



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 365 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 271/113 C 07 D 285/14
C 07 D 407/04 A 01 N 43/82
C 07 D 403/04 A 01 N 43/653
C 07 D 249/12

DEUTSCHES PATENTAMT

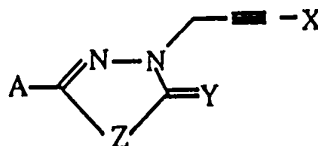
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 341 923 5	(22)	21.08.90	(44)	31.10.91
(31)	370373	(32)	22.06.89	(33)	US
	530770		29.05.90		

(71) siehe (73)
 (72) Hsu, Chi-Tung A., US
 (73) ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, US
 (74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Propargylverbindungen, ihre Anwendung und Verfahren zu ihrer Herstellung

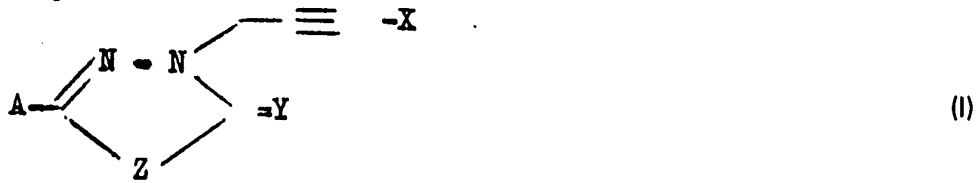
(55) Propargylverbindungen; Verwendung; Verfahren; Herstellung; mikrobizides Mittel; Herbizid
 (57) Die Erfindung betrifft Propargylverbindungen, ihre Anwendung und Verfahren zu ihrer Herstellung. Verbindungen der Formel (I), in der Y und Z unabhängig voneinander O, S oder N-R sind; X H, Br oder I ist; A und R unabhängig voneinander entweder unverzweigtes oder verzweigtes C₁₋₁₈-Alkyl; C₃₋₈-Cycloalkyl; C₃₋₈-Alkenyl; C₃₋₈-Alkyl mit Ausnahme von Propargyl; C₇₋₁₂-Aralkyl; C₆₋₁₂-Aryl, wahlfrei substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome, C₁₋₄-Alkyl oder Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Nitro, Cyan, Carboxyl (C₁₋₄) alkoxy-carbonyl, C₁₋₄-Alkylthio, -S(O)_nR², wobei n 1 oder 2 und R² C₁₋₄-Alkyl ist; ein 2-Thienyl-, 3-Thienyl-, 2-Furyl-, 3-Furyl-, 2-Pyridyl-, 3-Pyridyl- oder 4-Pyridylteil, jeweils wahlfrei durch Halogen oder Nitro substituiert; oder H sind unter der Bedingung, daß R nur dann H ist, wenn X I oder Br ist, werden als brauchbare mikrobizide Mittel und Herbizide beschrieben. Formel (I)



(I)

Patentansprüche:

1. Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, daß

Y und Z unabhängig voneinander O, S oder N-R sind;

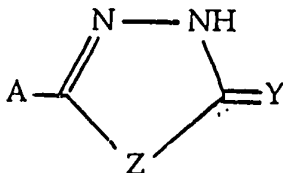
X H, Br oder I ist;

A und R unabhängig voneinander entweder unverzweigtes oder verzweigtes C₁₋₁₈-Alkyl; C₃₋₈-Cycloalkyl; C₃₋₆-Alkenyl; C₃₋₆-Alkynyl mit Ausnahme von Propargyl; C₇₋₁₂-Aralkyl; C₆₋₁₂-Aryl, wahlfrei substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome, C₁₋₄-Alkyl oder Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Nitro, Cyano, Carboxyl (C₁₋₄) alkoxy-carbonyl, C₁₋₄-Alkylthio, -S(O)_nR², wobei n 1 oder 2 und R² C₁₋₄-Alkyl ist; ein 2-Thienyl-, 3-Thienyl-, 2-Furyl-, 3-Furyl-, 2-Pyridyl-, 3-Pyridyl- oder 4-Pyridylteil, jeweils wahlfrei durch Halogen oder Nitro substituiert, oder H sind unter der Bedingung, daß R nur dann H ist, wenn X I oder Br ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß A oder R unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, 4-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 2-Thienyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Chlor-4-nitrophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4,5-Trichlorphenylmethyl, n-Butyl, tert-Butyl, Allyl phenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Fluorphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Pyridyl, 3-Bromphenyl, 3-Ethoxyphenyl, n-Propyl, 2-Chlorphenyl, 2-Propinyl, 3-Iod-2-propinyl, Cyclohexyl, 2-Furyl, 3,5-Dimethoxyphenyl, 2,5-Dimethoxyphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, n-Heptyl oder Methyl-n-butyl sind.
3. Verbindung nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß X I oder Br, vorzugsweise I ist.
4. Verbindung nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß Y O ist.
5. Verbindung nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z N-R ist.
6. Verbindung nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z O oder S ist.
7. Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Verbindung nach Anspruch 1 bis 6 und einen agronomisch annehmbaren Trägerstoff, ein kosmetisches Mittel, ein Schneidöl, eine Seife, ein Detergens oder einen Filmbildner enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



in der A, Z und Y den Definitionen in den Ansprüchen 1 bis 6 entsprechen, **gekennzeichnet durch** die Umsetzung einer Verbindung der Formel



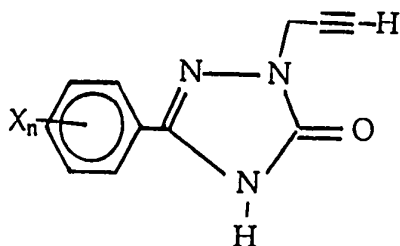
mit einer Verbindung der Formel HC≡CCH₂L, in der L eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Br bedeutet, in Gegenwart einer Base, bei der es sich vorzugsweise um Kaliumcarbonat handelt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



Die US-PS 4520023 (Schmitt) beschreibt 3-(3-Iodpropargyl)-benzo-1,2,3-triazolin-4-one und ihre Verwendung als mikrobizide Agenzien.

Die JP-A-60/218379 (Nippon Noyaka KK) beschreibt Verbindungen der Formel

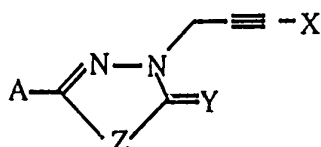


Die Addition einer weiteren unsubstituierten Propargylgruppe in 4-Stellung liefert eine Verbindung, die als Herbizid wirksam ist. Beide Verbindungen werden durch Umsetzung eines 2-Propinylhalogenids mit einem 1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat hergestellt. Es gibt keinen Hinweis darauf, daß irgendwelche anderen, verwandten Verbindungen wirksam sein könnten.

Nach dem bekannten Stand der Technik ließ sich nicht vermuten, daß Verbindungen mit der erfindungsgemäßen Formel bei der Bekämpfung von Mikroorganismen von Nutzen sein könnten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Ein Gegenstand der Erfindung besteht darin, neue Verbindungen zur Bekämpfung von Mikroorganismen verfügbar zu machen. So macht die Erfindung unter einem Aspekt eine Verbindung der Formel



(I)

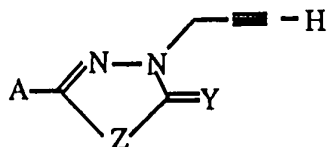
verfügbar, in der

Y und Z unabhängig voneinander O, S oder N-R sind;

X H, I oder Br ist;

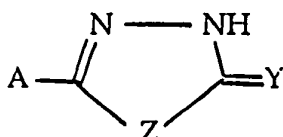
A und R unabhängig voneinander entweder unverzweigtes oder verzweigtes C₁₋₁₈-Alkyl; C₃₋₆-Cycloalkyl; C₃₋₆-Alkenyl; C₃₋₆-Alkynyl mit Ausnahme von Propargyl; C₇₋₁₂-Aralkyl; C₆₋₁₂-Aryl, wahlfrei substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome, C₁₋₄-Alkyl oder Halogenalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Nitro, Cyan, Carboxyl (C₁₋₄) alkoxycarbonyl, C₁₋₄-Alkylthio, -S(O)_nR², wobei n 1 oder 2 und R² C₁₋₄-Alkyl ist; ein 2-Thienyl-, 3-Thienyl-, 2-Furyl-, 3-Furyl-, 2-Pyridyl-, 3-Pyridyl- oder 4-Pyridylteil, jeweils wahlfrei durch Halogen oder Nitro substituiert; oder H sind unter der Bedingung, daß R nur dann H ist, wenn X I oder Br ist.

Unter einem anderen Aspekt macht die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

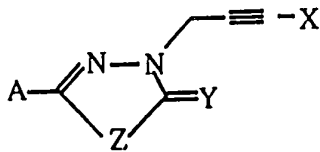


(IV)

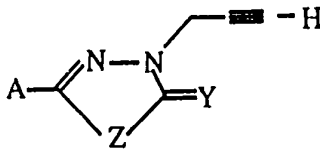
verfügbar, in der A, Z und Y den Definitionen in den vorhergehenden Ansprüchen entsprechen, wobei das Verfahren in der Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel HC≡CCH₂L, in der L eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Br bedeutet, in Gegenwart einer Base besteht, bei der es sich vorzugsweise um Kaliumcarbonat handelt; die Erfindung macht auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I)



die vorstehend definiert wurde, verfügbar, in der X I oder Br bedeutet, wobei das Verfahren in der Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einem Iodierungs- oder Bromierungsmittel, vorzugsweise N-Iodsuccinimid oder N-Bromsuccinimid, besteht. Einen weiteren Aspekt der Erfindung bildet die Verwendung einer vorstehend definierten Verbindung als mikrobizides Mittel oder Herbizid. Unter einem anderen Aspekt macht die Erfindung ein Verfahren zur Inhibierung oder Verhinderung des Wachstums von Bakterien, Pilzen, Algen oder Pflanzen an einer Stelle, die für deren Wachstum anfällig oder zugänglich ist, verfügbar, das in der Anwendung einer vorstehend definierten Verbindung in bezug auf die Stelle in einer solchen Menge besteht, die diesem Wachstum entgegenzuwirken vermag.

Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen in Form ihrer Salze verwendet werden können, und somit gehören diese Salze zum Anwendungsbereich der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Propargylverbindungen können als mikrobizide Mittel oder Herbizide von Nutzen sein. Insbesondere können die Verbindungen, in denen X Br oder I ist (die Halogenpropargylverbindungen), als mikrobizide Mittel oder Herbizide verwendet werden; die Verbindungen, in denen X H ist, können als Herbizide verwendbar sein und lassen sich als Zwischenprodukte bei der Herstellung der Halogenpropargylverbindungen verwenden.

In bezug auf die herbizid wirksamen Verbindungen ist Z vorzugsweise N-R, wobei R ein niederes Alkyl wie Me oder Et ist, und A ist ein wahlfrei substituierter Phenylrest. Allgemein werden auch 5-on-Verbindungen (Y ist O) bevorzugt.

Wegen der mikrobiziden Wirksamkeit werden die Iodpropargylverbindungen, d.h. diejenigen, in denen X I ist, bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt werden die 5-on-Verbindungen, d.h. diejenigen, in denen Y O ist.

Mittel, die eine Verbindung der Formel I und entweder einen agronomisch annehmbaren Trägerstoff, ein kosmetisches Mittel, ein Schneidöl, eine Seife oder ein Detergens, einen Filmbildner oder dgl. enthalten, haben einen weiten Anwendungsbereich beim Schutz gegen und bei der Bekämpfung von Mikroorganismen aus einer Vielzahl von Klassen, zu denen Pilze, Bakterien, Algen, Viren und Hefepilze gehören, sowie bei der Bekämpfung von Pflanzen. Die bevorzugten Nutzenanwendungen der mikrobiziden Mittel liegen beim Schutz von Holz, Anstrichfarben, Klebstoffen, Leim, Papier, Textilien, Leder, Platten, Pappe, Schmierstoffen, Kosmetika, Lebensmitteln, Dichtungsmassen, Speisewasser und Betriebskühlwasser gegen Mikroorganismen.

Die Mittel können auch einen Stabilisator für die Propargylverbindung enthalten.

Mittel, die die erfindungsgemäßen Verbindungen zur mikrobiziden oder herbiziden Anwendung enthalten, können 0,0001 bis 99,9999 %, vorzugsweise 0,0005 bis 95 % der Verbindung enthalten.

Nachstehend sind verschiedene Industriezweige und Anwendungen der Verbindungen und Mittel mit mikrobizider Wirksamkeit aufgeführt:

Industrie	Anwendung
Klebstoffe, Dichtungsmittel	Klebstoffe
	Dichtungsmassen
	Dichtungsmittel
Landwirtschaft/ Nahrungskette	Haltbarmachung von Formulierungshilfsstoffen
	Wirkstoff für landwirtschaftliche Zwecke
	chemisches Konservierungsmittel für landwirtschaftliche Zwecke
	Haltbarmachung von landwirtschaftlichen Zubereitungen
	Futtermittelkonservierung
	Molkereichemikalien
	Haltbarmachung von Düngemitteln
	Lebensmittelkonservierung
	Chemikalien für die Lebensmittelverarbeitung
Haltbarmachung von Getreide	
Schutz der Erzeugnisse nach der Ernte	

Industrie	Anwendung Zuckerherstellung
	Tabak
Baustoffe	Asphalt/Beton Zementmodifikationsmittel Baustoffe Dachmastix synthetischer Stuckgips Wandmastix Fugenkitt
Kosmetika und Toiletten- artikel	Kosmetika Rohstoffe für Kosmetika und Toilettenartikel
Desinfektionsmittel, Antiseptika	Antiseptikum Desinfektionsmittel
Emulsionen, Dispersionen	wäßrige Dispersionen dispergierte Pigmente Latex photographische Emulsionen Pigmentpasten Polymerlatizes
Formulierte Haushalts- artikel	Weichspüler Polituren (Bohner)wachs Geschirrspülmittel Rohstoffe flüssige Waschmittel Handseifen
Industrielle Verarbeitung, Verschiedenes	galvanisches Auftragen – Überzüge, Bäder, Spülflüssigkeiten galvanisches Auftragen – Vorbehandlung, Nachspülungen Haltbarmachung von Industrie Flüssigkeiten Pasteurisierungsbäder Haltbarmachung von Verarbeitungshilfsmitteln
Industrielle Wasserbe- handlung	Luftwäscher Kühltürme Kühlwasser Wasserkühlung Haltbarmachung/Behandlung von hölzernen Kühlturmeinbauten Konservendosenerhitzer Brauereipasteurisation geschlossene Kühlwassersysteme
Wäscherei	Haushaltswäschereiprodukte gewaschene Artikel Wäschereiwaschwasser Entkeimungsmittel – Wäscherei
Leder, Lederwaren	Leder und Häute (Felle) Erzeugnisse aus Leder und Häuten (Fellen)
Schmierstoffe, Hydraulikhilfsstoffe	Motorenöle und -flüssigkeiten Schmierstoffe für Förderer Schmierfette Hydraulikflüssigkeiten Schmierstoffe
Medizinische Ausrüstung	diagnostische Enzyme Diagnose-Sätze medizinische Ausrüstung
Metallbearbeitung und ähnliche Anwendungen Geruchsabschwächung (Wirkstoff)	Schneidflüssigkeiten Reinigen der Metalle Metallbearbeitungsflüssigkeiten Klimatisierung Tierstreu Katzenstreu chemische Toilettenpräparate Desodorierungsmittel Befeuchter Industriedesodoranzien sanitäre Zubereitungen Toilettenbecken

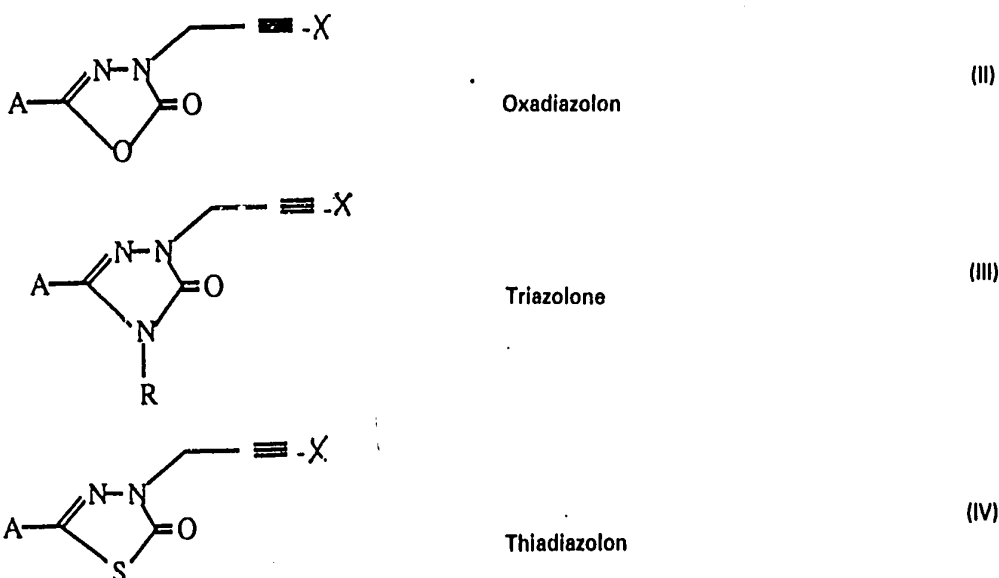
Industrie	Anwendung
Anstrichfarben und Farbanstriche	Emulsionen Anstrichfarben
Papier und Zellstoff, Papier- und Zellstofferzeugnisse	Schallschluckstoffe aus Papier und Zellstoff Verpackungsmaterial aus Papier und Zellstoff Papier Papiererzeugnisse Papierbehandlung Seifenverpackung Zellstoff Zellstofferzeugnisse
Papierfabrik	Schleimverhütungsmittel Papier- und Stoffbrei
Erdölverarbeitung, Kraftstoffe	Flugkraftstoffe (Flugturbinenkraftstoff, Flugbenzin) Rohöle Brenner-, Diesel- und Turbinenheizöle Kohlenbrei Dieselkraftstoffadditives Dieselkraftstoffe Kraftstoffe Benzin Heizöle Kohlenwasserstoffe Kerosin Flüssiggas (LPG) petrochemische Rohstoffe Erdölprodukte, Lagerung, Transport und Herstellung Recycling-Erdölprodukte Rückstandsheizöle Turbinenöle
Photochemikalien und photographischer Prozeß	Bearbeitung von Photomaterial – Waschwasser, Wässerung photomechanischer Druck Photochemikalien (Entwickler, Stabilisatoren usw.)
Drucken	Wischwasser Druckfarbenbestandteile (Pigmente, Harze, Lösungsmittel usw.) Druckfarben
Entkeimungsmittel (aktive)	Entkeimungsmittel Entkeimungsmittel – Molkerei Entkeimungsmittel – zahnärztlich Entkeimungsmittel – Gärung Entkeimungsmittel – Lebensmittelherstellung Entkeimungsmittel – Lebensmittelverarbeitung Entkeimungsmittel – medizinisch Entkeimungsmittel – Fettschmelze Entkeimungsmittel – veterinärmedizinisch
Seifen, Detergenzien, Reiniger	Reiniger Detergenzien Haushaltsreiniger Industriereiniger flüssige Seifen Öl- und Fettentferner Seifenpulver Rohstoffe für Reinigungsmittel Seifen oberflächenaktive Stoffe
Textilien, Textilerzeugnisse	Faserfließstoffe Sackleinen Markisenstoff Erzeugnisse aus Markisenstoff Teppichrückseitenbeschichtung Teppiche Kleidung beschichtete Stoffe Gardinen Vorhangstoffe technische Textilien Fasern Geotextilien

Industrie	Anwendung aus Textilien hergestellte Erzeugnisse gewirkte Artikel Netz nichtgewebte Stoffe Strang Decken textile Accessoires Textilerzeugnisse Textilien Möbelbezugsstoffe gewebte Stoffe Garn
Textilverarbeitung	Farbstofffixiermittel Farbstoffe Schmiermittel Modifikationsmittel Schichten Textilverarbeitungsflüssigkeiten
Therapie (aktiv oder konservativ)	Tiergesundheit/Veterinärmedizin Wasserbehandlung Zahnmedizin menschliche Gesundheit
Wasserreinigung	Pharmazie/Therapie Aktivkohleschichten Deionisationsharze Filter Membranen Umkehrosmosemembranen Ultrafilter Wasserreinigung Wasserreinigungsrohre, Schläuche
Holzverwendung	Lasuren (Holzbeizen) Holz Holzprodukte
Verschiedenes	Alkohole Schüttung unter Einschluß von Wasser und Gelen Keramik Haftschalenkästchen – Spülung elektronische Schaltung Elektronik – Chemikalien Enzyme – Lebensmittelherstellung Enzyme Enzyme – technisch Gelschichten Antifoulingfarben Mehлтаumittel Holz Plaste Wäscherei Bergbau NK-Latex Ölfeld-Einpreßwasser einschließlich Rückgewinnung von Einpreßflüssigkeit, Bohrspülungen usw. Rohre Plaste Polymersysteme Polymere und Harze (synthetisch und natürlich) Haltbarmachung von Reagenzien Gummi Gummiwaren Hautentferner feste Schutzschichten/Sichtschichten Beizen Swimmingpools Abfallbehandlung Wasserbetten

- 20 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 21 1-(3-Iodpropargyl)-3-phenyl-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 22 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-nitrophenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 23 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-methoxyphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 24 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-thienyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 25 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-methylphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 26 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-methylphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 27 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-fluorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 28 1-(3-Iodpropargyl)-3-(1-naphthyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 29 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-naphthyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 30 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-bromphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 31 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-fluorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 32 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 33 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-pyridyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 34 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-methoxyphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 35 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-nitrophenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 36 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 37 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-bromphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 38 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-methoxyphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 39 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-ethoxyphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 40 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-methylphenyl)-4-n-butyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 41 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-methylphenyl)-4-isopropyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 42 1-(3-Iodpropargyl)-3-n-propyl-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 43 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 44 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 45 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolin-5-on
- 46 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolin-5-on
- 47 1-(3-Iodpropargyl)-3-methyl-4-phenyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 48 1-(3-Iodpropargyl)-3-methyl-4-(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolin-5-on
- 49 1-(3-Iodpropargyl)-4-(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolin-5-on
- 50 1-(3-Iodpropargyl)-4-phenyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 51 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-bromphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 52 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 53 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-fluorphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 54 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-chlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 55 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-bromphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 56 1-(3-Iodpropargyl)-3-(3-fluorphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 57 1-(3-Iodpropargyl)-3-(2-fluorphenyl)-4-methyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 58 1-(3-Iodpropargyl)-3-tert-butyl-4-phenyl-1,2,4-triazolin-5-on
- 59 2-Phenyl-4-iodpropargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on

Tabelle 1 enthält die Strukturen und physikalischen Eigenschaften dieser und anderer typischer Verbindungen.

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften



Für Verbindung Nr. 1 bis 121 ist X = I, für Verbindung Nr. 122 bis 148 ist X = H.

Nr.	Formel	A	R	Schmelzpunkt	NMR Chemische Verschiebungen (ppm)
1.	II	4-Cl-Ph	-	151-152°C	
2.	II	2-Me-Ph	-	152-154°C	
3.	II	4-Me-Ph	-	174-175°C	
4.	II	3-Me-Ph	-	114-115°C	
5.	II	2-Cl-Ph	-	104-107°C	
6.	II	3-Cl-Ph	-	124-126°C	
7.	II	2-Thiophen	-	149-151°C	
8.	II	n-Propyl	-	42-46°C	4,60 (2 H, s, CH ₂), 2,55 (2 H, t, CH ₂), 1,74 (2 H, m CH ₂), 1,02 (3 H, t, CH ₃)
9.	II	4-NO ₂ -Ph	-	176-178°C	
10.	II	3-NO ₂ -Ph	-	99,5-102°C	
11.	II	2-NO ₂ -Ph	-	116-120°C	
12.	II	4-CF ₃ -Ph	-	144-147°C	
13.	II	2-MeO-Ph	-	115-117°C	
14.	II	4-MeO-Ph	-	171-173°C	
15.	II	3-MeO-Ph	-	128-130°C	
16.	II	4-Br-Ph	-	159-162°C	
17.	II	2-F-Ph	-	139-142°C	
18.	II	Furyl-2	-	140-142°C	
19.	III	4-Me-Ph	Et	141-145°C	
20.	III	4-Cl-Ph	Et	115-120°C	
21.	III	Ph	Et	144-148°C	
22.	III	4-NO ₂ -Ph	Et	184-187°C	
23.	III	4-OMe-Ph	Et	Öl	7,20 (4 H, arom. H), 4,75 (2 H, s, CH ₂), 3,84 (3 H, s, CH ₃), 3,75 (2 H, q, CH ₂), 1,28 (3 H, t, CH ₃)
24.	III	2-Thiophen	Et	134-136°C	
25.	III	3-Me-Ph	Et	Öl	7,34 (4 H, m, arom. H), 4,78 (2 H, s, CH ₂), 3,80 (2 H, q, CH ₂), 2,40 (3 H, s, CH ₃), 1,25 (3 H, t, CH ₃)
26.	III	2-Me-Ph	Et	Öl	7,35 (4 H, m, arom. H), 4,80 (2 H, s, CH ₂), 3,56 (2 H, q, CH ₂), 2,29 (3 H, s, CH ₃), 1,12 (3 H, t, CH ₃)
27.	III	2-F-Ph	Et	104-107°C	
28.	III	1-Naphthyl	Et	148-152°C	
29.	III	2-Naphthyl	Et	63-70°C	
30.	III	4-Br-Ph	Et	125-126°C	
31.	III	2-F-Ph	Et	121-124°C	
32.	III	4-F-Ph	Et	108-111°C	
33.	III	3-Pyridyl	Et	129-131°C	
34.	III	2-OMe-Ph	Et	127-130°C	
35.	III	3-NO ₂ -Ph	Et	153-158°C	
36.	III	3-Cl-Ph	Et	-	7,60 (4 H, m, arom. H), 4,81 (2 H, s, CH ₂), 3,85 (2 H, q, CH ₂), 1,32 (3 H, t, CH ₃)
37.	III	3-Br-Ph	Et	-	7,80 to 7,40 (4 H, m, arom. H), 4,80 (2 H, s, CH ₂), 3,84 (2 H, q, CH ₂), 1,30 (3 H, t, CH ₃)
38.	III	3-OMe-Ph	Et	-	7,50 to 7,00 (4 H, m, arom. H), 4,80 (2 H, s, CH ₂), 3,85 (4 H, m, CH ₃ & CH ₂), 1,30 (3 H, t, CH ₃)

Nr.	Formel	A	R	Schmelzpunkt	NMR Chemische Verschiebungen (ppm)
39.	III	3-OEt-Ph	Et	-	7,50 to 7,00 (4 H, m, arom. H), 4,80 (2 H, s, CH ₂), 4,10 (2 H, q, CH ₂), 3,84 (2 H, q, CH ₂), 1,46 (3 H, t, CH ₃), 1,26 (3 H, t, CH ₃)
40.	III	4-Me-Ph	n-Bu	-	7,40 (4 H, q, arom. H), 4,78 (2 H, s, CH ₂), 3,80 (2 H, t, CH ₂), 2,44 (3 H, s, CH ₃), 1,62 (2 H, m, CH ₂), 1,30 (2 H, m, CH ₂), 0,85 (3 H, t, CH ₃)
41.	III	4-Me-Ph	i-pro	-	7,38 (4 h, q, arom. H), 4,75 (2 H, s, CH ₂), 4,28 (1 H, m, CH), 2,45 (3 H, s, CH ₃), 1,55 (6 H, d, 2-CH ₃) 1,55 (6 H, d, 2-CH ₃)
42.	III	n-Prop	Et	89-93°C	
43.	III	4-Cl-Ph	Ph	193-195°C	
44.	III	2-Cl-Ph	Et	86-89°C	
45.	III	4-Cl-Ph	4-Cl-Ph	171-177°C	
46.	III	4-Cl-Ph	4-Me-Ph	179-183°C	
47.	III	Me	Ph	179-182°C	
48.	III	Me	4-Cl-Ph	129-131°C	
49.	III	H	4-Cl-Ph	147-149°C	
50.	III	H	Ph	192-193°C	
51.	III	4-Br-Ph	Me	145-150°C	
52.	III	4-Cl-Ph	Me	148-152°C	
53.	III	4-F-Ph	Me	122-125°C	
54.	III	3-Cl-Ph	Me	78-82°C	
55.	III	3-Br-Ph	Me	89-94°C	
56.	III	3-F-Ph	Me	124-129°C	
57.	III	2-F-Ph	Me	121-126°C	
58.	III	t-Butyl	Ph	170-174°C	
59.	IV	Ph	-	117-119°C	
60.	II	1-Naphthyl	-	167-169°C	
61.	II	Me	-	90-96°C	
62.	II	n-C ₁₇ H ₃₅	-	41-46°C	
63.	II	n-C ₄ H ₉	-	Öl	4,60 (2 H, s, CH ₂), 2,60 (2 H, t, CH ₂), 1,70 (2 H, m, CH ₂), 1,42 (2 H, m, CH ₂), 0,95 (3 H, t, CH ₃)
64.	II	t-C ₄ H ₉	-	90-93°C	
65.	II	3-Br-Ph	-	127-129°C	
66.	II	4-F-Ph	-	127-129°C	
67.	II	3-F-Ph	-	127-129°C	
68.	II	Ph	-	137-139°C	
69.	II	2-EtO-Ph	-	138-142°C	
70.	II	3-EtO-Ph	-	129-132°C	
71.	II	2-Cl, 4-NO ₂ -Ph	-	161-166°C	
72.	II	4-Ph-Ph	-	183-186°C	
73.	II	3,5-(OMe) ₂ -Ph	-	161-165°C	
74.	II	2,5-(OMe) ₂ -Ph	-	144-147°C	
75.	II	3,4,5-(OMe) ₃ -Ph	-	135-137°C	
76.	II	2,5-C ₁₂ -Ph	-	121-123°C	
77.	II	n-Heptyl	-	Öl	4,62 (2 H, s, CH ₂), 2,58 (2 H, t, CH ₂), 1,70 (2 H, m, CH ₂), 1,32 (12 H, m, 4 CH ₂), 0,90 (3 H, t, CH ₃)

Nr.	Formel	A	R	Schmelzpunkt	NMR Chemische Verschiebungen (ppm)
78.	III	t-Bu	3-F-Ph	151–160°C	
79.	III	t-Bu	Me	Öl	4,72 (2 H, s, CH ₂), 3,42 (3 H, s, CH ₃), 1,40 (9 H, s, 3 CH ₃)
80.	III	t-Bu	Et	Öl	4,70 (2 H, s, CH ₂), 3,88 (2 H, q, CH ₂), 1,38 (12 H, m, 4 CH ₃)
81.	III	Me	Et	Öl	4,68 (2 H, s, CH ₂), 3,72 (2 H, q, CH ₂), 2,26 (3 H, s, CH ₃), 1,30 (3 H, t, CH ₃)
82.	III	n-Bu	Et	Öl	4,82 (2 H, s, CH ₂), 3,70 (2 H, q, CH ₂), 2,40 (2 H, t, CH ₂), 1,68 (2 H, m, CH ₂), 1,38 (5 H, m), 0,98 (3 H, t, CH ₃)
83.	III	t-Bu	3-MeO-Ph	168–170°C	
84.	III	n-Pr	4-Cl-Ph	50–58°C	
85.	III	n-Pr	Ph	106–112°C	
86.	III	t-Bu	4-Cl-Ph	168–171°C	
87.	III	Me	4-Me-Ph	166–170°C	
88.	III	Me	4-MeO-Ph	200–203°C	
89.	III	n-Pr	4-MeO-Ph	Öl	7,22 (4 H, q, arom. H), 4,76 (2 H, s, CH ₂), 3,85 (3 H, s, CH ₃), 2,40 (2 H, t, CH ₂), 1,58 (2 H, m, CH ₂), 0,90 (3 H, t, CH ₃)
90.	III	n-Pr	3-MeO-Ph	109–112°C	
91.	III	n-Pr	2-MeO-Ph	Öl	7,55–7,02 (4 H, m, arom. H), 4,78 (2 H, s, CH ₂), 3,86 (3 H, s, CH ₃), 2,32 (2 H, q, CH ₂), 1,60 (2 H, m, CH ₂), 0,90 (3 H, t, CH ₃)
92.	III	Me	n-Hexyl	Öl	4,70 (2 H, s, CH ₂), 3,60 (2 H, t, CH ₂), 2,26 (3 H, s, CH ₃), 1,64 (2 H, m, CH ₂), 1,34 (6 H, m, 3 CH ₂), 0,91 (3 H, t, CH ₃)
93.	III	Me	Benzyl	170–172°C	
94.	III	Me	Cyclohexyl	103–106°C	
95.	III	H	3-Cl-Ph	112–115°C	
96.	III	H	3-Me-Ph	153–156°C	
97.	III	H	2-Me-Ph	132–134°C	
98.	III	H	2-Cl-Ph	139–140°C	
99.	III	H	4-Me-Ph	165–170°C	
100.	III	H	n-Bu	66–70°C	
101.	III	H	Et	Öl	7,42 (1 H, s) 4,64 (2 H, s, CH ₂), 3,70 (2 H, q, CH ₂), 1,34 (3 H, t, CH ₃)
102.	III	H	4-F-Ph	124–127°C	
103.	III	H	4-MeO-Ph	117–120°C	
104.	III	H	4-NO ₂ -Ph	165–166°C	
105.	III	H	4-Br-Ph	175–177°C	
106.	III	H	2,4-Cl ₂ Ph	148–151°C	
107.	III	H	3,4-Cl ₂ -Ph	160–161°C	
108.	III	H	3,5-Cl ₂ -Ph	101–105°C	
109.	III	H	3-F-Ph	172–175°C	
110.	III	H	3-3r-Ph	105–110°C	

Nr.	Formel	A	R	Schmelzpunkt	NMR Chemische Verschiebungen (ppm)
111.	III	H	2-F-Ph	115–120°C	
112.	III	H	Cyclohexyl	118–122°C	
113.	III	H	Benzyl	119–124°C	
114.	III	H	n-Hexyl	Öl	7,45 (1 H, s, olefin. H), 4,74 (2 H, s, CH ₂), 3,64 (2 H, t, CH ₂), 1,72 (2 H, m, CH ₂), 1,35 (6 H, m, 3 CH ₂), 0,90 (3 H, t, CH ₃)
115.	III	H	2,6-Cl ₂ -Ph	115–120°C	
116.	III	H	3,5-Me ₂ -Ph	80–85°C	
117.	III	H	2,4-Me ₂ -Ph	119–124°C	
118.	III	H	4-Et-Ph	129–132°C	
119.	III	H	3-Et-Ph	82–87°C	
120.	III	H	n-Octyl	Öl	7,44 (1 H, s, olefin. H), 4,72 (2 H, s, CH ₂), 3,62 (2 H, t, CH ₂), 1,72 (2 H, m, CH ₂), 1,30 (10 H, m, 5 CH ₂), 0,90 (3 H, t, CH ₃)
121.	III	H	n-Dodecyl	50–52°C	
(Für alle nachstehenden Verbindungen ist X = H)					
122.	III	Ph	Et	Öl	
123.	III	4-Me Ph	Et	98–100°C	
124.	III	2-Cl Ph	Et	80–85°C	
125.	III	4-MeOPh	Et	Öl	
126.	III	4-NO ₂ Ph	Et	150–154°C	
127.	III	2-Thienyl	Et	57–60°C	
128.	III	3-Me Ph	Et	78–80°C	
129.	III	2-Me Ph	Et	72–75°C	
130.	III	3-Cl Ph	Et	82–85°C	
131.	III	3-F Ph	Et	57–60°C	
132.	III	3-Br Ph	Et	91–93°C	
133.	III	4-Br Ph	Et	124–127°C	
134.	III	2-F Ph	Et	97–100°C	
135.	III	4-F Ph	Et	62–65°C	
136.	III	2-EtO Ph	Et	108–112°C	
137.	III	3-MeO Ph	Et	91–94°C	
138.	III	3-NO ₂ Ph	Et	103–109°C	
139.	III	2-MeO Ph	Et	100–105°C	
140.	III	3-EtO Ph	Et	89–91°C	
141.	III	2,5-diCl Ph	Et	93–99°C	
142.	III	4-Br Ph	Me	85–90°C	
143.	III	4-Cl Ph	Me	99–102°C	
144.	III	4-F Ph	Me	82–85°C	
145.	III	3-Cl Ph	Me	96–99°C	
146.	III	3-Br Ph	Me	99–101°C	
147.	III	3-F Ph	Me	78–80°C	
148.	III	2-F Ph	Me	85–89°C	

Beispiel 1**Herstellung von 2-(4-Chlorphenyl)-4-(3-Iodpropargyl)-1,3,4-oxadiazolin-5-on (Verbindung Nr. 1)**

Zu einer Suspension von 4-Chlorbenzhydrazid (8,53 g, 0,05 mol) in Methylenchlorid (100 ml) in einem mit Magnetrühranker, Stickstoffzuleitung, Tropftrichter und Austrittsöffnung, die mit verdünnter Basenlösung zum Auffangen des HCl-Gases verbunden war, versehenen Reaktionsgefäß wurde Chlorameisensäuretrichlormethylester (5,94 g, 0,03 mol) zugetropft. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, in ein Gemisch aus Wasser (500 ml) und Hexan (200 ml) eingegossen und 10 bis 20 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit Hexan gewaschen, wobei ein festes Produkt verblieb. Das Produkt wurde über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 5,5 g (60%) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-5-on als Feststoff: F. 225–227°C. Die Struktur wurde durch NMR- und IR-Spektren bestätigt. Dieses Produkt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zu der Suspension von 2-(4-Chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-5-on (2 g, 0,01 mol) in Aceton (50 ml) wurde Kaliumcarbonat (2 g, 0,015 mol) und danach Propargylbromid (1,6 g, 80%ig, in Toluol, 0,0106 mol) gegeben, wobei 3 h mit dem Magnetrührer unter Stickstoff gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Suspension wurde im Vakuum filtriert, und der Feststoff wurde mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde auf etwa 10 ml eingeeengt und in Wasser (200 ml) gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit Wasser und Hexan gewaschen. Ausbeute (nach Trocknen an der Luft): 0,85 g (36%) 2-(4-Chlorphenyl)-4-propargyl-1,3,4-oxadiazolin-5-on als Feststoff; F. 125–127°C. Die Struktur wurde durch NMR- und IR-Spektren bestätigt. Diese Verbindung wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zu der Suspension von 2-(4-Chlorphenyl)-4-propargyl-1,3,4-oxadiazolin-5-on (0,6 g, 0,00256 mol) in Aceton (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren mit dem Magnetrührer N-Iodsuccinimid (0,6 g, 0,00266 mol) und danach Silbernitrat (0,040 g, 0,00024 mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde durch ein offenes Filter filtriert, und der Feststoff wurde mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde in Wasser (300 ml) gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 0,8 g (92%) 2-(4-Chlorphenyl)-4-(3-Iodpropargyl)-1,3,4-oxadiazolin-5-on als Feststoff; F. 151–152°C. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit der Struktur der Zielverbindung überein.

Beispiel 2

1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on (Verbindung Nr. 20)

Zu einer Suspension von 4-Chlorbenzhydrazid (98,5 g, 0,05 mol) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren mit dem Magnetrührer langsam Ethylisocyanat (4,2 g, 0,05 mol) gegeben. Die Reaktion war schwach exotherm, und das Reaktionsgemisch verwandelte sich in eine dicke Paste. Es wurde noch 30 min gerührt, worauf der Feststoff durch Vakuumfiltration abgetrennt, mit einer geringen Menge Tetrahydrofuran gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 11,6 g (96,6%) 1-(4-Chlorbenzoyl)-4-ethyl-semicarbazid als farbloser Feststoff; F. 242–243°C. Dieses Semicarbazid (10 g, 0,0414 mol) wurde in 1 n Natriumhydroxidlösung (100 ml) gelöst und 16 h unter Rühren unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde in einem Eisbad auf etwa 10°C abgekühlt und mit konz. Chlorwasserstoffsäure auf pH 2 eingestellt. Der entstandene farblose Feststoff wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 8,65 g (93,5%) 3-(4-Chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on als farbloser Feststoff; F. 190–197°C. Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

Zu der Lösung von 3-(4-Chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on (2,23 g, 0,01 mol) in trockenem Aceton (40 ml) wurde bei Raumtemperatur Kaliumcarbonat (1,67 g, 0,012 mol) und danach Propargylbromid (1,8 g, 80%ig, in Toluol, 0,012 mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 6 h unter Rühren unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Lösungsmittel wurde bis zum Verbleiben eines Rückstands abgedampft. Das Produkt wurde durch Kristallisieren aus Hexan/Ether gereinigt. Ausbeute: 1,8 g (69,2%) 1-Propargyl-3-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on als farbloser Feststoff; F. 115–119°C. Die Struktur wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt.

Zu der Lösung von 1-Propargyl-3-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on (1,0 g, 3,82 mmol) in trockenem Aceton (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren mit dem Magnetrührer N-Iodsuccinimid (0,95 g, 4,2 mmol) und danach Silbernitrat (50 mg, 0,29 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert, und das Filtrat wurde in Wasser (2,0 ml) gegossen. Ein gelblicher Feststoff fiel langsam aus; er wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 1,12 g (76%) 1-(3-Iodpropargyl)-3-(4-chlorphenyl)-4-ethyl-1,2,4-triazolin-5-on als hellgelber Feststoff; F. 115–120°C. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit der Struktur der Zielverbindung überein.

Beispiel 3

Herstellung von 2-Phenyl-4-iodpropargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on (Verbindung 59)

A. Herstellung von Thiobenzhydrazid

Eine kalte Lösung von S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäure (12,25 g, 57,6 mmol) in 1 n NaOH (60 ml, 60 mmol NaOH) wurde bei etwa 5°C unter Rühren mit dem Magnetrührer langsam zu einer Lösung von Hydrazin-Monohydrat (8 g, 123,8 mmol) in 5 ml Wasser gegeben. Nach der Zugabe wurde die entstandene gelbe Suspension 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf 5°C abgekühlt und mit konz. HCl bis zum pH 6 angesäuert. Der gelbe Feststoff wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute (nach Trocknen an der Luft): 3,70 g; F. 66–68°C.

B. Herstellung von 2-Phenyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on

Zu einer Lösung von Thiobenzhydrazid (3,7 g, 24,34 mmol) in Methylchlorid (50 ml) in einem mit Magnetrührer, Stickstoffzuleitung und Austrittsöffnung, die mit einer Waschflasche mit verdünnter NaOH-Lösung verbunden war, versehenen Reaktionsgefäß wurde Chlorameisensäuretrichlormethylester (4 g, 20,2 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Methylchlorid (100 ml) verdünnt und mit Wasser (3 × 50 ml) und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trocknungsmittels wurde das Filtrat bis zum Verbleiben eines Rückstands eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Hexan verrieben, und das feste Produkt wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt. Ausbeute: 3,7 g als Pulver; F. 140–143°C.

C. Herstellung von 2-Phenyl-4-propargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on

Zu der Lösung von 2-Phenyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on (3 g, 16,85 mmol) in trockenem Aceton (30 ml) wurde unter Stickstoff und Rühren mit dem Magnetrührer bei Raumtemperatur Kaliumcarbonat (3 g, 22 mmol) und danach Propargylbromid (3 g, 80%ig, in Toluol, 20 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und der Feststoff wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Ether (200 ml) verdünnt und mit Wasser (2 × 50 ml) und Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trocknungsmittels wurde das Filtrat auf etwa 5 ml eingeeengt. Um das Produkt zu fällen, wurde Hexan zugefügt. Das Produkt wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und mit wenig Hexan gewaschen. Ausbeute: 2 g 2-Phenyl-4-propargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on als Pulver; F. 73–75°C.

D. Herstellung von 2-Phenyl-4-Iodpropargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on

Zu der Lösung von 2-Phenyl-4-propargyl-1,3,4-thiadiazolin-5-on (1,6g, 7,4mmol) in trockenem Aceton (25ml) wurde unter Stickstoff und Rühren mit dem Magnetrührer eine katalytische Menge Silbernitrat (0,1g, 0,58mmol) und danach N-Iodsuccinimid (1,85g, 8,15mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde im Vakuum durch ein Celite-Filter filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser (200ml) verdünnt und mit Ethylacetat (2x 100ml) extrahiert. Die organische Schicht wurde mit Wasser (2x 50ml) und Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde bis zur Bildung eines Rückstands eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Hexan verrieben, und das Produkt wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt. Ausbeute: 1,75g als halbkristalline Verbindung; F. 117–119°C. Das ¹H-NMR-Spektrum entsprach der Zielverbindung.

Beispiel 4**Mikrobizide Bewertungen der Verbindungen**

Die folgenden Bewertungen betreffen jene Verbindungen, bei denen X = I ist.

Der Wert der minimalen inhibierenden Konzentration (MIC) wird unter Anwendung eines zweifach angelegten Bouillonverdünnungstests gewonnen, der wie folgt durchgeführt wird: Eine Vorratslösung oder -dispersion der zu prüfenden Verbindung, typischerweise 1%ig, wird in Aceton/Methanol/Wasser (5:3:2) hergestellt. Ein Volumen der Vorratslösung wird in Kulturmedien gegeben, so daß sich eine anfängliche Ausgangstestkonzentration von 500 ppm, 250 ppm oder 125 ppm Verbindung ergibt.

Wenn der Test vorbereitet ist, enthält jedes Gefäß in der Verdünnungsreihe mit Ausnahme des ersten Gefäßes das gleiche Volumen Nährbouillon ohne die Verbindung. Das erste Gefäß enthält das doppelte Volumen der Nährbouillon mit der Ausgangskonzentration der zu prüfenden Verbindung. Eine Hälfte der Nährbouillon aus dem ersten Gefäß wird in das zweite Gefäß übertragen. Nach dem Mischen wird eine Hälfte des resultierenden Volumens aus dem zweiten Gefäß in das dritte Gefäß übertragen. Der gesamte Zyklus wird so lange wiederholt, bis folgende Konzentrationsreihe erhalten wird: 500, 250, 125, 63, 31, 16, 8 und 4 ppm bzw. 250, 125, 63, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25 und 0,12 (oder 100, 50, 25, 12,5, 6,2, 3,1, 1,6 und 0,8).

Jedes Gefäß wird dann mit einer Zellsuspension des entsprechenden Testorganismus beimpft. Bakterien werden in Nährbouillon, Pilze auf Schrägagar und Algen in Kühlurmedien kultiviert, wobei Zeit und Temperatur artspezifisch gewählt werden. Am Ende der Wachstumsperiode wird die Nährbouillon verwirbelt, um die Zellen zu dispergieren. Im Falle von Pilzen werden die Sporen geerntet, indem Wasser auf den Schrägagar pipettiert wird und die Sporen mit einer sterilen Schleife entfernt werden. Die Zell-/Sporensuspension wird standardisiert, indem die Inkubationszeit, die Temperatur und das Volumen des Verdünnungsmittels geregelt werden. Die Suspension wird danach zum Beimpfen der Gefäße verwendet, die Nährbouillon mit Verbindung enthalten. Die Gefäße werden anschließend bei der geeigneten Temperatur inkubiert. Nach dem Inkubieren werden die Gefäße geprüft, ob Wachstum eingetreten ist oder nicht. Die minimale inhibierende Konzentration (MIC) ist als die kleinste Konzentration der Verbindung definiert, die zur vollständigen Hemmung des Wachstums des Testorganismus führt.

Um die mikrobizide Wirksamkeit nachzuweisen, wurden folgende Organismen getestet:

Bakterien	<i>Pseudomonas fluorescens</i> (Ps. fl), gramnegativ
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Ps. ae), gramnegativ
	<i>Escherichia coli</i> (E. c), gramnegativ
	<i>Staphylococcus aureus</i> (S. a), grampositiv
Pilze	<i>Aspergillus niger</i> (A. n)
	<i>Aureobasidium pullulans</i> (A. p)
Algen	<i>Chlorella pyrodenosa</i> (siehe Tabelle 5)

Tabelle 2
Bewertung der bloziden Wirkung
Ergebnis der Prüfungen der minimalen inhibierenden Konzentration (MIC)

Verbin- dung Nr.	MIC (ppm)					
	Psfl	Psae	Ecol	Saur	Anig	Apul
1.	> 100	> 100	> 100	> 100	< 0,8	< 0,8
2.	> 100	> 100	> 100	> 100	< 0,8	< 0,8
3.	100	> 100	> 100	< 100	< 100	< 0,8
4.	100	> 100	> 100	> 100	2	< 0,8
5.	> 100	> 100	> 100	50	< 0,8	< 0,8
6.	> 100	> 100	> 100	13	< 0,8	< 0,8
7.	50	50	25	13	< 0,8	< 0,8
8.	50	100	25	25	< 0,8	< 0,8
9.	> 100	> 100	> 100	> 100	< 0,8	< 0,8
10.	13	13	13	6	< 0,8	< 0,8
11.	50	100	> 100	50	< 0,8	< 0,8
12.	> 100	> 100	> 100	> 100	< 0,8	< 0,8
13.	> 500	> 500	> 500	> 500	250	8
14.	> 500	> 500	> 500	> 500	500	32
15.	> 500	125	> 500	> 500	63	< 4
16.	> 500	125	125	> 500	125	< 4
17.	> 500	> 500	> 500	> 500	8	< 4
18.	> 500	> 500	> 500	> 500	< 4	< 4
19.	100	25	50	25	< 0,8	< 0,8
20.	100	25	50	13	< 0,8	< 0,8
21.	> 100	100	50	25	< 0,8	1,6
22.	> 100	> 100	> 100	50	6,3	3
23.	> 100	> 100	> 100	50	13	3
24.	> 100	> 100	> 100	100	6	3
25.	> 100	> 100	50	25	< 0,8	< 0,8
26.	> 100	> 100	50	1,6	< 0,8	1,6
27.	50	100	> 100	100	100	2
28.	> 100	> 100	> 100	50	25	< 0,8
29.	100	> 100	> 100	25	6,3	< 0,8
30.	> 100	> 100	50	13	< 0,8	< 0,8
31.	> 100	50	50	25	1,6	< 0,8
32.	100	50	50	25	< 0,8	< 0,8
33.	> 100	50	25	25	13	25
34.	> 100	> 100	> 100	50	13	13
35.	> 100	> 100	> 100	50	25	6
36.	100	> 100	> 100	> 100	< 0,8	3
37.	100	100	> 100	100	< 0,8	3
38.	> 100	100	> 100	> 100	2	6,3
39.	> 100	> 100	> 100	> 100	2	6,3
40.	> 100	> 100	> 100	> 100	50	25
41.	> 100	> 100	> 100	> 100	6,3	6,3
42.	> 100	> 100	> 100	50	13	6
43.	100	50	> 100	> 100	6	< 0,8
44.	> 100	> 100	> 100	25	13	6
45.	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
46.	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
47.	63	63	63	125	16	8
48.	16	250	250	32	16	< 4
49.	32	32	63	125	8	< 4
50.	> 500	> 500	> 500	> 500	63	< 4
51.	63	250	63	63	32	< 4
52.	63	250	32	125	32	< 4
53.	16	63	32	32	< 4	< 4
54.	16	125	32	32	8	< 4
55.	18	125	32	32	8	< 4
56.	16	125	16	32	< 4	< 4
57.	32	125	32	63	8	< 4
58.	16	125	63	125	32	16
59.	250	> 250	> 250	250	< 4	4

Tabelle 2
Bewertung der bloziden Wirkung
Ergebnis der Prüfungen der minimalen inhibierenden Konzentration (MIC) (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	MIC (ppm)					
	Psfl	Psae	Ecol	Saur	Anig	Apul
61.	250	125	32	32	<4	<4
62.	250	250	250	250	<4	<4
63.	250	250	250	250	<4	<4
64.	250	250	250	500	<4	<4
65.	250	250	250	500	<4	<4
66.	8	63	32	250	<4	<4
67.	8	32	16	<4	<4	<4
68.	63	125	>500	125	<4	16
69.	>250	>250	>250	>250	4	>250
70.	63	63	>500	125	<4	-
71.	125	63	>500	250	8	-
72.	>500	>500	>500	>500	>500	>500
73.	>250	>250	>250	>250	>250	>250
74.	>250	>250	>250	>250	250	>250
75.	>250	>250	>250	>250	>250	8
76.	>250	>250	>250	>250	2	8
77.	-	63	>250	8	<0,12	16
78.						
79.						
80.	32	250	250	32	4	-
81.	32	250	250	63	16	-
82.	32	125	250	32	2	-
83.	125	250	>250	250	32	-
84.	63	250	250	63	16	8
85.	125	>250	>250	63	16	8
86.	>250	>250	>250	>250	32	32
87.	-	>250	>250	>250	8	-
88.	-	>250	>250	>250	63	-
89.	-	>250	>250	250	16	8
90.	-	>250	>250	250	32	16
91.	-	>250	>250	>250	>250	>250
92.	-	250	>250	125	4	4
93.	-	125	>250	63	8	8
94.	-	>250	>250	250	16	8
95.	32	250	>250	63	<0,12	-
96.	125	>250	>250	>250	<0,12	-
97.	63	>250	>250	125	4	4
98.	63	>250	>250	125	4	4
99.	>250	>250	>250	>250	8	4
100.	63	125	125	125	1	2
101.	63	250	>250	63	16	8
102.	63	>250	250	63	0,25	2
103.	125	>250	>250	63	1	4
104.	63	125	125	63	<0,12	<0,12
105.	125	250	>250	>250	<0,12	<0,12
106.	125	>250	>250	>250	>250	>250
107.	-	125	>250	250	2	16
108.	250	>250	>250	250	2	4
109.	>250	>250	>250	>250	32	16
110.	-	>250	>250	125	2	1
111.	-	>250	>250	>250	2	1
112.	-	>250	>250	>250	2	2
113.	-	>250	>250	>250	0,25	0,25
114.	-	>250	>250	>250	-	-
115.	-	250	>250	250	32	16
116.	-	>250	>250	250	16	8

Tabelle 2
Bewertung der bioziden Wirkung
Ergebnis der Prüfungen der minimalen inhibierenden Konzentration (MIC) (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	MIC (ppm)					
	Psfl	Psae	Ecol	Saur	Anig	Apul
117.	–	> 250	> 250	> 250	32	8
118.	–	63	250	250	16	8
119.	–	125	> 250	250	32	8
120.	–	63	> 250	4	< 0,12	< 0,12
121.	–	> 250	> 250	> 250	> 250	> 250

Beispiel 5

In-vitro-Prüfungen der fungiziden Pflanzenschutzmittelwirkung der Verbindungen

Bei der Prüfung wurden folgende Organismen verwendet:

PYU	<i>Pythium ultimum</i> (Oomycet)
PHY	<i>Phytophthora capsici</i> (Oomycet)
PIR	<i>Piricularia oryzae</i> (Ascomycet)
HEL	<i>Cochliobolus sativus</i> (Ascomycet)
BOC	<i>Botrytis cinerea</i> (Ascomycet)
FUS	<i>Fusarium roseum</i> (Ascomycet)
SEP	<i>Septoria nodorum</i> (Ascomycet)
RHI	<i>Rhizoctonia solani</i> (Basidiomycet)
XAN	<i>Xanthomonas campestris</i> (Bakterium)

Methoden

1. Erhaltungskulturbedingungen. Die Übertragungen in den Stufen 1 und 2 werden in einer Laminarströmungsbox durchgeführt. Alle 8 Pilze und das Bakterium, die bei dieser Prüfung verwendet werden, werden jede Woche auf Kartoffeldextrose-Agarplatten übertragen und gehalten (2 Platten/Organismus). Die Organismen werden in folgendem Alter verwendet: a) 1 Woche bei PYU, PHY und RHI, b) 2 Wochen bei XAN, PIR, BOC, HEL, FUS, SEP, COL, MON, CER, UST und ALT, c) 3 Wochen bei PSH und VEN. *Pythium ultimum* und *Phytophthora capsici* werden auf Asparagin-Saccharose-Schüttelkulturen (ASB) übertragen. *Rhizoctonia solani*, *Fusarium roseum* und *Xanthomonas campestris* werden in Hefeextrakt-Dextrose-Nährlösung (YDB) in einer Schüttleinrichtung gehalten. Die Kulturkolben werden mit je 6 Myzelpfropfen von den Kartoffeldextrose-Agarplatten (PDA-Platten) beimpft, ausgenommen *Pythium* (nur 3 Pfropfen). Alle flüssigen Schüttelkulturen werden nach 2 Tagen Wachstum verwendet.
2. Inokulumherstellung. Konidien und Myzel von PIR, BOC, HEL, SEP, COL, MON, CER, PSH, UST und ALT werden vorsichtig in YDB abgeseiht, so daß im wesentlichen Konidien als Inokulum verwendet werden. Die Konidien-Suspension wird durch eine doppelte Mullschicht gesiebt, um Myzelklumpen zu entfernen. Eine Platte liefert genügend Konidien oder Myzel, um 100 ml YDB zu beimpfen. Die XAN-Kultur wird in YDB gegossen (1 ml Kultur/100 ml Nährlösung). Die Kulturen von PYU, PHY, RHI und FUS werden zerkleinert (2–3 mal 5 s in einem Mischer) und mit Ausnahme von *Pythium* und *Phytophthora* durch eine doppelte sterile Mullschicht filtriert, um große Myzelklumpen zu entfernen. 10 ml der Kulturlösungen von *R. solani* und *F. roseum* werden zu 90 ml YDB und 10 ml von *P. capsici* zu 90 ml ASB gegeben. 2 ml der Kulturlösung von *P. ultimum* werden zu 98 ml ASB gegeben. Es ist darauf zu achten, daß nicht überimpft wird (z. B. müssen die Lösungen dem Auge weitgehend klar erscheinen, zugleich aber beim Halten gegen das Licht eine schwache Trübung zeigen), oder die Standards verhalten sich nicht richtig. Die Inokulum-Mischungen werden unter Verwendung einer Pipette mit 12 Auslaufspitzen in Mikrotiterplatten eingetragen. 175 µl (Einzeldosis) oder 100 µl (Dosis-Wirkung-Test) werden in jede Vertiefung der Mikrotiterplatten eingetragen. Die Platten mit den beimpften Medien werden über Nacht im Kühlschrank untergebracht. Es gibt zwei Replikationen je Behandlung.
3. Zugabe der Verbindungen. Dieser Arbeitsgang wird in einem Abzug durchgeführt. In die Vertiefungen von 6 Mikrotiterplatten wurden zuvor 245 µl steriles Wasser eingefüllt. 10 mg a. i. der Verbindungen werden in 1 ml Aceton/Methanol (1:1) gegeben. 5 µl dieser Lösung werden in die Mikrotiterplatten, die das sterile Wasser enthalten, entsprechend dem Raster pipettiert. Es gibt 45 Verbindungen und 3 zerstreut angeordnete Kontrollbehandlungen je Platte. Es gibt 2 Replikationen je Behandlung. 25 µl Lösung werden mit einem Replikator mit 96 Vertiefungen auf die beimpften Platten übertragen. Der Replikator wird zur Sterilisation mit Alkohol abgebrannt, mit sterilem Wasser gespült und zwischen jeder Übertragung auf sterilen Papiertüchern abgetupft.

Tabelle 3
Ergebnisse der In-vitro-Prüfungen der fungiziden Pflanzenschutzmittelwirkung

Verbin- dung	Dosis (ppm)	Bekämpfung, %								
		PYU	XAN	PIR	PHY	BOC	HEL	RHI	FUS	SEP
1.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
2.	25	95	0	75	95	0	75	100	100	95
3.	25	100	0	75	75	0	90	95	100	95
4.	25	100	0	95	95	0	100	90	100	100
5.	25	100	0	100	100	50	95	100	100	100
6.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
7.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
8.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
9.	25	0	0	0	0	0	75	90	100	0
10.	25	50	0	0	100	0	90	0	100	100
11.	25	100	0	100	95	90	95	100	100	100
12.	25	95	0	95	90	50	100	90	100	100
13.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
14.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
15.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
16.	26	100	0	100	100	0	100	100	100	100
17.	25	95	0	100	100	0	100	95	100	100
18.	25	-	0	100	100	75	100	100	100	100
19.	25	100	0	100	100	0	95	100	100	100
20.	25	100	0	100	100	0	95	100	100	100
21.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
22.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
23.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
24.	25	100	0	100	100	95	100	100	100	100
25.	25	100	0	100	100	0	100	75	100	100
26.	25	100	0	100	100	75	100	100	100	100
27.	25	100	0	95	100	0	75	95	90	50
28.	25	95	0	100	100	0	95	100	95	100
29.	25	100	0	100	100	0	100	100	95	75
30.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
31.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
32.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
33.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
34.	25	50	0	100	50	0	0	50	0	75
35.	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36.	25	50	0	100	100	0	100	100	90	100
37.	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38.	25	90	0	100	95	0	100	100	100	-
39.	25	100	0	100	100	0	100	100	100	100
40.	25	50	0	100	50	0	0	0	50	75
41.	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42.	25	50	0	100	100	0	100	100	90	100
43.	25	90	0	100	95	0	100	100	100	-
44.	25	90	0	100	95	0	100	100	100	-
45.	25	0	0	90	0	0	0	0	50	0
46.	25	0	0	100	0	0	50	50	100	0
47.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
48.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
49.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
50.	25	100	0	95	100	100	95	95	95	95
51.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
52.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
53.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
54.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
55.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
56.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
57.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
58.	25	100	0	100	100	90	100	100	100	100
59.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
60.	25	0	0	100	0	0	50	0	0	0
61.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
62.	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 3
Ergebnisse der In-vitro-Prüfungen der fungiziden Pflanzenschutzmittelwirkung (Fortsetzung)

Verbin- dung	Dosis (µg/ml)	Bekämpfung, %								
		PYU	XAN	PIR	PHY	BOC	HEL	RHI	FUS	SEP
64.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
65.	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100
66.	25	100	0	95	100	100	100	100	100	100
67.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
68.	25	100	0	100	100	90	100	100	100	100
69.	25	100	0	100	95	50	95	50	0	95
70.	25	100	0	100	100	75	100	100	100	100
71.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
72.	25	100	0	100	100	0	50	75	0	95
73.	25	0	0	0	50	0	50	0	0	0
74.	25	100	0	100	100	0	75	100	0	0
75.	25	90	0	75	90	0	0	100	0	0
76.	12	0	0	100	100	0	0	50	0	50
77.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
78.	25	100	0	100	100	0	75	100	100	100
79.	25	100	0	100	100	75	100	100	100	50
80.	25	100	0	100	100	50	100	100	100	50
81.	25	100	0	100	100	0	100	100	0	0
82.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
83.	25	100	0	100	100	0	75	100	100	50
84.	25	100	0	100	100	50	100	100	100	100
85.	25	100	0	100	100	50	100	100	100	100
86.	25	100	0	100	100	100	75	100	100	100
87.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
88.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
96.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
97.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
98.	25	-	-	-	100	-	-	100	100	-
99.	25	-	-	-	100	-	-	100	100	-
100.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
101.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
102.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
103.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
104.	25	100	0	-	100	95	0	90	90	100
105.	25	100	0	-	100	100	75	100	100	100
106.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
107.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
108.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
109.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
110.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
111.	25	100	50	100	100	100	100	100	100	100
112.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
113.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100
114.	25	100	0	100	100	100	100	100	100	100

Beispiel 6

Bewertungen der fungiziden Wirksamkeit der Verbindungen bei landwirtschaftlichen Nutzpflanzen

Durchgeführt wurden In-vitro-Prüfungen der fungiziden Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Falschen Gurkenmehltau (CDM), Piricularia-Fleckenkrankheit des Reises (RB), Pellicularia-Krankheit (RSB), Tomatenbraunfäule (TLB), Echten Mehltau des Weizens (WPM), Weizenschwarzrost (WSR) und Braunrost des Weizens (WLR). Die Ergebnisse enthält Tabelle 4. Bei den Prüfungen an Getreidepflanzen (mit Ausnahme der für den Piricularia-Fleckenkrankheits-Test verwendeten Reispflanzen) wurden die Pflanzen etwa 24 h vor der Anwendung der fungiziden Verbindung beschnitten, um eine gleichmäßige Pflanzenhöhe zu erreichen und die gleichmäßige Anwendung der Verbindung und Beimpfung mit dem Pilz zu erleichtern. Die Verbindungen wurden in Wasser/Aceton/Methanol (2:1:1) gelöst und auf die Pflanzen gesprüht. Nach dem Trocknen (vier bis sechs Stunden) wurden die Pflanzen mit dem Pilz beimpft. Bei jeder Prüfung wurden Kontrollpflanzen verwendet, die mit dem Lösungsmittelgemisch Wasser/Aceton/Methanol besprüht und mit dem Pilz beimpft wurden. Weitere Angaben zu den Prüfverfahren enthalten die folgenden Absätze; die Ergebnisse werden als Bekämpfung der Krankheit in % angegeben (prozentuale Anteile der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelten Pflanzen ohne Krankheitszeichen oder Symptome im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollpflanzen).

Falscher Gurkenmehltau (CDM)

Pseudoperonospora cubensis wurde 7 bis 8 Tage auf den Blättern lebender Gurkenpflanzen der Sorte Marketer in einem Raum mit einer konstanten Temperatur von 69°F bis 75°F in feuchter Luft bei mäßiger Lichtintensität gehalten. Eine wäßrige Suspension der Sporen von den betroffenen Blättern wurde gewonnen, und die Sporenkonzentration wurde auf etwa 100 000 je ml Wasser eingestellt.

Marketer-Gurkensämlinge wurden beimpft, indem die Unterseite der Blätter mit einem DeVilbiss-Zerstäuber besprüht wurde, bis kleine Tröpfchen an den Blättern erkennbar waren. Die beimpften Pflanzen wurden 24 h bei etwa 70°F in einem Raum mit feuchter Luft inkubiert und anschließend 6 bis 7 Tage in einem Raum mit einer geregelten Temperatur von 65°F bis 75°F unter Nebel inkubiert. Sieben Tage nach dem Beimpfen wurde die Bekämpfung der Krankheit in % bestimmt.

Piricularia-Fleckenkrankheit des Reises (RB)

Nato-Reispflanzen wurden mit *Piricularia oryzae* (etwa 20 000 Konidien je ml) beimpft, indem die Blätter und Stengel mit einer Spritzpistole besprüht wurden, bis ein gleichmäßiger Film des Impfmateri als an den Blättern erkennbar war. Die beimpften Pflanzen wurden 24 h in einer feuchten Umgebung (75°F bis 85°F) inkubiert und danach unter Gewächshausbedingungen (70°F bis 75°F) untergebracht. Sieben bis acht Tage nach dem Beimpfen wurde die Bekämpfung der Krankheit in % bestimmt.

Pellicularia-Krankheit (Rice sheath blight)

Pellicularia filamentosa (f. sp. *sasiki*) wurde in einem 500-ml-Erlenmeyerkolben auf einer im Autoklaven behandelten Mischung aus zerkleinerten Reissamen und Kartoffeldextrose-Nährlösung (100 g Reissamen auf 30 ml Kartoffeldextrose-Nährlösung) kultiviert. Nach 10 Tagen wurde die Kultur in einer Mischeinrichtung gemischt, um ein homogenes Inokulum herzustellen. Etwa ein Teelöffel Inokulum wurde zwischen Lebonnet-Reissämlingen auf der Bodenoberfläche jedes Topfes (3 Zoll Durchmesser) verteilt. Die beimpften Sämlinge wurden 5 Tage in einem feuchten Raum (85°F bis 90°F) inkubiert. Die Bekämpfung der Krankheit in % wurde unmittelbar nach dem Entfernen der Sämlinge aus dem feuchten Raum bestimmt.

Tomatenbraunfäule (TLB)

Phytophthora infestans wurde in einem Raum mit geregelter Temperatur und Feuchtigkeit (65°F bis 70°F und 100% relative Feuchtigkeit) auf vier Wochen alten Pixie-Tomatenpflanzen kultiviert. Nach der Aufbewahrung wurden die Sporen mit Wasser von den Blättern abgewaschen und mit einem DeVilbiss-Zerstäuber auf drei Wochen alte Pixie-Tomatenpflanzen versprüht, die zuvor mit den zu prüfenden Fungiziden besprüht worden waren. Die beimpften Pflanzen wurden für 24 h in einem feuchten Raum bei 70°F und konstanter Feuchtigkeit zur Infektion untergebracht. Die Pflanzen wurden danach in den o. g. Raum mit geregelter Temperatur und Feuchtigkeit überführt und nach drei weiteren Tagen Inkubation bewertet. Der Grad der Krankheitsbekämpfung wurde als Bekämpfung in Prozent vier Tage nach der Beimpfung und fünf Tage nach dem Sprühen der Verbindungen aufgezeichnet.

Echter Mehltau des Weizens (WPM)

Erysiphe graminis (f. sp. *tritici*) wurde in einem Raum mit geregelter Temperatur bei 65°F bis 75°F auf Pennol-Weizensämlingen kultiviert. Die Mehltausporen wurden von den Kulturpflanzen auf Pennol-Weizensämlingen abgeschüttelt, die zuvor mit der fungiziden Verbindung besprüht worden waren. Die beimpften Sämlinge wurden in einem Raum mit geregelter Temperatur bei 65°F bis 75°F gehalten und unter der Erdoberfläche bewässert. Die Bewertung der Krankheitsbekämpfung in Prozent erfolgte 8 bis 10 Tage nach dem Beimpfen.

Weizenschwarzrost (WSR)

Puccinia graminis (f. sp. *tritici*, Rasse 15B-2) wurde in einem Gewächshaus 14 Tage auf Wanzer-Weizensämlingen kultiviert. Eine wäßrige Suspension der Sporen von den befallenen Pflanzen wurde gewonnen, und die Sporenkonzentration wurde auf etwa 200 000 Sporen je ml deionisiertes Wasser eingestellt. Wanzer-Weizenpflanzen, die zuvor mit den fungiziden Verbindungen behandelt worden waren, wurden beimpft, indem die Schwarzrostsporensuspension bis zum Abtaufen mit einem DeVilbiss-Zerstäuber unter einem Luftdruck von 5 lbs. per square inch aufgesprüht wurde. Nach dem Beimpfen wurden die Pflanzen in feuchter Umgebung bei etwa 75°F untergebracht und dort 12 h ständig im Dunklen gehalten, worauf mindestens 3 bis 4 Stunden Licht mit einer Intensität von etwa 500 Fußkerzen einwirkte. Die Kammertemperatur betrug höchstens 85°F. Am Ende der Belichtungsperiode wurden die Pflanzen in einem Gewächshaus untergebracht, wo sie zwei Wochen wachsen konnten. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Bekämpfung der Krankheit in Prozent bestimmt.

Braunrost des Weizens (WLR)

Puccinia recondita (f. sp. *tritici*, Rasse PKB und PLD) wurde 14 Tage im Gewächshaus auf sieben Tage altem Weizen (Kulturrasse Fielder) kultiviert. Die Sporen wurden von den Blättern mit einem Zyklor.vakuum oder durch Absetzen auf Aluminiumfolie gewonnen. Die Sporen wurden gereinigt, indem sie durch ein 250-µm-Sieb gesiebt wurden, und aufbewahrt oder frisch verwendet. Aufbewahrt wurde in verschweißten Beuteln in einem Tiefsttemperaturgefrierapparat. Im Falle der Aufbewahrung müssen die Sporen vor der Verwendung zwei Minuten einem Hitzeschock bei 40°F ausgesetzt werden. Eine Sporensuspension wird aus trockenem Uredosporenlager hergestellt, indem 20 mg (9,5 Millionen) je ml Soltrol-Öl zugesetzt werden. Die Suspension wird in Gelatine kapseln (0,7 ml Inhalt) gefüllt, die mit der Ölzerstäubern verbunden sind. Eine Kapsel wird für die Fläche von zwanzig viereckigen 2 x 2 inch-Töpfen mit sieben Tage altem Fielder-Weizen benötigt. Nach einer Wartezeit von mindestens 15 Minuten, in der das Öl von den Weizenblättern verdunstet, werden die Pflanzen 24 h in einer dunklen feuchten Kammer (18–20°C und 100% relative Feuchtigkeit) untergebracht. Die Pflanzen werden danach für die Latenzzeit ins Gewächshaus gestellt, und nach 10 Tagen wird die Erkrankungshäufigkeit bewertet. Die in bezug auf schützende und heilende Wirkung zu prüfenden Pflanzen wurden einen Tag nach bzw. zwei Tage vor dem Besprühen der Pflanzen mit den zu prüfenden Chemikalien beimpft.

Tabelle 4
Ergebnisse der Prüfungen im Gewächshaus in bezug auf die Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten

Verbin- dung	Dosis,		Bekämpfung, %				
	ppm	CDM	RB	SNW	T.B	WLR	WPM
1.	200	90	0	80	0	50	0
2.	200	80	75	80	0	90	75
3.	200	70	0	80	0	50	85
4.	200	90	90	90	0	80	75
5.	200	0	75	50	90	80	75
6.	200	80	75	90	0	90	75
7.	200	50	90	80	50	0	0
8.	200	0	50	0	0	0	0
9.	200	0	0	0	0	50	0
10.	200	50	90	80	0	80	75
11.	200	50	0	80	0	50	50
12.	200	0	0	0	0	0	0
13.	200	0	0	0	0	0	0
14.	-	-	-	-	-	-	-
15.	200	0	0	0	0	50	0
16.	200	0	0	0	0	50	0
17.	200	0	50	0	0	80	0
18.	200	-	75	50	0	80	0
19.	200	75	0	0	80	90	0
20.	200	90	75	50	70	80	75
21.	200	80	0	50	80	50	0
22.	200	50	50	50	0	50	0
23.	200	50	75	0	70	50	75
24.	200	70	0	50	95	80	85
25.	200	90	90	80	95	80	0
26.	200	0	0	0	95	0	50
27.	200	80	0	0	85	80	0
28.	200	70	75	0	80	80	0
29.	200	90	0	50	80	80	90
30.	200	95	0	0	80	80	75
31.	200	50	90	50	85	80	75
32.	200	0	0	50	90	80	0
33.	200	0	0	0	70	50	85
34.	200	90	99	80	80	80	85
35.	200	70	-	0	0	50	0
36.	200	70	-	50	85	95	0
37.	200	0	50	0	0	25	75
38.	200	70	0	0	0	0	0
39.	200	0	0	50	90	80	0
40.	200	50	0	0	80	50	90
41.	200	0	0	0	70	50	85
42.	200	0	-	0	85	50	0
43.	200	70	-	-	0	50	0
44.	200	70	-	50	85	95	0
45.	200	0	50	0	0	25	75
46.	200	70	0	0	0	0	0
47.	200	0	-	50	-	80	0
48.	200	50	-	50	-	50	90
49.	200	0	-	80	85	50	0
50.	200	0	-	0	0	50	0
51.	200	0	-	0	90	50	0
52.	200	0	-	0	0	80	0
53.	200	0	-	0	0	80	0
54.	200	0	-	80	0	80	85
55.	200	70	-	50	0	80	0
56.	200	0	-	50	0	80	50
57.	200	70	-	80	85	80	100
58.	200	95	-	0	70	90	90
59.	200	90	0	50	0	50	0
60.	200	85	-	0	0	0	0
61.	200	0	-	-	50	0	0
62.	-	-	-	-	-	-	-
63.	200	90	-	-	50	90	0

Verbin- dung	Dosis,		Bekämpfung, %				
	ppm	CDM	RB	SNW	TLB	WLR	WPM
64.	-	-	-	-	-	-	-
65.	200	90	-	-	90	90	0
66.	200	75	-	-	0	99	0
67.	200	85	-	-	95	90	0
68.	200	50	-	-	50	99	0
69.	-	-	-	-	-	-	-
70.	200	80	-	-	0	0	0
71.	-	-	-	-	-	-	-
72.	-	-	-	-	-	-	-
73.	200	90	-	-	0	85	85
74.	200	0	-	-	50	75	0
75.	200	0	-	-	0	95	0
76.	200	90	-	-	0	95	0
77.	-	-	-	-	-	-	-
78.	-	-	-	-	-	-	-
79.	200	75	-	-	75	85	0
80.	200	50	-	-	75	75	0
81.	200	0	-	-	0	75	0
82.	200	50	-	-	0	0	0
83.	200	85	-	-	75	95	0
84.	-	-	-	-	-	-	-
85.	-	-	-	-	-	-	-
86.	200	75	-	-	85	75	0
87.	-	-	-	-	-	-	-
88.	200	90	-	-	0	0	0
89.	-	-	-	-	-	-	-
90.	-	-	-	-	-	-	-
91.	-	-	-	-	-	-	-
92.	200	70	-	-	-	95	0
93.	200	95	-	-	0	75	0
94.	200	100	-	-	0	90	0
95.	-	-	-	-	-	-	-
96.	200	90	-	-	0	99	0
97.	-	-	-	-	-	-	-
98.	200	90	-	-	90	95	0
99.	-	-	-	-	-	-	-
100.	-	-	-	-	-	-	-
101.	200	0	-	-	0	0	0
102.	200	0	-	-	0	75	0
103.	200	0	-	-	0	50	0
104.	-	-	-	-	-	-	-
105.	-	-	-	-	-	-	-
106.	-	-	-	-	-	-	-
107.	-	-	-	-	-	-	-
108.	-	-	-	-	-	-	-
109.	-	-	-	-	-	-	-
110.	200	-	-	50	75	80	0
111.	-	-	-	-	-	-	-
112.	-	-	-	-	-	-	-
113.	-	-	-	-	-	-	-
114.	200	-	-	50	75	90	0
115.	-	-	-	-	-	-	-
116.	200	100	-	-	75	90	0

Tabelle 5
Ergebnisse der Prüfung auf Algenschutzwirkung gegen Grünalgen

Verbindung	MIC (ppm) Chlorella
85	0,25
87	4
88	< 0,12
89	< 0,12
90	< 0,12
107	< 0,12
108	8
109	8
110	4
111	> 250
112	0,25
113	8
114	8
120	125
121	< 0,12