6 g einer Natriumhydrid-Dispersion portionsweise zugegeben. Danach wird eine Stunde gerührt und dann werden 3,20 ml Ethyliodid unter den gleichen Reaktionsbedingungen tropfenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur und dann 24 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen, der dabei gebildete Niederschlag abgesaugt, nacheinander mit Wasser und Petroläther gewaschen und schließlich aus Ethanol umkristallisiert. Das gewünschte Produkt wird mit einer Ausbeute von 3,89 g erhalten, Schmelzpunkt 91–93°C.

Die folgenden Verbindungen werden auf analoge Art und Weise dargestellt: 2-Methylthio-3-cyan-4-chlor-benzthiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (11) entsprechend Beispiel 1, und 2-Ethylthio-3-cyan-6-nitro-benzthiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (27) entsprechend Beispiel 1.

Beispiel 9

Die Darstellung von α -Cyan- β,β -bis(methylthio)-3,4-dichlorstyren, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (15) entsprechend Beispiel 1, und von α -Cyan- β,β -bis(methylthio)-4-chlorstyren, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (19) entsprechend Beispiel 1, sowie der Ausgangsstoffe zur Darstellung der Verbindungen (53) und (93) entsprechend Beispiel 1 erfolgt nach der Methode von Cauhan et al., beschrieben in Tetrahedron 1976, 32 (14), S. 1779.

Beispiel 10

Darstellung von 2-Phenylthio-3,5-dicyan-thiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung von Verbindung (32) entsprechend Beispiel 1 und von Verbindung (45) entsprechend Beispiel 2:

4,4 ml Thiophenol und 5,0 ml Triethylamin werden unter Rühren zu einer Lösung von 8,9 g 2-Ethylsulfanyl-3,5-dicyan-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 1 erhalten wurde, in 100 ml Acetonitril zugegeben. Nachdem das Gemisch über Nacht stehen gelassen worden war, wird es 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und über eine 1 l trockenes Kieselgel enthaltende Säule chromatographiert. Das gewünschte Produkt wird mit einer Ausbeute von 9,07 g erhalten, Schmelzpunkt 68–71°C. Gegebenenfalls kann jede andere 2-Alkylsulfanyl-Verbindung als Ausgangsstoff verwendet werden.

Die folgende Verbindung wird auf analoge Art und Weise dargestellt: 2-Phenylthio-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (82), wie sie in Beispiel 1 benannt worden ist.

Beispiel 11

Darstellung von 2-Methylthio-3-cyan-5-methylsulfonyl-thiophen, Ausgangsstoff zur Herstellung der Verbindung (60) entsprechend Beispiel 1

Zu einer Lösung von 4,36 g 2-Methylthio-3-cyan-5-ethoxycarbonyl-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 4 (a) erhalten wurde, in 40 ml Dioxan werden unter Rühren 40 ml 2 N NaOH zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend zwei Stunden gerührt und dann mit 45 ml 2 N HCl angesäuert. Die dabei ausfallende 5-Carboxy-thiophen-Verbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 3,01 g, Schmelzpunkt 230–234°C. 1,99 g dieser 5-Carboxy-thiophen-Verbindung werden zusammen mit 4 ml Chinolin und 0,4 g Kupferpulver ungefähr 15 Minuten auf 200°C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden Diethylether, Wasser und 20 ml 2 N HCl zugegeben. Die Ether-Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und eingedampft. 2-Methylthio-3-cyan-thiophen wird mit einer Ausbeute von 0,92 g als Öl erhalten, $n_D^{20}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,45$. Diese Umsetzung wird mit größeren Mengen wiederholt. Das letztgenannte Produkt in einer Menge von 6,98 g wird tropfenweise zu einem Gemisch aus 7,1 ml ClSO_3H und 8,9 g PCl_5 unter Rühren und Kühlung unter 20°C zugegeben. Anschließend wird eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und dann das Gemisch auf Eis gegossen. Der dabei gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid aufgelöst. Danach wird getrocknet, mit Aktivkohle entfärbt, filtriert, Diisopropylether hinzugegeben und das Methylenchlorid abdestilliert. Das gewünschte 2-Methylthio-3-cyan-5-chlor-sulfonyl-thiophen fällt in einer Menge von 7,60 g aus, Schmelzpunkt 112–115°C. Die oben genannte Chorsulfonyl-Verbindung wird in die entsprechende Methylsulfonyl-Verbindung über das entsprechende Natriumsulfinat durch Zugabe von 7,50 g bis 7,6 g Na_2SO_3 und 10,1 g NaHCO_3 in 60 ml Wasser umgesetzt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf 70°C erwärmt und danach eine halbe Stunde bei 70°C gerührt. Zu der so erhaltenen Lösung werden 3,75 ml Methyliodid zugegeben und anschließend 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert, der so gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. 2-Methylthio-3-cyan-5-methylsulfonyl-thiophen wird mit einer Ausbeute von 2,88 g erhalten, Schmelzpunkt 126–128°C.

Auf analoge Art und Weise wird 2-Ethylthio-3-cyan-4-chlor-5-methylsulfonyl-thiophen, Ausgangsverbindung für die Darstellung der Verbindung (77) entsprechend Beispiel 1 und der Verbindung (84) entsprechend Beispiel 2 hergestellt.

Beispiel 12

Darstellung von 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-phenoxy-thiophen, Ausgangsverbindung zur Herstellung der Verbindung (94) gemäß Beispiel 1.

2,82 g Phenol werden in 30 ml Methanol, das 0,69 g Natrium enthält, aufgelöst. Nach der Zugabe von 50 ml Dimethylformamid wird das Methanol abdestilliert. Die so erhaltene Lösung wird unter Rühren zu einer Lösung von 6,86 g 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 4 (b) hergestellt wurde, in 40 ml Dimethylformamid gegeben. Danach wird eine Stunde gerührt und schließlich dieses Gemisch in 0,5 l Eiswasser gegossen. Der dabei gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wird mit einer Bicarbonatlösung gewaschen, getrocknet, filtriert, mit Diisopropylether versetzt und teilweise eingedampft. Das auskristallisierte 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-phenoxy-thiophen wird abgesaugt, Ausbeute 5,78 g, Schmelzpunkt 111–112 °C.

Auf analoge Art und Weise wird 2-Methylthio-3,5-dicyan-4-phenyl-thio-thiophen, Ausgangsstoff zur Darstellung der Verbindung (85) gemäß Beispiel 1, hergestellt.

Beispiel 13

Darstellung von 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-thiophen, Ausgangsverbindung zur Darstellung der Verbindung (68) entsprechend Beispiel 1.

0,69 g Natrium werden in 30 ml Methanol aufgelöst. Nach der Zugabe von 30 ml Dimethylformamid wird das Methanol abgedampft und 2,07 g 1,2,4-Triazol in 30 ml Dimethylformamid zugegeben. Dieses Gemisch wird unter Rühren und Überleiten von Stickstoff 1,5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der Abkühlung in Eis/Aceton wird eine Lösung von 6,86 g 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-chlor-thiophen, das nach der Vorschrift von Beispiel 4 (b) hergestellt wurde, in 40 ml Dimethylformamid zugegeben und dieses Gemisch über Nacht gerührt. Danach wird es in 0,5 l Eiswasser gegossen, der dabei gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid aufgelöst. Die organische Phase wird getrocknet, mit Aktivkohle entfärbt, filtriert, teilweise eingedampft und mit Diisopropylether versetzt. Das gewünschte 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-thiophen fällt dabei aus, wird abgesaugt, mit Diisopropylether gewaschen und getrocknet;

Ausbeute 4,30 g Schmelzpunkt 148–151 °C.

Auf analoge Art und Weise wird 2-Ethylthio-3,5-dicyan-4-(imidazol-1-yl)-thiophen, Ausgangsverbindung für die Verbindung (69) entsprechend Beispiel 1, hergestellt.

Beispiel 14

(a) Herstellung einer Lösung einer aktiven Substanz, nämlich 2-Methylsulfinyl-3-cyan-5-acetyl-thiophen (1), in einer mit Wasser mischbaren Flüssigkeit („Flüssigkeit“).

10 g der oben genannten Substanz werden in einem Gemisch aus 10 ml Isophoron und ungefähr 70 ml Dimethylformamid aufgelöst. Danach wird eine Menge von 10 g Polyoxyethylenglykol-ricinolether als Emulgator hinzugefügt.

Die anderen aktiven Substanzen werden auf analoge Art und Weise zu 10%igen oder 20%igen Flüssigkeiten verarbeitet.

Auf entsprechende Art und Weise werden „Flüssigkeiten“ unter Verwendung von N-Methyl-pyrrolidon, Dimethylformamid und eines Gemisches aus N-Methyl-pyrrolidon und Isophoron als Lösungsmitteln erhalten.

(b) Herstellung einer Lösung einer aktiven Substanz in einem organischen Lösungsmittel.

200 mg der zu untersuchenden aktiven Substanz werden in 1000 ml Aceton in Gegenwart von 1,5 g Nonylphenol-polyoxyethylenether aufgelöst. Dieses Gemisch wird dann in Wasser gegossen und kann so als Spritzflüssigkeit verwendet werden.

(c) Herstellung eines emulgierfähigen Konzentrates der aktiven Substanz.

10 g der zu untersuchenden aktiven Substanz werden in einem Gemisch aus 15 ml Isophoron und 70 ml Xylen aufgelöst; 5 g eines Gemisches eines Polyoxyethylen-sorbit-esters und eines Alkylbenzensulfonates werden zu dieser Lösung als Emulgator hinzugefügt.

(d) Herstellung eines dispergierbaren Pulvers (W.P.) der aktiven Substanz.

25 g der zu untersuchenden aktiven Substanz werden in Gegenwart von 2 g Natrium-butyl-naphthalin-sulfonat und 5 g Ligninsulfonat mit 68 g Kaolin vermischt.

(e) Herstellung eines Suspensionskonzentrates (fließfähig) der aktiven Substanz.

Ein Gemisch aus 10 g der aktiven Substanz, 2 g Ligninsulfonat und 0,8 g Natriumalkylsulfat wird mit einer Menge Wasser auf eine Gesamtmenge von 100 ml aufgefüllt.

(f) Herstellung eines Granulates des aktiven Stoffes.

7,5 g der aktiven Substanz, 5 g Sulfatlauge und 87,5 g gemahlener Dolomit werden miteinander vermischt, danach wird dieses Gemisch mit einer Granuliereinrichtung zu einer Granulat-Zusammensetzung verarbeitet.

Beispiel 15

Untersuchung hinsichtlich des Schutzes von Keimlingen gegenüber pathogenen Pflanzensaatgut-Pilzen, nämlich *Fusarium culmorum*, mittels der Behandlung von Saatgut.

Weizensaatgut, infiziert mit *Fusarium culmorum*, wird mit der zu untersuchenden Substanz in Form einer Zusammensetzung mit einer Menge von 3 g je kg Saatgut behandelt. Die Zusammensetzung wird dadurch erhalten, daß die zu untersuchende Verbindung pulverisiert und dann bei einer Konzentration von 10 Gew.-% mit Kaolin innig vermischt wird. Das derart behandelte Saatgut wird in Versuchskästen mit Boden ausgesät, die dann in einen Wisconsin-Tank mit einer Bodentemperatur von 8–12 °C gestellt werden. Nach drei Wochen wird die Anzahl der aufgelaufenen und gesunden Pflanzen bestimmt. Das Auflaufen gesunder Pflanzen aus unbehandeltem Saatgut dient als Kontrolle. Zum Vergleich werden die hierin bereits genannten, bekannten Verbindungen 2-Methylsulfinyl-4-methyl-5-nitro-thiazol (a), 2-Methylsulfinyl-3-nitro-thiophen (b) und 2-Ethylsulfinyl-3-nitro-5-acetyl-thiophen (c) ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle A zusammengestellt. In den Beispielen beziehen sich die Nummern der Verbindungen auf diese Beschreibung.

Tabelle A

Nr. der Verbdg.	Prozentsatz an aufgelaufenen, gesunden Pflanzen
(1)	91
(2)	87
(3)	91
(4)	90
(5)	85
(7)	98
(8)	92
(9)	85
(10)	98
(12)	93
(13)	90
(14)	87
(27)	96
(a), bekannt	68
(b), bekannt	75
(c), bekannt	74
unbehandelt	67

Beispiel 16

Untersuchung in bezug auf den Schutz von Keimlingen gegenüber pathogenen Bodenpilzen von Pflanzen, nämlich *Pythium spp.*, mittels Saatgutbehandlung.

Die zu untersuchenden Verbindungen werden dadurch zu Zusammensetzungen verarbeitet, daß sie pulverisiert und dann innig mit Kaolin in der gewünschten Konzentration vermischt werden (siehe Tabelle B).

Rübensamen wird mit diesen Zusammensetzungen in einer Menge von 6g der Zusammensetzung je kg des Saatgutes behandelt und dann in Versuchskästen mit Erdboden, der schwer mit *Pythium spp.* infiziert wurde, ausgesät. Nach drei Wochen im Gewächshaus bei 18–22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70–100% wurde der Prozentsatz nicht aufgelaufener und abgestorbener Keimlinge (Verrotten) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle B zusammengestellt. Zum Vergleich wurde die bekannte Verbindung 2-Methyl-sulfinyl-4-methyl-5-nitro-thiazol (a) ebenfalls untersucht.

Tabelle B

Nr. d. Verbdg.	Dosierung in mg aktiver Substanz je kg Saatgut	Prozentsatz der Verrottung
(1)	600	8
	1 200	7
(2)	600	7
	1 200	6
(3)	600	6
	1 200	5
(4)	600	10
	1 200	9
(5)	600	21
	1 200	17
(7)	600	17
	1 200	17
(8)	600	16
	1 200	12
(9)	600	15
	1 200	11
(10)	600	10
	1 200	9
(12)	600	0
	1 200	0
(13)	600	3
	1 200	1
(14)	600	23
	1 200	20
(27)	600	4
	1 200	2
(a), bekannt	600	57
	1 200	45
unbehandelt	—	72

Beispiel 17

Toxizität hinsichtlich warmblütiger Lebewesen.

Lethale Dosis.

Die LD₅₀ wird dadurch bestimmt, daß die zu untersuchende Verbindung männlichen Mäusen oral verabreicht wird und die akute Mortalitätsrate bestimmt wird. In der weiter unten folgenden Tabelle C wird die LD₅₀ in mg/kg Körpergewicht aufgezeichnet. Zum Vergleich wird die bekannte Verbindung (b) (siehe Beispiel 15) ebenfalls untersucht.

Tabelle C

Nr. der Verbindung	LD ₅₀ (mg/kg)
(7)	400
(8)	119
(10)	141
(13)	130
(33)	246
(43)	246
(b), bekannt	31,6

Beispiel 18

Toxizität in bezug auf warmblütige Lebewesen.

Die Mutagenität wird mit Hilfe des sogenannten Ames-Tests bestimmt. Der Ames-Test wird unter den üblichen Standardbedingungen mit dem *Salmonella typhimurium* Stamm TA 100 durchgeführt, sowohl ohne Stoffwechsel-Aktivierung (-S9) als auch mit Stoffwechsel-Aktivierung (+S9). Die Ergebnisse sind in Tabelle D zusammengestellt. Zum Vergleich wurde die bekannte Verbindung (c) (siehe Beispiel 15) ebenfalls untersucht.

Tabelle D

Nr. der Verbindung	Ames-Test	
	-S9	+S9
(5)	-	-
(7)	-	-
(8)	-	-
(9)	-	-
(10)	-	-
(12)	-	-
(13)	-	-
(23)	-	-
(33)	-	-
(40)	-	-
(44)	-	-
(c), bekannt	+	+

Beispiel 19

In-vitro-Test zur Bestimmung der Aktivität gegen *Pyrenophora graminea*

Die zu untersuchende Verbindung wird einem Kulturmedium zugesetzt, das aus 1 Gew.-% Glucose, 0,2 Gew.-% Hefeextrakt (Marmite), 0,5 Gew.-% eines Proteins (Pepton), 2,5 Gew.-% Agar-Agar und 95,8 Gew.-% Wasser besteht. Dieses Nährmedium befindet sich in Petrischalen und die Konzentration an aktivem Stoff beträgt 3 und 10 ppm. Die Petrischalen werden mit dem für Pflanzen pathogenen Fungus *Pyrenophora graminea* infiziert und dann bei einer Temperatur von 20°C gehalten. Nach 48 Stunden wird die das Wachstum inhibierende Wirkung der Verbindungen visuell bestimmt. Zum Vergleich wird die bekannte Verbindung (b) (siehe Beispiel 15) ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle E zusammengestellt.

Tabelle E

Nr. d. Verbdg.	Konzentration in ppm	% Wachstumsinhibierung des Fungus
(2)	3	64
	10	79
(3)	3	57
	10	80
(4)	3	66
	10	84
(5)	3	54
	10	89
(6)	3	54
	10	77
(7)	3	59
	10	83
(8)	3	49
	10	72
(31)	10	77
(33)	10	83
(35)	10	76
(39)	10	81
(43)	10	72
(47)	10	74
(51)	10	71
(52)	10	71
(53)	10	83
(66)	10	84
(72)	10	70

Tabelle E (Fortsetzung)

Nr. d. Verbdg.	Konzentration in ppm	% Wachstumsinhibierung des Fungus
(78)	10	86
(79)	10	80
(82)	10	80
(85)	10	73
(86)	10	76
(94)	10	70
(b), bekannt	3	0
	10	37
Kontrolle	—	0

Beispiel 20

Erfindungsgemäße Verbindungen wurden auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 19 bei *Fusarium culmorum* untersucht. Die folgenden Verbindungen bewirken eine wenigstens 75%ige Wachstumsinhibierung des Fungus bei einer Konzentration von 30 ppm:

(2), (3), (5), (7), (11), (12), (13), (14), (19), (22), (23), (27), (29), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (38), (39), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (47), (51), (52), (53), (55), (57), (58), (61), (62), (64), (65), (67), (71), (72), (73), (74), (78), (79), (80), (81), (82), (85), (86), (87), (88), (89), (90), (91), (92) und (93).

Beispiel 21

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 19 bei *Leptosphaeria nodorum* untersucht. Die folgenden Verbindungen bewirken eine wenigstens 85%ige Wachstumshemmung der Fungi bei einer Konzentration von 30 ppm: (2), (3), (4), (6), (7), (9), (10), (12), (13), (14), (15), (17), (19), (20), (23), (27), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (37), (40), (41), (42), (43), (44), (45), (47), (51), (53), (58), (63), (64), (65), (67), (71), (72), (73), (74), (75), (76), (85), (86), (87), (88), (89), (92) und (94).

Beispiel 22

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 19 bei *Pythium splendens* untersucht. Die folgenden Verbindungen bewirken eine wenigstens 95%ige Wachstumshemmung des Fungus bei einer Konzentration von 10 ppm:

(1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (21), (22), (25), (26), (27), (28), (30), (31), (32), (33), (34), (35), (36), (39), (40), (41), (42), (43), (45), (46), (47), (48), (49), (50), (51), (52), (54), (55), (56), (57), (58), (59), (60), (61), (66), (67), (68), (69), (70), (72), (74), (77), (78), (79), (80), (82), (83), (84), (85), (86), (89), (93) und (94).

Beispiel 23

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden auf die gleiche Art und Weise, wie sie in Beispiel 19 beschrieben worden ist, bei *Rhizoctonia solani* untersucht. Die folgenden Verbindungen bewirken eine wenigstens 75%ige Wachstumsinhibierung des Fungus bei einer Konzentration von 30 ppm:

(2), (3), (4), (15), (19), (27), (33), (34), (36), (39), (42), (43), (52), (80) und (85).