

PATENTSCHRIFT 143.160

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

• In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl. 3

(11) 143 160 (44) 06.08.80 3(51) C 07 D 285/16
(21) AP C 07 D / 212 567 (22) 30.03.78
(31) 782 860 (32) 30.03.77 (33) US

(71) siehe (73)

(72) Peake, Clinton J.; Harnish, Wayne N.; Davidson, Bruce L., US

(73) FMC Corporation, Philadelphia, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-onen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X die im Erfindungsanspruch angegebene Bedeutung hat, gekennzeichnet dadurch, daß man 3,5-Dichlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on der Formel III mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV umsetzt, in der M ein Alkali- oder Erdalkalimetall darstellt und X die vorstehende Bedeutung hat. - Formeln I, III, IV -

-1- 212567

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-onen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erfolgt auf dem Gebiet der Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze, die im Bereich der Landwirtschaft und des Gartenbaus Samen und Pflanzen befallen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf dem Gebiet der erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen ist lediglich die Herstellung von 3,5-Dichlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on und seine Verwendung als Zwischenprodukt zur Herstellung verschiedener in 5-Stellung substituierter Derivate, einschließlich des 5-Phenoxyderivats, bekannt (vgl. Rec.Trav.Chim., Bd. 93 (1974), S. 270). In dieser Druckschrift ist keine biologische Wirksamkeit der genannten Verbindungen angegeben.

Ziel der Erfindung

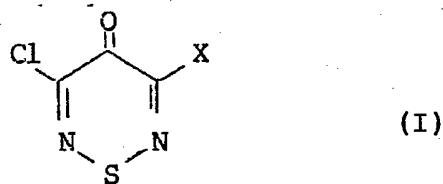
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung wirksamer Verbindungen zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

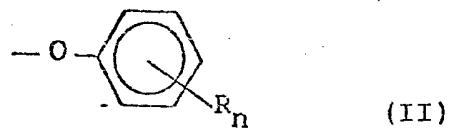
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze ein Verfahren zur Herstellung geeigneter Verbindungen vorzuschlagen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, wobei Verbindungen erhalten werden, die eine fungistatische oder fungizide Wirkung aufweisen.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen handelt es sich um 5-substituierte 3-Chlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-one der allgemeinen Formel I



in der X eine Naphthoxy-, 3-Phenoxybenzyloxy-, α -Cyan-3-phenoxybenzyloxygruppe, eine 2,3-Dihydrobenzofuranyloxygruppe, die gegebenenfalls in der 2- oder 3-Stellung des Furanylringes durch eine oder zwei Niederalkylreste substituiert ist, eine Phenylselenogruppe, die gegebenenfalls am Phenylring durch 1 bis 3 Halogenatome und/oder Niederalkylreste substituiert ist, eine Methylendioxyphenoxygruppe, die gegebenenfalls an der Methylengruppe durch eine oder zwei Niederalkylreste substituiert ist, oder eine substituierte Phenoxygruppe der allgemeinen Formel II



bedeutet, in der die Reste R gleich oder verschieden sind und jeweils ein Halogenatom, eine Hydroxy-, Nitro-, Cyan-, Amino-, Carboxyl- oder Phenylgruppe oder einen Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederacetyl-, Niederacylamino-, Niederalkoxycarbonyl-, Carboxyniederalkyl-, Niederalkylureido-, Phenylureido-, Trihalogenmethyl-, Cyanniederalkyl-, Phenylniederalkyl-, Phenylniederalkoxycarbonyloxy-, Niederalkylaminocarbonyloxy-, Phenylaminocarbonyloxy-, Niederalkylthio-, Niederalkylsulfinyl-, Niederalkylsulfonyl-, Halogenniederalkyl-, Hydroxyniederalkyl-, Carboxyäthenyl-, Niederalkoxycarbonyläthenyl-, Niederalkylamino-(C₁₋₂)-alkyl-, Niederalkylaminocarbonyloxy-(C₁₋₂)-alkyl-, Phenylaminocarbonyloxy-(C₁₋₂)-alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei n einen Wert von 1 bis 3 hat, jedoch in dem Fall, daß die Reste R alle Halogenatome darstellen, n einen Wert von 1 bis 5 hat.

Soweit nichts anderes angegeben ist, bedeutet der Ausdruck "nieder" das Vorliegen einer unverzweigten oder verzweigten Kohlenstoffkette mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen. Der Ausdruck "Halogen" bedeutet Brom, Chlor, Fluor oder Jod.

Zur Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen wird eine fungistatische oder fungizide Menge des Wirkstoffs auf die Samen oder Blätter der zu behandelnden Pflanzen oder auf den Boden gebracht, in dem diese Pflanzen wachsen sollen oder wachsen. Die derart applizierten Verbindungen verhindern eine Infektion durch Pilze oder hemmen eine weitere Ausbreitung von durch Pilze bereits verursachten Krankheiten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können als technisches Produkt oder als Mittel, d.h. als speziell formulierte Zubereitung, eingesetzt werden. Die Zubereitungen können beispielsweise den Wirkstoff in Kombination mit einem Trägerstoff, vorzugsweise mit einem oberflächenaktiven Stoff,

und gegebenenfalls zusammen mit anderen Wirkstoffen enthalten. Geeignete Formen der Zubereitungen sind beispielsweise Granulate, Pulver oder Flüssigkeiten, die entsprechend den zu bekämpfenden Pilzen und den sonstigen Umgebungsbedingungen gewählt werden. Es kommen als Zubereitungen beispielsweise Granulate mit verschiedener Korngröße, Stäube, benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, Lösungen, Dispersionen und Zubereitungen mit verzögerter Abgabe des Wirkstoffs in Frage.

Die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung kann sehr unterschiedlich sein und beispielsweise vom speziellen Wirkstoff, den Träger- und Zusatzstoffen, anderen Wirkstoffen und der Art der Anwendung abhängen. So kann die Konzentration beispielsweise etwa 0,5 bis etwa 99,5 Gewichtsprozent der Zubereitung betragen. Oberflächenaktive Stoffe können beispielsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gewichtsprozent der Zubereitung vorliegen.

Die Zubereitungen können als solche oder durch ein Verdünnungsmittel oder einen Trägerstoff verdünnt angewandt werden. Im Fall der Verdünnung kann der Wirkstoff beispielsweise in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 4 Gewichtsprozent eingesetzt werden. Durch Zugabe einer der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen zu bekannten Zubereitungen kann die vielfältige Anwendbarkeit der erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen noch erweitert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind gegen Pilze wirksam und können zusammen mit anderen Wirkstoffen, wie Nematoziden, Insektiziden, Akariziden, anderen Fungiziden, Pflanzenregulatoren, Herbiziden und Düngemitteln, formuliert und eingesetzt werden.

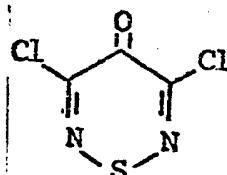
Bei der Anwendung der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffe liegt deren anzuwendende Menge in Abhängigkeit von

verschiedenen, dem Fachmann bekannten Bedingungen vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis etwa 4 kg/ha.

Die aus den erfundungsgemäß hergestellten Verbindungen erhaltenen Mittel zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze enthalten neben einem Wirkstoff der allgemeinen Formel I einen Trägerstoff, vorzugsweise einen oberflächenaktiven Stoff.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X ein Chloratom oder eine Phenoxygruppe bedeutet, sind in der vorgenannten Druckschrift beschrieben. Dagegen sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der X einen anderen Substituenten als ein Halogenatom oder eine Phenoxygruppe bedeutet, neue Verbindungen.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen dadurch hergestellt, daß man ein 3,5-Dichlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on der Formel III



(III)

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

MX

(IV)

umsetzt, in der M ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall, vorzugsweise ein Natrium- oder Kaliumatom, darstellt und X die im Erfindungsanspruch angegebene Bedeutung hat. Die Umsetzung kann innerhalb eines breiten Temperaturbereiches, beispielsweise in einem Bereich von -25 bis 50°C, vorzugsweise bei oder unterhalb Umgebungstemperatur, durchgeführt werden. Da sie exotherm ist, wird zweckmäßigerweise ein Reaktionspartner in Form einer Lösung langsam zu einer Lösung des anderen Reaktionspartners zugegeben und gegebenenfalls das Reaktionsgemisch von außen gekühlt.

Ausführungsbeispiele

B e i s p i e l 1

3,5-Dichlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on

Ein 50 ml fassender Kolben, der mit 20 ml Ameisensäure beschickt ist, wird mit trockenem Stickstoff gespült. Unter weiterer Stickstoffzufuhr werden innerhalb 30 Minuten 6,3 g 3,4,4,5-Tetrachlor-4H-1,2,6-thiadiazinon tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei $10 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten wird. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 10°C und anschließend 64 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird unter Rühren in 60 ml eines Gemisches aus Eis und Wasser gegossen. Nach dem Filtrieren wird der Filterkuchen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,2 g der blaßgelben Titelverbindung vom F. 81 bis 82°C .

B e i s p i e l 2

3-Chlor-5-phenoxy-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on

Durch Zugabe von 1,0 g Natriumhydroxid zu 2,4 g Phenol in 25 ml warmem destilliertem Wasser wird eine Lösung von Natriumphenoxyd hergestellt. Das Gemisch wird 5 Minuten gerührt und anschließend zu einer Suspension von 4,6 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Verbindung gegeben, die in fein gemahlener Form in 75 ml destilliertem Wasser in einem 250 ml fassenden Kolben vorgelegt wird. Die Zugabe erfolgt innerhalb 15 Minuten, wobei die Temperatur des Gemisches auf 32°C steigt. Nach 1ständigem Rühren bei Raumtemperatur wird das orangefarbene Gemisch filtriert, wobei der Filterkuchen mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus 100 ml Äthanol erhält man 4,2 g blaßgelber Nadeln der Titelverbindung in pflaumartiger Form vom F. 121 bis 123°C . In der vorgenannten Druckschrift ist der Festpunkt dieser Verbindung mit 122,5 bis $123,5^\circ\text{C}$ angegeben. Ein von der Verbindung aufgenommenes IR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

B e i s p i e l 3

3-Chlor-5-(4-chlorphenoxy)-4H-1,2,6-thiadiazin-4-on

Gemäß Beispiel 2 werden 3,2 g Natrium-p-chlorphenolat mit 4,6 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Verbindung umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus 45 ml Toluol umkristallisiert, wobei 4,3 g gelbe Nadeln der Titelverbindung in fläumartiger Form vom F. 149 bis 151°C erhalten werden. Das von dieser Verbindung aufgenommene IR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein.

Gemäß den Beispielen 1 bis 3 werden die in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen Verbindungen hergestellt. In den nachfolgenden Beispielen wird die Anwendung der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen erläutert. Es werden folgende Testorganismen eingesetzt:

AS = Alternaria solani

BC = Botrytis cinerea

CC = Cladosporium cucumerinum

EP = Erysiphe polygoni

FS = Fusarium solani

HO = Helminthosporium oryzae

PI = Phytophthora infestans

PO = Pyricularia oryzae

PU = Pythium ultimum

RS = Rhizoctonia solani

SF = Sclerotinia fructicola

UP = Uromyces phaseoli

VI = Venturia inaequalis

B e i s p i e l 4

Sporenkeimungstest

Die zu untersuchende Verbindung wird in einer solchen Menge Aceton gelöst oder suspendiert, daß 0,8 ml der erhaltenen Lösung oder Suspension im Gemisch mit 40 ml wäßrigem Agar eine Wasser-Agar-Lösung ergeben, die 40, 10, 2,5 oder 1 ppm der zu untersuchenden Verbindung enthält. Die auf eine Temperatur

von 50°C erwärmte Agarlösung wird zu gleichen Teilen auf zwei sterile Petrischalen verteilt, von denen jede in vier voneinander getrennte Segmente geteilt ist. Darin läßt man die Agarlösung erstarren.

In jeder Petrischale werden in drei Segmente jeweils 0,1 ml einer Sporensuspension in steriles Wasser gegeben. In das restliche Segment einer jeden Petrischale werden Sporen von zwei pathogenen Mikroorganismen, nämlich von *Erysiphe polygoni* und *Uromyes phaseoli*, gebracht, die von Blättern infizierter Pflanzen abgebürstet werden. Die Proben werden anschließend 48 Stunden bei einer Temperatur von 24°C inkubiert. Anschließend werden die Proben untersucht und der Prozentsatz der gekeimten Sporen berechnet. In der nachfolgenden Tabelle II, ^{Sporenkeimungstest} bedeutet X, daß die Keimung von mindestens 40 % der untersuchten Sporen bei einer Konzentration von 40 ppm der eingesetzten Verbindung inhibiert wurde. Ein 0 bedeutet, daß bei der gleichen Konzentration der untersuchten Verbindung die Hemmung weniger als 40 % beträgt.

B e i s p i e l 5

Mycelwachstumstest

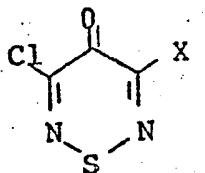
Die vorstehend erhaltenen Wirkstofflösungen in Aceton werden in gleiche Teile aufgeteilt und jeweils in Proberöhrchen gegeben, die 20 ml eines sterilen, geschmolzenen Kartoffel-Dextrose-Agars enthalten, das auf eine Temperatur von 50°C abgekühlt worden ist. Es werden Proben erhalten, die 40, 20, 10, 5 oder 2,5 ppm des Wirkstoffs enthalten. Die Proberöhrchen werden geschüttelt, um ein gutes Mischen des Wirkstoffs mit dem Agar zu gewährleisten. Die erhaltenen Gemische werden jeweils in Petrischalen mit jeweils 4 Segmenten gegeben und dort verfestigt. Jedes Segment wird mit einer einen Durchmesser von 4 mm aufweisenden Scheibe eines Agars inoculiert, der ein Mycel des zu untersuchenden Pilzes enthält. Die Proben werden 72 Stunden bei einer Temperatur von 25°C inkubiert, wobei sie abwechselnd 12 Stunden Licht und

12 Stunden Dunkelheit ausgesetzt werden. Nach dem Ende der Inkubationszeit wird das Wachstum durch Messen des Druchmessers einer jeden Pilz kolonie gemessen. Hierzu werden zwei Messungen von zwei aufeinander senkrecht stehenden Durchmessern der Pilz kolonie vorgenommen und ein Mittelwert gebildet. Die erhaltenen Werte werden mit Hilfe der nachfolgenden Formel als "Prozent Hemmung (% H)" angegeben.

$$\% \text{ Hemmung} = \frac{\text{mm Wachstum der Blindprobe}}{\text{mm Wachstum der behandelten Probe}} - \frac{\text{mm Wachstum der Blindprobe}}{\text{mm Wachstum der behandelten Probe}}$$

In der nachfolgenden Tabelle II, Mycelwachstumstest, bedeutet X, daß die untersuchte Verbindung bei deren Konzentration von 20 ppm bei dem eingesetzten Mikroorganismus eine Hemmung von mindestens 40 % verursacht, während 0 bedeutet, daß die Hemmung weniger als 40 % beträgt.

Tabelle I



<u>Verbin-</u> <u>dung</u>	<u>X</u>	<u>Festpunkt,</u> <u>°C</u>
1	Chlor	81 - 82
2	Phenoxy	121 -123
3	4-Methylphenoxy	136,5-138
4	4-tert.-Butylphenoxy	162,5-164,5
5	4-Methoxyphenoxy	144 -146
6	4-n-Butoxyphenoxy	122 -124,5
7	4-Athoxycarbonylphenoxy	110,5-112,5
8	4-Acetylaminophenoxy	177 -179
9	4-Nitrophenoxy	184 -185
10	4-Cyanphenoxy	186,5-188
11	4-Fluorphenoxy	138,5-140
12	4-Chlorphenoxy	149 -151
13	3-Chlorphenoxy	103 -105
14	2-Chlorphenoxy	81,5- 83
15	4-Bromphenoxy	148 -149,5
16	3,4-Dichlorphenoxy	157,5-159,5
17	2,4-Dichlorphenoxy	116 -118
18	2,6-Dichlorphenoxy	127,5-129
19	2,3-Dichlorphenoxy	135 -136,5
20	3,5-Dichlorphenoxy	134 -135,5
21	3-Methylphenoxy	101 -102,5
22	2-Methylphenoxy	76 - 78
23	2,4-Dimethylphenoxy	132,5-133,5
24	2,6-Dimethylphenoxy	125,5-127
25	3,5-Dimethylphenoxy	126 -127,5
26	4-Aminophenoxy	> 300
27	4-Aminophenoxyhydrochlorid	> 300
28	4-(3-Methylureido)-phenoxy	206,5-207,5
29	4-(3-Phenylureido)-phenoxy	241 -242

Tabelle I - Fortsetzung

Verbin- dung	X	Festpunkt, °C
30	2,4,6-Trichlorphenoxy	118 -119
31	Pentachlorphenoxy	171,5-173
32	1-Naphthoxy	124 -125,5
33	3-Bromphenoxy	95 - 96
34	2-Bromphenoxy	107 -109
35	4-Hydroxyphenoxy	160 -161,5
36	4-Methylaminocarbonyloxyphenoxy	150,5-152
37	4-Phenylaminocarbonyloxyphenoxy	190 -198
38	4-Phenylmethoxycarbonyloxyphenoxy	121 -122
39	4-Methylthiophenoxy	169 -170
40	4-Methylsulfinylphenoxy	136 -139
41	4-Methylsulfonylphenoxy	208 -209
42	3-N-Acetylaminophenoxy	169,5-171,5
43	2-Acetylaminophenoxy	168,5-170,5
44	3-Trifluormethylphenoxy	81,5- 83,5
45	2-Carboxymethylphenoxy	156 -157
46	4-Cyanmethylphenoxy	153,5-155
47	4-Acetylphenoxy	169 -171
48	3-Acetylphenoxy	108 -110
49	2-Acetylphenoxy	122 -123
50	4-Carboxyphenoxy	265 (Zers.)
51	2-Chlor-5-methoxyphenoxy	100,5-102,5
52	3-Chlor-5-methoxyphenoxy	108,5-110,5
53	2-Chlor-4-nitrophenoxy	185 -187
54	4-Chlor-3-methylphenoxy	158,5-159,5
55	4-Chlor-2-methylphenoxy	161 -162,5
56	2-Chlor-5-methylphenoxy	104 -105,5
57	2-Brom-4-methylphenoxy	127 -129
58	2-Chlor-4,5-dimethylphenoxy	135 -136,5
59	4-Chlor-3,5-dimethylphenoxy	157 -158,5
60	4-Brom-3,5-dimethylphenoxy	160,5-162,5
61	4-Acetyl-3,5-dimethoxyphenoxy	220 -221,5
62	2-Phenylphenoxy	109 -110,5

Tabelle I - Fortsetzung

<u>Verbin- dung</u>	<u>X</u>	<u>Festpunkt, °C</u>
63	2-Cyclohexylphenoxy	117 -118
64	4-Brommethylphenoxy	140 -142,5
65	4-Hydroxymethylphenoxy	151 -152,5
66	4-Hydroxyäthylphenoxy	144,5-145,5
67	4-Methylaminocarbonyloxy- methylphenoxy	103 -104,5
68	4-Phenylaminocarbonyloxy- methylphenoxy	120,5-121,5
69	4-(2-Carboxyäthenyl)-phenoxy	> 280
70	4-(2-Äthoxycarbonyläthenyl)- phenoxy	126 -127,5
71	α -Cyan-3-phenoxybenzyl	146,5-147,5
72	4-Äthylaminocarbonyloxyphenoxy	145,5-146,5
73	4-Butylaminocarbonyloxyphenoxy	110,5-112
74	2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7- benzofuranyloxy	96 - 97
75	3,4-Methylendioxyphenoxy	142,5-143,5
76	4-(N,N-Diäthylamino)-methyl- 2,5-dimethylphenoxy	163 -164,5
77	Phenylseleno	102,5-103,5
78	1-Phenyl-2,2,2-tribromäthoxy	56 - 59

Tabelle III

Ver- bin- dung	Hemmung der Sporenkeimung bei 40 ppm Wirkstoff								Hemmung des Mycelwach- stums bei 20 ppm Wirkstoff							
	BC	PO	VI	AS	CC	PI	EP	UP	AS	FS	SF	PO	PU	RS	HO	CC
1	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X
2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O
5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	X
6	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O
7	O	X	X	C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X
9	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X
10	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
11	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
12	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
13	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
14	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
15	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
16	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X
17	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X
18	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
19	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
20	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
21	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
22	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
23	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
24	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
25	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
26	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X
27	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X
28	X	X	O	O	X	X	X	X	O	X	O	O	O	O	O	O
29	X	X	X	O	O	X	X	X	O	X	O	O	O	O	O	O
30	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
31	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
32	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
33	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
34	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
35	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
36	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
37	O	X	-	O	X	O	O	O	O	X	O	O	O	O	O	O
38	O	X	-	O	O	O	O	O	O	X	O	O	O	O	O	O
39	O	X	-	X	X	O	O	X	X	X	O	X	X	X	X	X
40	O	X	-	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X
41	O	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	X
42	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	O	O	O	X
43	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X
44	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	X
45	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	X

Tabelle II - Fortsetzung

Ver- bin- dung	Hemmung der Sporenkeimung bei 40 ppm Wirkstoff								Hemmung des Mycelwach- stums bei 20 ppm Wirk- stoff							
	BC	PO	VI	AS	CC	PI	EP	UP	AS	FS	SF	PO	PU	RS	HO	CC
46	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
47	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
48	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
49	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O
50	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X
51	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
52	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
53	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
54	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	O
55	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	X	X	O
56	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
57	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
58	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X
59	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X
60	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X
61	X	X	-	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X	O	X	O
62	O	X	X	O	O	X	X	X	X	O	X	X	O	O	X	X
63	X	X	X	O	X	X	X	X	O	O	X	O	O	O	X	O
64	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	O
65	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	X
66	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
67	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X
68	O	X	X	O	X	X	O	X	X	X	O	X	X	X	X	X
69	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	X	O	O	X	X
70	O	X	X	O	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O
71	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	X	O	O	X	O	O
72	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	O	X	O	X
73	O	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O
74	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O
75	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
76	O	X	O	X	X	O	O	X	O	O	O	O	O	O	O	O
77	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	X	O	X	X
78	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X	O	O	O	X	O

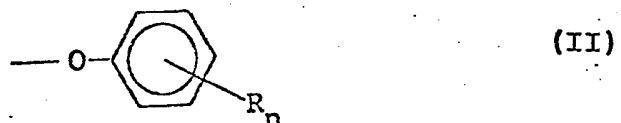
X : $\geq 40\%$ Hemmung; O : $< 40\%$ Hemmung

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 3-Chlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4-onen der allgemeinen Formel I

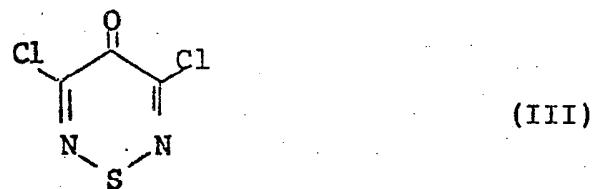


in der X eine Naphthoxy-, 3-Phenoxybenzyl-oxy- oder α -Cyan-3-phenoxybenzyloxygruppe, eine 2,3-Dihydro-benzofuranyloxygruppe, die gegebenenfalls an der 2- oder 3-Stellung des Furanylrings durch 1 oder 2 Niederalkylreste substituiert ist, eine Phenylselenogruppe, in der gegebenenfalls der Phenylring durch 1 bis 3 Halogenatome und/oder Niederalkylreste substituiert ist, eine Methylendioxyphenoxygruppe, die gegebenenfalls an der Methengruppe durch 1 oder 2 Alkylreste substituiert ist, oder eine substituierte Phenoxygruppe der allgemeinen Formel II



darstellt, in der die Substituenten R gleich oder verschieden sind und jeweils ein Halogenatom, eine Hydroxy-, Nitro-, Cyan-, Amino-, Carboxyl- oder Phenylgruppe oder einen Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederacyl-, Niederacylamino-, Niederalkoxycarbonyl-, Carboxyniederalkyl-, Niederalkylureido-, Phenylureido-, Trihalogenmethyl-, Cyanniederalkyl-, Phenylniederalkyl-, Phenylniederalkoxycarbonyloxy-, Niederalkylaminocarbonyloxy-, Phenylaminocarbonyloxy-, Niederalkylthio-, Niederalkylsulfinyl-, Niederalkylsulfonyl-, Halogenniederalkyl-, Hydroxyniederalkyl-, Carboxyäthinyll-, Niederalkoxycarbonyläthenyl-, Niederalkylamino-(C₁₋₂)-alkyl-,

Niederalkylaminocarbonyloxy- (C_{1-2})-alkyl- oder Phenylamino- carbonyloxy- (C_{1-2})-alkylrest oder einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei n einen Wert von 1 bis 3 hat, jedoch in dem Fall, in dem die Reste R jeweils Halogenatome darstellen, n einen Wert von 1 bis 5 hat, gekenn- zeichnet dadurch, daß man 3,5-Dichlor-4H-1,2,6-thiadiazin-4- on der Formel III



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



umgesetzt, in der M ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall dar- stellt und X die vorstehende Bedeutung hat.