



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 998 A5

4(51) A 01 N 37/06
A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

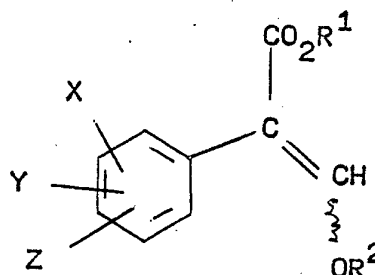
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 281 843 4	(22)	17.10.85	(44)	14.01.87
(31)	8426473	(32)	19.10.84	(33)	GB
	8432265		20.12.84		
	8513115		23.05.85		
	8513104		23.05.85		

- (71) siehe (73)
 (72) Bushell, Michael J.; Beutement, Kevin; Clough, John M.; Anthony, Vivienne M.; de Fraine, Paul; Godfrey, Christopher R., GB
 (73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, London S. W. I., GB

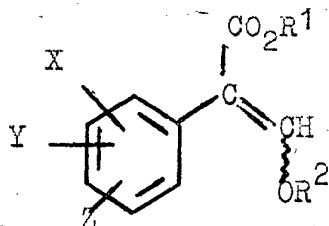
(54) Pestizide oder das Pflanzenwachstum regulierende Mittel

(57) Die Erfindung betrifft als Fungizide nützliche Derivate von Acrylsäure und Verfahren zu deren Herstellung. Mit der Erfindung werden Fungizide bereitgestellt, die in das Pflanzengewebe eindringen und sie können so flüchtig sein, daß sie in der Dampfphase gegen auf den Pflanzen befindliche Pilze wirksam sind. Sie können sowohl in der Landwirtschaft als auch in der Industrie eingesetzt werden. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, als Fungizide nützliche Verbindungen und deren Herstellungsverfahren zur Verfügung zu stellen, die vielseitig einsetzbar sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome, oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $-\text{CO}_2\text{R}^3$ -, $-\text{CONR}^4\text{R}^5$ -, $-\text{COR}^6$ -, $-\text{CR}^7=\text{NR}^8$ - oder $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ -Gruppen sind; oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Arylalkyl- oder Cycloalkylalkylgruppen sind; und Metallkomplexe davon. Formel



Erfindungsanspruch:

1. Pestizide oder das Pflanzenwachstum regulierende Zusammensetzung, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



und Stereoisomere davon, in denen X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituiert Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $\text{-CO}_2\text{R}^3$ -, $\text{-CONR}^4\text{R}^5$ -, -COR^6 -, $\text{-CR}^7=\text{NR}^8$ - oder $\text{-N=CR}^9\text{R}^{10}$ -Gruppen sind; oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aralkyl- oder Cycloalkylalkylgruppen sind, und Metallkomplexe davon, zusammen mit einem Trägermittel dafür enthält.

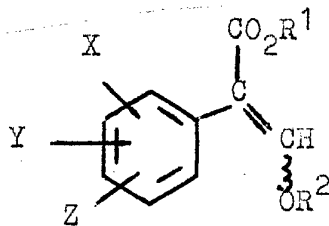
2. Zusammensetzung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich um eine fungizide Zusammensetzung handelt.
 3. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, speziell Fungi, **gekennzeichnet dadurch**, daß auf eine Pflanze, den Samen einer Pflanze oder auf den Standort der Pflanze und des Samens eine Verbindung nach Punkt 1 oder eine Zusammensetzung nach Punkt 1 oder 2 aufgebracht wird.
 4. Bekämpfung von Unkräutern oder Insektenschädlingen oder Regulierung des Pflanzenwachstums mit Hilfe eines in Punkt 3 definierten Verfahrens.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft als Fungizide nützliche Derivate von Acrylsäure, Verfahren zu deren Herstellung, fungizide Zusammensetzungen, die diese enthalten, und Verfahren zur Bekämpfung von Fungi, vor allem Pilzinfektionen bei Pflanzen, durch deren Anwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

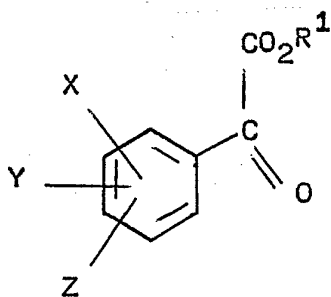
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin

R^1 und R^2 keine Wasserstoffatome sind, die gleich oder unterschiedlich sein können, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylgruppen sind und Metallkomplexe davon, X, Y, Z gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $\text{-CO}_2\text{R}^3$ -, $\text{-CONR}^4\text{R}^5$ -, -COR^6 -, $\text{-CR}^7=\text{NR}^8$ - oder $\text{-N=CR}^9\text{R}^{10}$ -Gruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält; und R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylgruppen sind und Metallkomplexe davon, können durch Behandlung von Ketoestern der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin R^1 , X, Y, Z die vorangegangene Bedeutung besitzen, mit Phosphoranen der allgemeinen Formel (V)



(V)

worin R^2 die bereits vorangegangene Bedeutung besitzt, in einem zweckmäßigen Lösungsmittel, z.B. Diethylether, hergestellt werden (siehe beispielsweise: W. Steglich, G. Schramm, T. Anke und F. Oberwinkler, EP 0044448, 4, 7, 80).

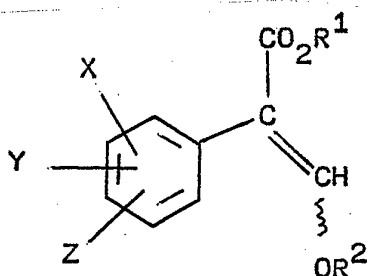
Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung werden als Fungizide nützliche Derivate von Acrylsäure und Verfahren zu deren Herstellung bereitgestellt. Die Verbindungen können acropetal in das Pflanzengewebe eindringen und sie können so flüchtig sein, daß sie in der Dampfphase gegen auf den Pflanzen befindliche Pilze wirksam sind. Sie können auch als industrielle (im Gegensatz zu landwirtschaftlichen) Fungiziden eingesetzt werden. Einige der Verbindungen zeigen herbizide Wirksamkeit und einige außerdem auch eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirksamkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, als Fungizide nützliche Verbindungen und deren Herstellungsverfahren zur Verfügung zu stellen, die vielseitig einsetzbar sind.

Die Erfindung betrifft eine Verbindung der allgemeinen Formel (I):

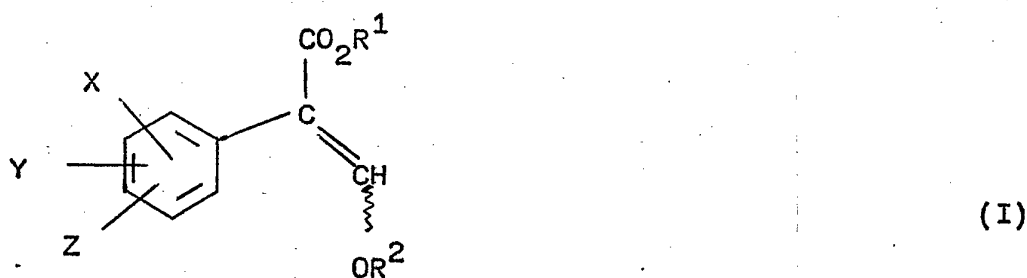


(I)

und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Acyloxy-, wahlweise substituierte Amino-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, wahlweise substituierte Arylazo-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $-CO_2R^3$ -, $-CONR^4R^5$ -, $-COR^6$ -, $-CR^7=NR^8$ - oder $-N=CR^9R^{10}$ -Gruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zur Bildung eines kondensierten Ringes vereinigen können, der entweder aromatisch oder aliphatisch ist und wahlweise ein oder mehrere Heteroatome enthält; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylgruppen sind; und Metallkomplexe davon.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und werden manchmal in Form von Gemischen geometrischer Isomere gewonnen. Diese Gemische können jedoch in einzelne Isomere zerlegt werden, und die Erfindung umfaßt derartige Isomere.

Alkylgruppen können in Form von geraden oder verzweigten Ketten vorliegen und enthalten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome; Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, (n- oder iso-Propyl) und Butyl (n-, sec-, iso- oder t-Butyl). Die Methylgruppe ist für R^1 sowie R^2 die bevorzugte Alkylgruppe. Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, Amino-, Acylamino-, Nitro-, Nitril-, $\text{-CO}_2\text{R}^3$ -, $\text{-CONR}^4\text{R}^5$ - oder -COR^6 -Gruppen sind; und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoffatome oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Aralkyl-, oder Cycloalkylalkylgruppen sind, und Metallkomplexe davon.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der Formel (I):



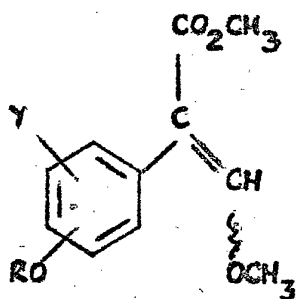
und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl-, wahlweise substituierte Aryl-, wahlweise substituierte Alkynyl Halogenalkyl-, Alkoxy-, wahlweise substituierte Aryloxy-, wahlweise substituierte Arylalkoxy-, wahlweise substituierte Amino-, $\text{-CO}_2\text{R}^3$ -, -COR^6 -Gruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden zur Bildung eines kondensierten aromatischen Ringes vereinigen können; und R^1 , R^2 , R^3 und R^6 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Alkyl-, wahlweise substituierte Phenyl- oder wahlweise substituierte Aralkylgruppen sind.

Nach einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (I):



und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome oder C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-5} -Alkenyl-, C_{2-5} -Alkynyl-, Phenyl-, C_{1-4} -Halogenalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy- oder Mono- oder Dialkylaminogruppen sind, oder sich die Gruppen X und Y, wenn sie sich in benachbarten Stellungen am Phenylring befinden, zu einem kondensierten aromatischen Ring vereinigen, wobei die aliphatischen Komponenten jeder der oben genannten Gruppen wahlweise mit einer oder mehreren C_{1-4} -Alkoxygruppen, Fluor-, Chlor- oder Bromatomen, Phenylringen, die ihrerseits wahlweise substituiert sind, heterozyklischen Ringen, die entweder aromatisch oder nichtaromatisch und selbst wahlweise substituiert sind, Nitro-, Amino-, Nitril-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituiert sind; und worin die Phenylkomponenten jeder der oben genannten Gruppen wahlweise mit einem oder mehreren Fluor-, Chlor- oder Bromatome Phenylringen, C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitro-, Amino-, Nitril-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen substituiert sind; und R^1 und R^2 die gleich oder unterschiedlich sein können, C_{1-4} -Alkyl-, Phenyl- oder Benzylgruppen sind, von denen jede wahlweise mit Halogenatomen substituiert ist.

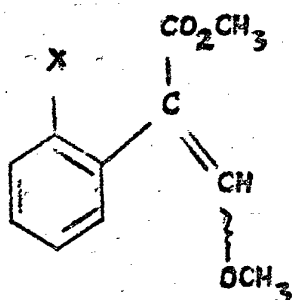
Nach einem noch anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XI):



(XI)

worin R eine wahlweise substituierte Phenyl- oder eine wahlweise substituierte Benzylgruppe darstellt und Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom (Fluor, Chlor oder Brom) oder eine Methyl-, Methoxyl-, Nitro-, Nitril-, Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe ist.

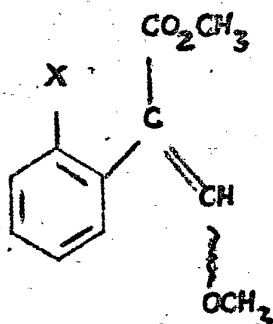
Nach einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XII):



(XII)

und Stereoisomere davon, worin X eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryloxy- oder Arylalkoxygruppe ist, von denen jede wahlweise substituiert ist.

Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XIII):

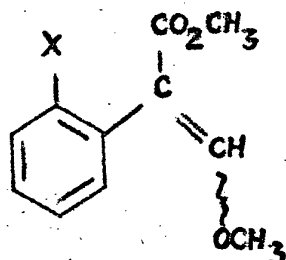


(XIII)

und Stereoisomere davon, worin X eine wahlweise substituierte Alkyl-, wahlweise substituierte Alkenyl- oder wahlweise substituierte Alkynylgruppe ist.

Die Erfindung betrifft vor allem nach einem noch weiteren Aspekt Verbindungen, worin die wahlweisen Substituenten im vorhergehenden Abschnitt Phenyl sind, das seinerseits wahlweise mit einer oder mehreren der folgenden Gruppen: Fluor, Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkyl (besonders Methyl), C₁₋₄-Alkoxy (vor allem Methoxy) oder Nitro substituiert ist.

Nach einem noch weiteren Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XIV):

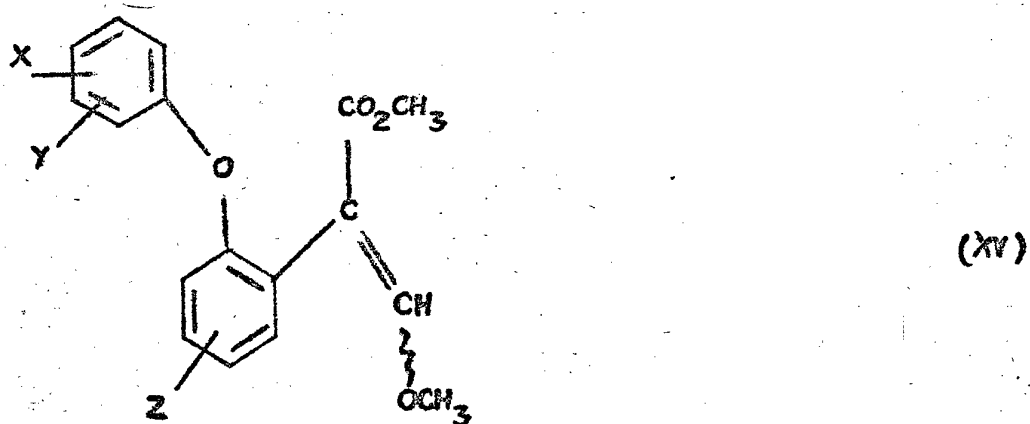


(XIV)

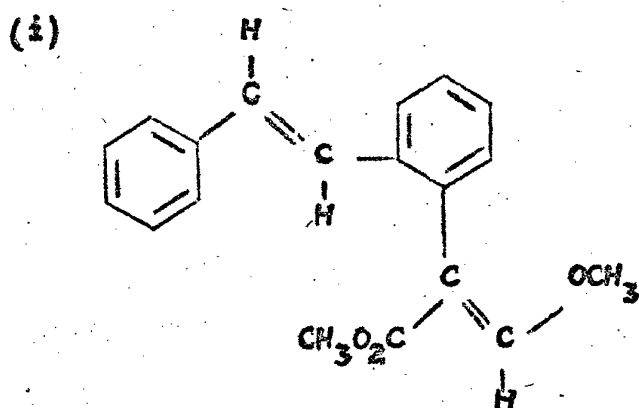
und Stereoisomere davon, worin X eine wahlweise substituierte Aryloxygruppe oder eine wahlweise substituierte Arylalkoxygruppe darstellt.

In den vorhergehenden Abschnitt kann X Phenoxy oder Benzyloxy sein, von denen jedes wahlweise mit einem oder mehreren Halogenatomen (Fluor, Chlor oder Brom) oder einer Methyl-, Methoxyl-, Ethyl-, Ethoxyl-, Nitro-, Nitril-, Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe substituiert ist.

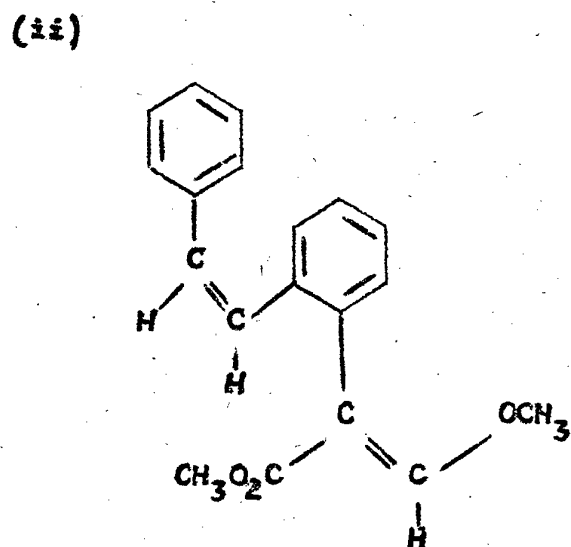
Nach einem noch anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formel (XV):



und Stereoisomere davon, worin X, Y und Z, die gleich oder unterschiedlich sein können, Fluor-, Chlor-, Brom- oder Wasserstoffatome oder Methyl-, Methoxyl- oder Nitrogruppen sind.
Die Erfindung betrifft die Verbindungen:

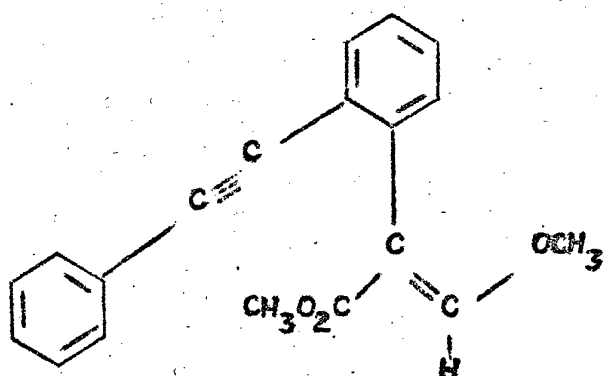


(Verbindung Nr. 9 der folgenden Tabelle I)



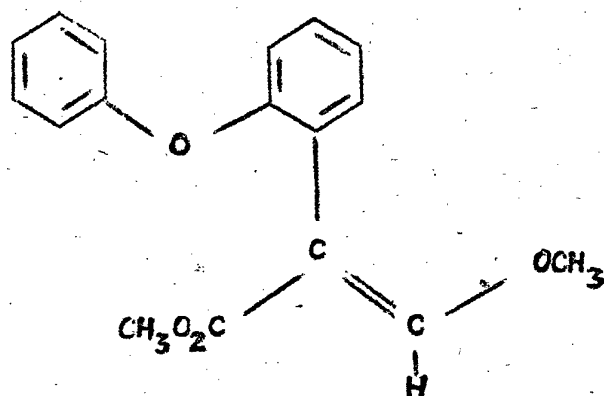
(Verbindung Nr. 13 der folgenden Tabelle I)

(iii)



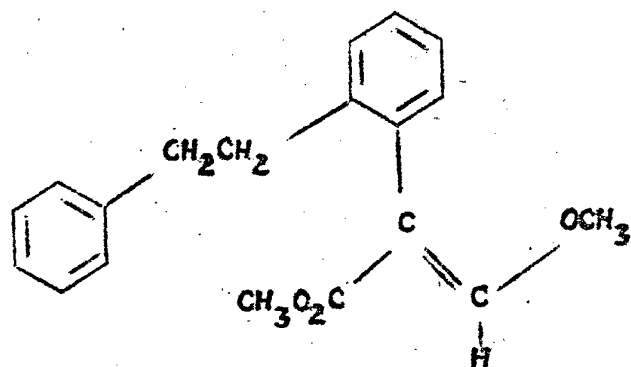
(Verbindung Nr. 19 der folgenden Tabelle I)

(iv)



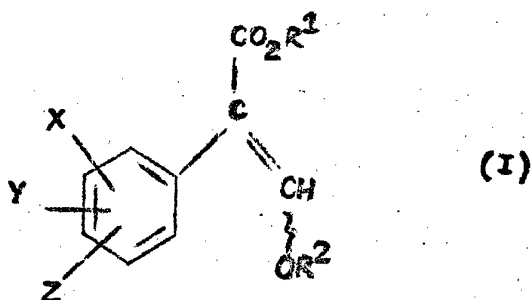
(Verbindung Nr. 1 der folgenden Tabelle II)

(iiv)



(Verbindung Nr. 1 der folgenden Tabelle IV)

Tabelle I

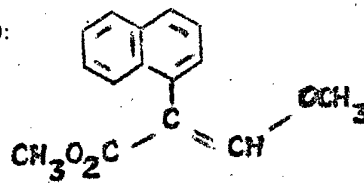


Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
1	CH ₃	CH ₃	H	H	H	37-38	7,55	E
2	CH ₃	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	6,65	Z
3	CH ₃ CH ₂	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,53	E
4	CH ₃	CH ₃ CH ₂	H	H	H	Öl 1)	7,62	E
5	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	H	H	H	Öl 1)	7,62	E
6	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,56	E
7	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	37-38	7,67	E
8	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	H	H	Öl 1)	7,44	E
9	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	107-108	7,63	E
10*	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	6,57	Z
11	CH ₃	CH ₃	3-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	104-105	7,58	E
12	CH ₃	CH ₃	4-(E-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	75-76	7,56	E
13	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,50	E
14	CH ₃	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	93-94	6,34	Z
15	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,37	E
16	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	2-(Z-C ₆ H ₅ CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,87	E
17	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ CH(CH ₃)	H	H			E
18	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H			E
19	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C:C	H	H	86-87	7,58	E
20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₂ :CH	H	H	Öl 1)	7,57	E
21	CH ₃	CH ₃	2-Cl	H	H	65-66	7,60	E
22	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	H	61-62	7,56	E
23	CH ₃	CH ₃	2-Cl	4-Cl	H	68-69	7,56	E
24	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-Cl	H	141-142	7,61	E
25	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	126-127	7,58	E
26	CH ₃	CH ₃	3-Cl	5-Cl	H	Öl 1)	6,70	Z
27	CH ₃	CH ₃	2-Cl	6-F	H	79-80	7,62	E
28	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	Öl 1)	7,55	E
29	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	62-63	6,52	Z
30	CH ₃	CH ₃	2-(CO ₂ CH ₃)	H	H	Öl 1)	7,52	E
31	CH ₃	CH ₃	2-CF ₃	H	H	65-66	7,56	E
32	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅	H	H	106-107	7,34	E
33	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N(CH ₃)CO	H	H			
34	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CON(CH ₃)	H	H			
35	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO	H	H	82-85	7,30	E
36	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CO ₂	H	H			E
37	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ O ₂ C	H	H			E
38	CH ₃	CH ₃	2-(CH ₃) ₃ CO ₂ C	H	H			E
39	CH ₃	CH ₃	2-(cyclohexyl)O ₂ C	H	H			E
40	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	Öl 1)	7,48	E
41	CH ₃	CH ₃	2-(4-Cl-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H			E
42	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄)CH ₂	H	H	Öl 1)	7,50	E
43	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C	H	H			E
44	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(OH)	H	H			E
45	CH ₃	CH ₃	2-NO ₂	H	H	Öl 1)	under 2) aromatics	E
46	CH ₃	CH ₃	2-NH ₂	H	H			E
47	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ N:N	H	H			E
48	CH ₃	CH ₃	2-(4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			E

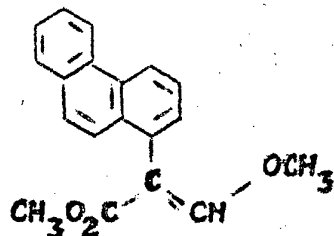
Fortsetzung Tabelle I

Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer ⁺
49	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ N:N)	H	H			E
50	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₂	H	H			E
51	CH ₃	CH ₃	2-(CH ₃) ₂ CH	H	H			E
52	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S	H	H	Öl 1)	7,51	E
53	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O)	H	H	Öl 1)	under 2)	E
54	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ S(O) ₂	H	H	147-148 decomp. 3)	aromatics under 2) aromatics	E
55	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H	Öl 1)	7,63	E
56	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H	107,5-110	6,56	Z
57	CH ₃	CH ₃	3-C ₆ H ₅ O	H	H	Öl 1)	7,54	E
58	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	97-98	7,54	E
59	CH ₃	CH ₃	4-C ₆ H ₅ O	H	H	Öl 1)	6,64	Z
60	CH ₃	CH ₃	+	+	H	124-125	7,47	E
61	CH ₃	CH ₃	+	+	H	83-84	7,63	E
62	CH ₃	CH ₃	+	+	H			E
63	CH ₃	CH ₃	+	+	+			E
64	CH ₃	CH ₃	+	+	H	122-123	7,73	E

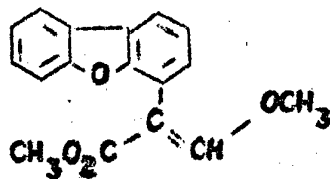
* Substituenten sind kondensierte Ringe. Somit ist die Verbindung 60:



Verbindung 62 ist:



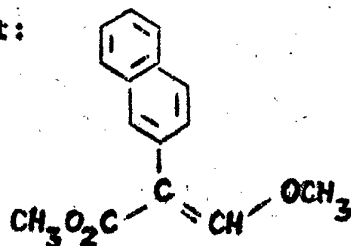
Verbindung 64 ist:



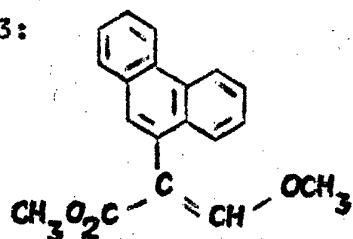
Fortsetzung Tabelle 1

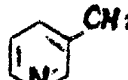
Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
------------------------	----------------	----------------	---	---	---	---------------------------	-------------	---------------------

Verbindung 61 ist:

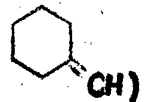


Verbindung 63:



65	CH ₃	CH ₃	2-(C ₆ H ₅ N(CH ₃))	H	H	Öl 1)	under 2) aromatics	E
66	CH ₃	CH ₃	2-(4-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ CO)	H	H	Öl 1)	7,32	E
67	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H			E
68	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OH ₂	H	H			E
69	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	H			E
70	CH ₃	CH ₃	2- ()	H	H			E
71	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-Cl-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
72	CH ₃	CH ₃	2-(E-4-F-C ₆ H ₄ CH:CH)	H	H			E
73	CH ₃	CH ₃	2-(E-2,6-di-Cl-C ₆ H ₃ CH:CH)	H	H			E
74	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):C(CH ₃))	H	H			E
75	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ C(CH ₃):CH)	H	H			E
76	CH ₃	CH ₃	2-(E-C ₆ H ₅ CH:C(CH ₃))	H	H			E
77	CH ₃	CH ₃	2-(E- )	H	H			E
78	CH ₃	CH ₃	2-(E- )	H	H			Z
79	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H			Z
80	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OCH(CH ₃)	H	H			E
81	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ OC(CH ₃) ₂	H	H			E
82	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	H	H			E
83	CH ₃	CH ₃	2-(E- )	H	H			E
84	CH ₃	CH ₃	2-(E- )	H	H			E

Fortsetzung Tabelle 1

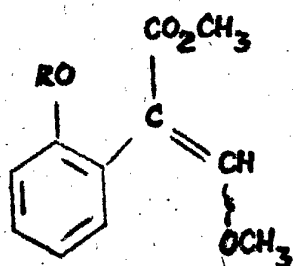
Verbin- dung Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch*	Isomer [†]
85	CH ₃	CH ₃	2-(E-  CH:CH)	H	H			E
86	CH ₃	CH ₃	2(C ₆ H ₅) ₂ C:CH	H	H			E
87	CH ₃	CH ₃	2-( CH)	H	H			E
88	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ CONH	H	H	99-100	under 2) aromatics	E
89	CH ₃	CH ₃	2-C ₆ H ₅ NHCO	H	H			E
90	CH ₃	CH ₃	2-( CONH)	H	H			E

* Chemische Umlagerung des Singulett vom olefinischen Proton an der β -Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).
Lösungsmittel: CDCl₃

[†] Geometrie der β -Methoxyacrylatgruppe

1) Öl, 2) unter Aromaten, 3) Zersetzung

Tabelle II



Verbindung Nr.	R	Schmelzpunkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
1	C ₆ H ₅	Öl ³⁾	7,47	E
2	2-F-C ₆ H ₄			E
3	3-F-C ₆ H ₄			E
4	4-F-C ₆ H ₄	77-78	7,50	E
5	2-Cl-C ₆ H ₄	Öl ³⁾	7,46	E
6	3-Cl-C ₆ H ₄	Öl ³⁾	7,45	E
7	4-Cl-C ₆ H ₄	Öl ³⁾	7,48	E
8	2-Br-C ₆ H ₄			E
9	3-Br-C ₆ H ₄			E
10	4-Br-C ₆ H ₄			E
11	2-I-C ₆ H ₄			E
12	2-I-C ₆ H ₄			E
13	4-I-C ₆ H ₄			E
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	80-81	7,50	E
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Öl ³⁾	7,51	E
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			E
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			E
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			E
53	2-HO-C ₆ H ₄			E
54	3-HO-C ₆ H ₄			E

Verbin- dung Nr.	R	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
55	4-HO-C ₆ H ₄			E
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			E
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			E
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			E
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			E
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			E
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			E
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			E
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			E
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	Öl ³⁾	7,48	E
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃	132-133	7,62	E
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			E
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			E
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			E
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			E
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			E
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			E
89	2-Cl,3-F-C ₆ H ₃			E
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			E
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			E
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			E
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			E
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			E
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			E
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			E
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			E
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
119	2-Cl,3,3-Cl-C ₆ H ₃			E
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E

Verbin- dung Nr.	R	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			E
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			E
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			E
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			E
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			E
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			E
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			E
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			E
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			E
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			E
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			E
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			E
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			E
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			E
150	Pentafluorphenyl			E
151	Pentachlorphenyl			E
152	H			E
153	CH ₃	Öl ³⁾	7,52	E
154	CH ₃ CH ₂			E
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			E
156	(CH ₃) ₂ CH			E
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			E
158	(CH ₃) ₃ C			E
159	Cyclohexyl	Öl ³⁾	7,38	E
160	CH ₂ :CHCH ₂	Öl ³⁾	7,46	E
161	E-C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂	Öl ³⁾	7,46	E
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			E
163	E-CH ₃ CH:CHCH ₂			E
164	2-Tetrahydropyranyl			E
165	2-Pyridyl	Öl ³⁾	7,43	E
166	3-Pyridyl			E
167	4-Pyridyl			E
168	2-(5'-CF ₃ -Pyridyl)			E
169	2-Pyrimidyl			E
170	4-Pyrimidyl			E
171	5-Pyrimidyl			E
172	3,4-Methylenedioxyphenyl			E
173	1-Naphthyl			E
174	2-Naphthyl			E
175	CH ₃ SCH ₂			E
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			E
177	C ₆ H ₅ CH ₂	76-77	7,49	E
178	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂			E
179	4-Cl-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂			E
180	CH ₃	74-75	6,55	E
181	C ₆ H ₅	Öl	6,60	E

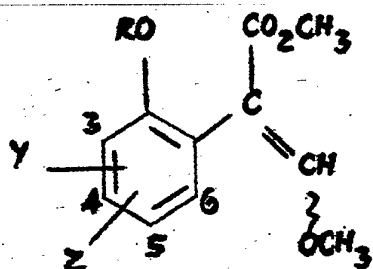
1 Chemische Umlagerung des Singulett vom olefinischen Proton an der β-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).

Lösungsmittel: CDCl₃

2 Geometrie der β-Methoxyacrylatgruppe.

3 Öl.

Die folgende Tabelle III enthält Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin die Gruppe R alle die Gruppen R umfaßt, die in der Tabelle II für jede der folgenden Substitutionsmodelle am oben dargestellten Phenylring aufgeführt sind. Die Acrylatgruppe kann in jedem Fall entweder die E- oder die Z-Geometrie aufweisen.

Tabelle III

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H
4-NO ₂	H
5-NO ₂	H
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
5-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-methylenedioxy	

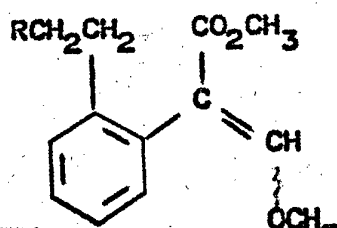
Spezifische Beispiele für die Verbindungen des in Tabelle III angeführten Typs sind die folgenden:

Verbin- dung Nr.	R	Y	Z	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
1	C ₆ H ₅	3-Cl	H			E
2	C ₆ H ₅	4-NO ₂	H			E
3	C ₆ H ₅	5-Cl	H	Öl	7,47	E
4	C ₆ H ₅	6-NO ₂	H			E
5	C ₆ H ₅	5-NO ₂	H	Öl	7,60	E

1 Chemische Umlagerung des Singulets vom olefinischen Proton an der β -Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).
Lösungsmittel: CDCl₃

2 Geometrie der β -Methoxyacrylatgruppe.

Tabelle IV



Verbin- dung Nr.	R	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
1	C ₆ H ₅	Öl	7,59	E
2	2-F-C ₆ H ₄			E
3	3-F-C ₆ H ₄			E
4	4-F-C ₆ H ₄			E
5	2-Cl-C ₆ H ₄			E
6	3-Cl-C ₆ H ₄			E
7	4-Cl-C ₆ H ₄			E
8	2-Br-C ₆ H ₄			E
9	3-Br-C ₆ H ₄			E
10	4-Br-C ₆ H ₄			E
11	2-I-C ₆ H ₄			E
12	3-I-C ₆ H ₄			E
13	4-I-C ₆ H ₄			E
14	2-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
15	3-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
16	4-CH ₃ -C ₆ H ₄			E
17	2-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
18	3-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
19	4-CH ₃ CH ₂ -C ₆ H ₄			E
20	2-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
21	3-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
22	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄			E
23	2-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
24	3-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
25	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄			E
26	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
27	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
28	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄			E
29	2-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
30	3-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
31	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄			E
32	2-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
33	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
34	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄			E
35	2-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
36	3-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
37	4-NO ₂ -C ₆ H ₄			E
38	2-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
39	3-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
40	4-NH ₂ -C ₆ H ₄			E
41	2-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
42	3-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄			E
44	2-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
45	3-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
46	4-HO ₂ C-C ₆ H ₄			E
47	2-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
48	3-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
49	4-CH ₃ O ₂ C-C ₆ H ₄			E
50	2-(CN)-C ₆ H ₄			E
51	3-(CN)-C ₆ H ₄			E
52	4-(CN)-C ₆ H ₄			E
53	2-HO-C ₆ H ₄			E
54	3-HO-C ₆ H ₄			E

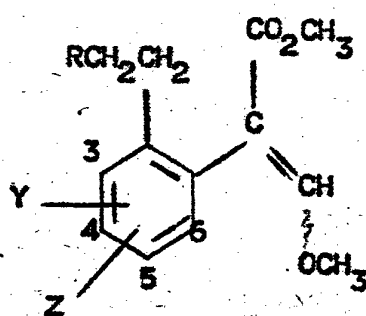
Verbin- dung Nr.	R	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
55	4-HO-C ₆ H ₄			■
56	2-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			■
57	3-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			■
58	4-CH ₃ C(O)NH-C ₆ H ₄			■
59	2,3-di-F-C ₆ H ₃			■
60	2,4-di-F-C ₆ H ₃			■
61	2,5-di-F-C ₆ H ₃			■
62	2,6-di-F-C ₆ H ₃			■
63	3,4-di-F-C ₆ H ₃			■
64	3,5-di-F-C ₆ H ₃			■
65	2,3-di-Cl-C ₆ H ₃			■
66	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃			■
67	2,5-di-Cl-C ₆ H ₃			■
68	2,6-di-Cl-C ₆ H ₃			■
69	3,4-di-Cl-C ₆ H ₃			■
70	3,5-di-Cl-C ₆ H ₃			■
71	2,3-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
72	2,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
73	2,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
74	2,6-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
75	3,4-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
76	3,5-di-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
77	2,3-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
78	2,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
79	2,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
80	2,6-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
81	3,4-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
82	3,5-di-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
83	2-F,3-Cl-C ₆ H ₃			■
84	2-F,4-Cl-C ₆ H ₃			■
85	2-F,5-Cl-C ₆ H ₃			■
86	2-F,6-Cl-C ₆ H ₃			■
87	3-F,4-Cl-C ₆ H ₃			■
88	3-F,5-Cl-C ₆ H ₃			■
89	2-Cl,3-F-C ₆ H ₃			■
90	2-Cl,4-F-C ₆ H ₃			■
91	2-Cl,5-F-C ₆ H ₃			■
92	3-Cl,4-F-C ₆ H ₃			■
93	2-F,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
94	2-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
95	2-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
96	2-F,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
97	3-F,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
98	3-F,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
99	2-CH ₃ ,3-F-C ₆ H ₃			■
100	2-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			■
101	2-CH ₃ ,5-F-C ₆ H ₃			■
102	3-CH ₃ ,4-F-C ₆ H ₃			■
103	2-F,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
104	2-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
105	2-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
106	2-F,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
107	3-F,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
108	3-F,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			■
109	2-CH ₃ O,3-F-C ₆ H ₃			■
110	2-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			■
111	2-CH ₃ O,5-F-C ₆ H ₃			■
112	3-CH ₃ O,4-F-C ₆ H ₃			■
113	2-Cl,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
114	2-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
115	2-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
116	2-Cl,6-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
117	3-Cl,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
118	3-Cl,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			■
119	2-CH ₃ ,3-Cl-C ₆ H ₃			■
120	2-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			■

Verbin- dung Nr.	R	Schmelz- punkt (°C)	olefinisch ¹⁾	Isomer ²⁾
121	2-CH ₃ ,5-Cl-C ₆ H ₃			m
122	3-CH ₃ ,4-Cl-C ₆ H ₃			m
123	2-Cl,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
124	2-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
125	2-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
126	2-Cl,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
127	3-Cl,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
128	3-Cl,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
129	2-CH ₃ O,3-Cl-C ₆ H ₃			m
130	2-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			m
131	2-CH ₃ O,5-Cl-C ₆ H ₃			m
132	3-CH ₃ O,4-Cl-C ₆ H ₃			m
133	2-CH ₃ ,3-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
134	2-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
135	2-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
136	2-CH ₃ ,6-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
137	3-CH ₃ ,4-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
138	3-CH ₃ ,5-CH ₃ O-C ₆ H ₃			m
139	2-CH ₃ O,3-CH ₃ -C ₆ H ₃			m
140	2-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			m
141	2-CH ₃ O,5-CH ₃ -C ₆ H ₃			m
142	3-CH ₃ O,4-CH ₃ -C ₆ H ₃			m
143	2,4,6-tri-F-C ₆ H ₂			m
144	2,4,6-tri-Cl-C ₆ H ₂			m
145	2,4,6-tri-CH ₃ -C ₆ H ₂			m
146	2,6-di-F,4-Cl-C ₆ H ₂			m
147	2,6-di-Me,4-F-C ₆ H ₂			m
148	2,6-di-Cl,4-F-C ₆ H ₂			m
149	2,3,5,6-tetra-Cl-C ₆ H			m
150	Pentafluorphenyl			m
151	Pentachlorphenyl			m
152	H			m
153	CH ₃			m
154	CH ₃ CH ₂			m
155	CH ₃ CH ₂ CH ₂			m
156	(CH ₃) ₂ CH			m
157	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂			m
158	(CH ₃) ₃ C			m
159	Cyclohexyl			m
160	CH ₂ :CHCH ₂			m
161	E-C ₆ H ₅ CH:CHCH ₂			m
162	CH ₂ :C(CH ₃)CH ₂			m
163	E-CH ₃ CH:CHCH ₂			m
164	2-Tetrahydropyranyl			m
165	2-Pyridyl			m
166	3-Pyridyl			m
167	4-Pyridyl			m
168	2-(5'-CF ₃ -pyridyl)			m
169	2-Pyrimidyl			m
170	4-Pyrimidyl			m
171	5-Pyrimidyl			m
172	3,4-methylenedioxyphenyl			m
173	1-Naphthyl			m
174	2-Naphthyl			m
175	CH ₃ SCH ₂			m
176	C ₆ H ₅ SCH ₂			m
177	C ₆ H ₅	Öl	6,24	m
178	2-Furyl			m
179	3-Furyl			m
180	2-Thiophenyl			m
181	3-Thiophenyl			m
182	2-Pyrrolyl			m
183	3-Pyrrolyl			m
184	C ₆ H ₅ CH ₂			m
185	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)			m
186	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂			m

1 Chemische Umlagerung des Singulets vom olefinischen Proton an der β-Methoxyacrylatgruppe (ppm von Tetramethylsilan).
Lösungsmittel: CDCl₃

Tabelle V

Tabelle V enthält Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin die Gruppe R alle die Gruppen R enthält, die in Tabelle IV für jedes der folgenden Substitutionsmodelle am oben dargestellten Phenylring aufgeführt sind. Die Acrylatgruppe kann in jedem Fall entweder die E- oder die Z-Geometrie aufweisen.

Y	Z
3-F	H
4-F	H
5-F	H
6-F	H
3-Cl	H
4-Cl	H
5-Cl	H
6-Cl	H
3-CH ₃	H
4-CH ₃	H
5-CH ₃	H
6-CH ₃	H
3-NO ₂	H
4-NO ₂	H
5-NO ₂	H
6-NO ₂	H
5-CF ₃	H
3-NO ₂	5-Cl
3-NO ₂	5-NO ₂
5-SCH ₃	H
4-CH ₃ O	5-CH ₃ O
4-(CH ₃) ₂ N	H
4,5-methylenedioxy	

Tabelle VI: Ausgewählte Protonen-NMR-Daten

Tabelle VI zeigt ausgewählte Protonen-NMR-Daten für bestimmte in den Tabellen I bis V beschriebene Verbindungen, die darin als Öle gekennzeichnet werden. Die chemischen Umlagerungen werden in ppm von Tetramethylsilan gemessen, und Deuteriochloroform wurde durchweg als Lösungsmittel verwendet. Es werden folgende Abkürzungen angewandt:

br = breit t = Triplett
s = Singulett q = Quartett
d = Dublett m = Multiplett

Verbin- dung Nr.	Tabelle Nr.	
3	I	1,27 (3 H, t J 7 Hz), 3,83 (3 H, s), 4,21 (2 H, q J 7 Hz), 7,32 (5 H, brs), 7,53 (1 H, s)
4	I	1,30 (3 H, t J 7 Hz), 3,72 (3 H, s), 4,06 (2 H, q J 7 Hz), 7,31 (5 H, brs), 7,62 (1 H, s).
5	I	1,27 und 1,31 (2 Triplets J 7 Hz, je 3 H), 4,08 und 4,22 (2 Quartetts J 7 Hz, je 2 H), 7,33 (5 H, brs), 7,62 (1 H, s).
6	I	3,81 (3 H, s), 5,21 (2 H, s), 7,34 (10 H, brs), 7,56 (1 H, s).
8	I	1,49 (9 H, s), 3,82 (3 H, s), 7,31 (5 H, brs), 7,44 (1 H, s).
15	I	1,42 (9 H, s), 3,70 (3 H, s), 3,50 (2 H, s), 7,37 (1 H, s).
16	I	1,28 (9 H, s), 3,83 (3 H, s), 6,46 (2 H, s), 7,87 (1 H, s).
20	I	3,67 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 5,18 (1 H, dd J 11 und 1 Hz), 5,65 (1 H, dd, J 18 und 1 Hz), 6,68 (1 H, dd, J 18 und 11 Hz), 7,57 (1 H, s).
26	I	3,78 (3 H, s), 3,95 (3 H, s), 6,70 (1 H, s).
28	I	2,18 (3 H, s), 3,68 (3 H, s), 3,82 (3 H, s), 7,55 (1 H, s).
30	I	3,68 (3 H, s), 3,83 (6 H, s), 7,25–7,6 (3 H, m), 7,52 (1 H, s), 7,9–8,1 (1 H, m).
40	I	3,60 (3 H, s), 3,66 (3 H, s), 3,87 (2 H, s), 7,48 (1 H, s).
42	I	3,60 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,80 (2 H, s), 7,50 (1 H, s).
45	I	3,6 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 7,0–8,15 (5 H, m).
52	I	3,66 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 7,51 (1 H, s).
53	I	3,56 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 7,1–7,7 (9 H, m), 7,9–8,1 (1 H, m).
57	I	3,73 (3 H, s), 3,85 (3 H, s), 7,54 (1 H, s).
59	I	3,77 (3 H, s), 3,91 (3 H, s), 6,64 (1 H, s).
65	I	3,05 (3 H, s), 3,43 (3 H, s), 3,61 (3 H, s).
66	I	3,53 (3 H, s), 3,67 (3 H, s), 3,85 (3 H, s), 7,32 (1 H, s).
5	II	3,63 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,80–7,40 (8 H, m), 7,46 (1 H, s).
6	II	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,8–7,0 (4 H, m), 7,14–7,32 (4 H, m), 7,45 (1 H, s).
7	II	3,62 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 7,48 (1 H, s).
28	II	3,66 (3 H, s), 3,80 (3 H, s), 3,82 (3 H, s), 6,8–7,3 (8 H, m), 7,51 (1 H, s).
66	II	3,65 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 7,48 (1 H, s).
153	II	3,70 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 3,82 (3 H, s), 7,53 (1 H, s).
159	II	1,1–2,1 (1 OH, m), 3,65 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 4,20 (1 H, brs), 7,38 (1 H, s).
160	II	3,63 (3 H, s), 3,80 (3 H, s), 4,51 (2 H, d), 5,05–6,39 (3 H, m), 6,70–7,35 (4 H, m), 7,46 (1 H, s).
161	II	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 4,66 (2 H, d), 6,00–7,40 (11 H, m), 7,46 (1 H, s).
181	II	3,54 (3 H, s), 3,88 (3 H, s), 6,60 (1 H, s).
165	II	3,55 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,80 (1 H, d), 6,95 (1 H, m), 7,15–7,40 (4 H, m), 7,43 (1 H, s), 7,65 (1 H, m), 8,19 (1 H, m).
3	III	3,61 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,8–7,3 (8 H, m), 7,47 (1 H, s).
5	III	3,69 (3 H, s), 3,88 (3 H, s), 6,84 (1 H, d), 7,60 (1 H, s), 8,10 (1 H, dd), 8,20 (1 H, d).

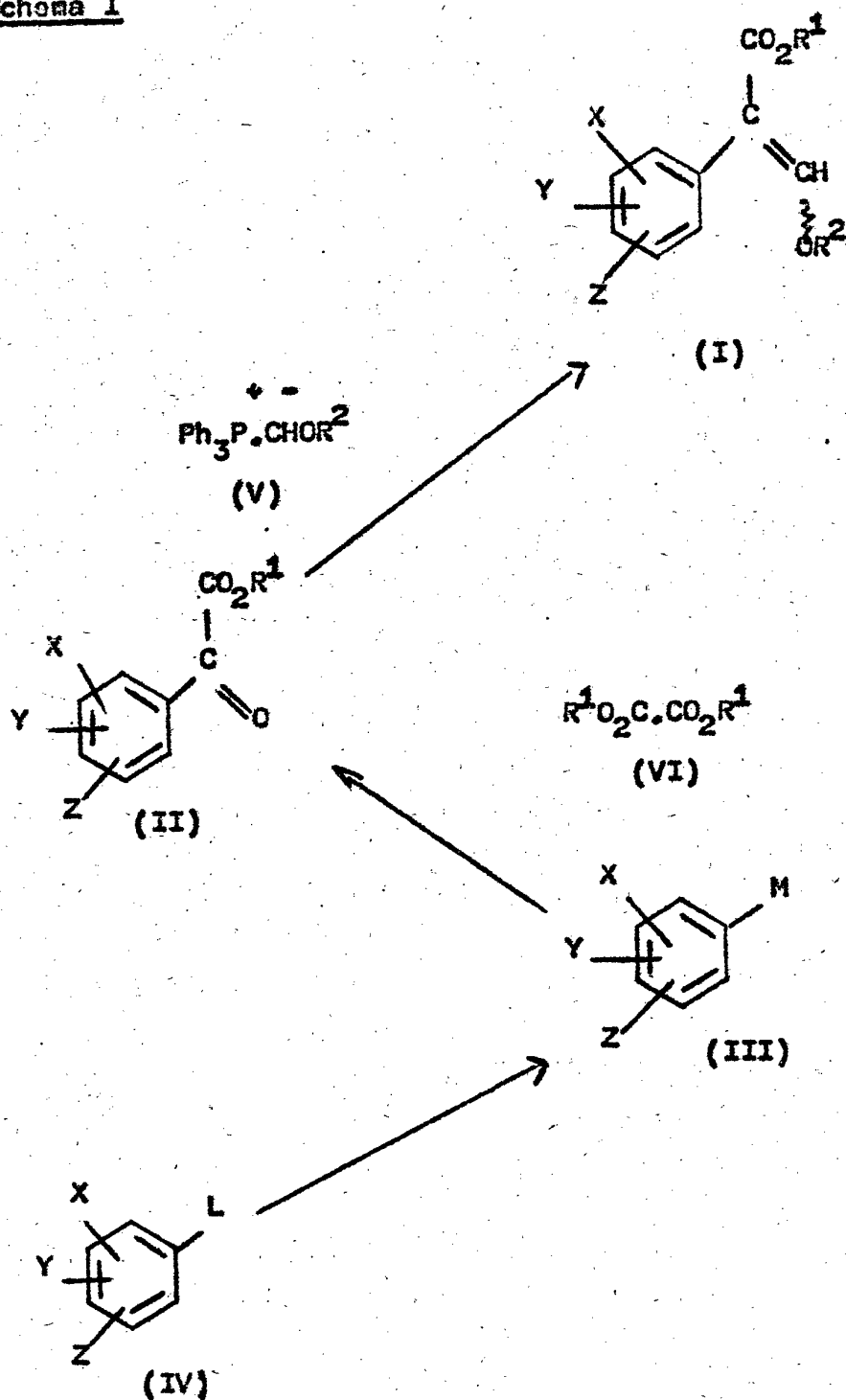
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können aus substituierten Benzenen der allgemeinen Formel (IV) nach den in Schema I erläuterten Schritten hergestellt werden. Im gesamten Schema I haben die Bezeichnungen R¹, R², X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung, ist L ein Halogenatom (Jod, Brom oder Chlor) oder ein Wasserstoffatom und M ist ein Metallatom (z. B. ein Lithiumatom) oder ein Metallatom plus ein assoziiertes Halogenatom (z. B. MgI, MgBr oder MgCl). Somit können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R¹ und R² keine Wasserstoffatome sind, durch Behandlung von Ketoestern der allgemeinen Formel (II, worin R¹ kein Wasserstoffatom ist) mit Phosphoranen der allgemeinen Formel (V, worin R² kein Wasserstoffatom ist) in einem zweckmäßigen Lösungsmittel, z. B. Diethylether, hergestellt werden (siehe beispielsweise: W. Steglich, G. Schramm, T. Anke und F. Oberwinkler, EP 0044448, 4, 7, 80).

Ketoester der allgemeinen Formel (II, worin R¹ kein Wasserstoffatom ist) können durch Behandlung von metallierten Arten (III) mit einem Oxalat (VI, worin R¹ kein Wasserstoffatom ist) in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Diethylester oder Tetrahydrofuran, hergestellt werden. Das bevorzugte Verfahren verlangt oftmals die langsame Zugabe einer Lösung der metallierten Spezies (III) zu einer gerührten Lösung eines Überschusses von Oxalat (VI) (siehe beispielsweise L. M. Weinstock, R. B. Currie und A. V. Lovell, **Synthetic Communications**, 1981, 11, 943 und darin angeführte Literatur).

Die metallierten Spezies (III), in denen M = MgI, MgBr oder MgCl (Grignard Reagenzien) sind, können mit Hilfe von Standard-Verfahren aus den entsprechenden aromatischen Halogeniden (IV), in denen L = I, Br bzw. Cl ist, hergestellt werden. Mit bestimmten Substituenten X, Y und Z können die metallierten Spezies (III), in denen M = Li ist, durch direkte Lithiation von Verbindungen (IV), in denen L = H ist, unter Verwendung einer starken Lithiumbase, z. B. n-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid, hergestellt werden (siehe beispielsweise H. W. Gschwend und H. R. Rodriguez, **Organic Reactions**, 1979, 26, 1).

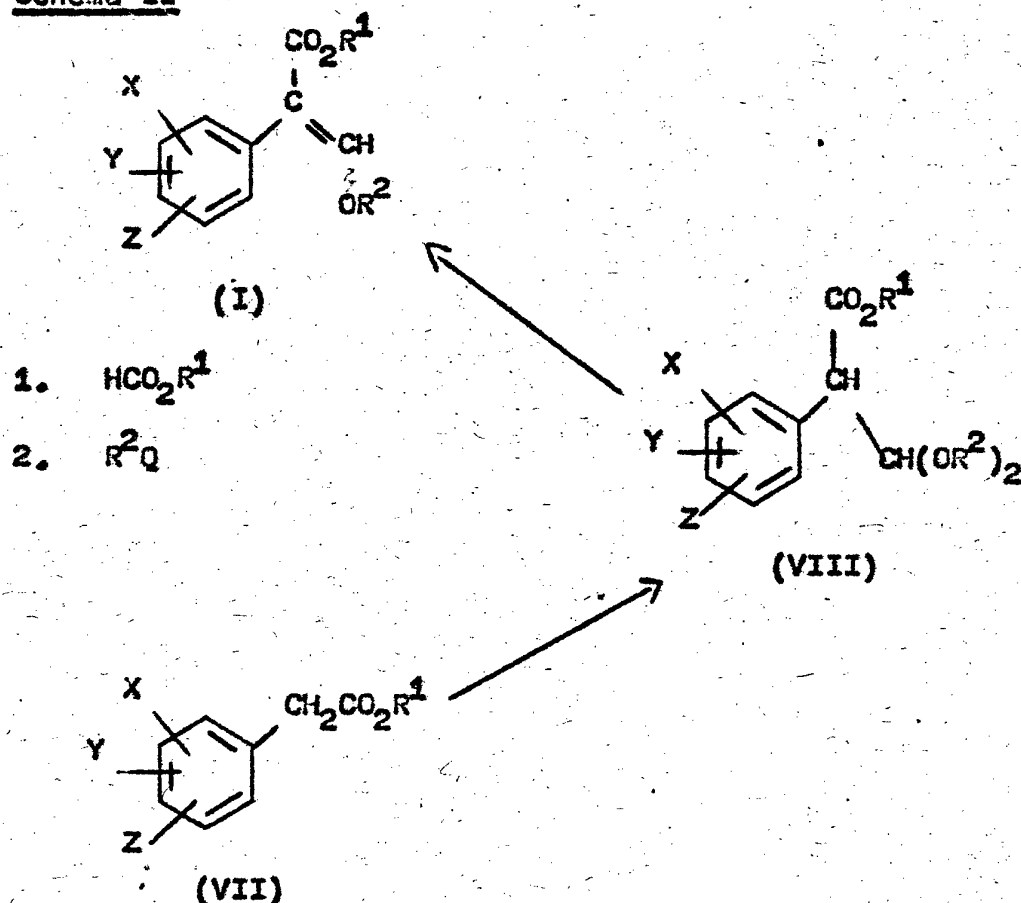
Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) können mit Hilfe von in der chemischen Literatur beschriebenen Standardverfahren hergestellt werden.

Schema I



Alternative Verfahren zur Herstellung von Ketoestern der allgemeinen Formel (I), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) werden in der chemischen Literatur beschrieben (siehe beispielsweise D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, B. Meek, J. F. Saville und M. R. Stillings, *J. Med. Chem.*, 1983, **26**, 1353; D. Horne, J. Gaudino und W. J. Thompson, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 3529; und G. P. Axiotis, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 1509).

Alternative Möglichkeiten für erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Schema II gezeigt. Im gesamten Schema II haben die Bezeichnungen R^1 , R^2 , X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung.

Schema II

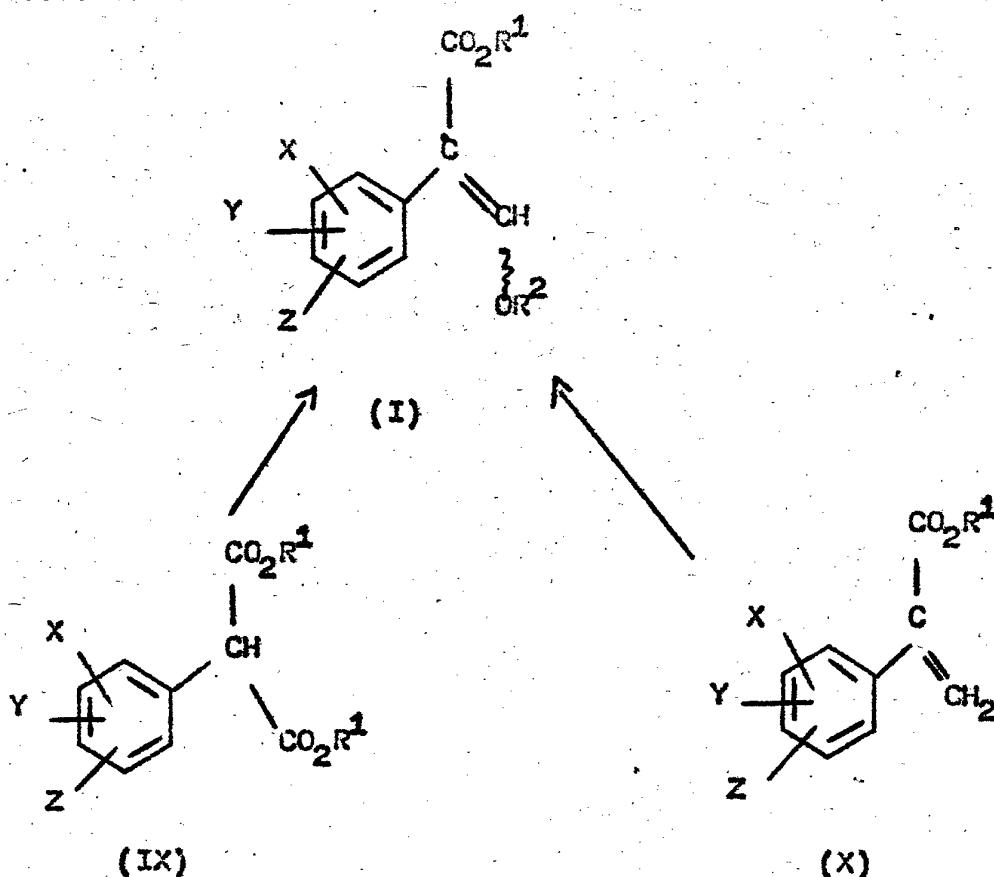
Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist, können durch Behandlung von Phenylacetaten der allgemeinen Formel (VII), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) mit einer Base und einem Ameisensäureester, z.B. Methylformiat oder HCO_2R^1 , worin R^1 die oben erläuterte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist, in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt werden. Wenn die Reaktion mit einer Spezies der allgemeinen Formel R^2Q , worin R^2 die oben erläuterte Bedeutung hat, aber kein Wasserstoffatom ist und Q eine abgehende Gruppe, z.B. ein Halogenatom ist, abgeschreckt wird, können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^2 kein Wasserstoffatom ist, gewonnen werden. Wenn die Reaktion dagegen mit Wasser abgeschreckt wird, werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gewonnen, worin $\text{R}^2 = \text{H}$ ist.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen $\text{R}^2 = \text{H}$ ist, können in Verbindungen (I), in denen R^2 kein Wasserstoffatom ist, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit einer Base (z.B. Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid) und einer Spezies der allgemeinen Formel R^2Q , worin R^2 und Q die oben erläuterte Bedeutung haben, in einem geeigneten Lösungsmittel umgewandelt werden.

Des weiteren können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, aus Acetalen der allgemeinen Formel (VIII), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, unter entweder basischen oder sauren Bedingungen in geeigneten Lösungsmitteln und bei geeigneten Temperaturen hergestellt werden. Ein Beispiel für eine geeignete Base ist Lithiumdiisopropylamid, und Kaliumhydrogensulfat ist ein Beispiel für ein geeignetes saures Reagens (siehe T. Yamada, H. Hagiwara und H. Uda, *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 838, und darin genannte Literatur).

Acetale der allgemeinen Formel (VIII), worin weder R^1 noch R^2 Wasserstoffatome sind, können aus Phenylelessigsäureestern der allgemeinen Formel (VII), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) durch Behandlung mit Alkylsilylketenacetalderivaten der Spezies (VII) mit Trialkylorthoformiaten in Gegenwart einer Lewis-Säure in einem geeigneten Lösungsmittel und bei einer geeigneten Temperatur hergestellt werden (siehe beispielsweise K. Saigo, M. Osaki und T. Mukaiyama, *Chem. Letts.*, 1976, 769).

Alternative Wege zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Schema III gezeigt. Im gesamten Schema III haben die Bezeichnungen R^1 , R^2 , X, Y und Z die oben erläuterte Bedeutung.

Schema III

Somit können Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R^1 kein Wasserstoffatom ist und $R^2 = H$, durch teilweise Reduktion von Malonatderivaten (IX, worin R^1 kein Wasserstoffatom ist) unter Verwendung eines Reduktionsmittels, z. B. Lithiumaluminiumhydrid, in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Diethylether, erzeugt werden (siehe beispielsweise M. Barczai-Beke, G. Dornyei, G. Toth, J. Tamas und Cs. Szantay, *Tetrahedron*, 1976, **32**, 1153 und darin enthaltene Literaturangaben).

Außerdem können Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aus Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel (X) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom, einem Reagens der allgemeinen Formel R^2OM , in der R^2 und M die oben erläuterte Bedeutung haben, und Natriumhydrogensulfat oder einer verwandten chemischen Verbindung hergestellt werden (siehe beispielsweise G. Show und R. N. Warrenner, *Journal of the Chemical Society*, 1958, 153 und darin enthaltene Literaturangaben).

Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), (IX) und (X) können mit Hilfe von in der chemischen Literatur beschriebenen Standard-Verfahren hergestellt werden.

Alle oben genannten Verfahren, entweder insgesamt oder in irgendeinem Teil (Schritt) oder in Teilen (Schritten) davon, in jeder beliebigen Kombination davon sollen als erfindungsgemäße Verfahren angesehen werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Metallkomplexe sind wirksame Fungizide, vor allem bei folgenden Krankheiten:

Pyricularia oryzae bei Reis

Puccinia recondita, **Puccinia striiformis** und andere Restkrankheiten bei Weizen, **Puccinia hordei**, **Puccinia striiformis** und andere Restkrankheiten bei Gerste und Rostkrankheiten an anderen Wirtspflanzen, z. B. Kaffee, Birnen, Äpfel, Erdnüssen, Gemüsen und Zierpflanzen.

Erysiphe graminis (Getreidemehltau) bei Gerste und Weizen und andere Getreidemehltauarten bei verschiedenen Wirtspflanzen wie **Sphaerotheca macularis** bei Hopfen.

Sphaerotheca fuliginea bei Kürbisgewächsen (z. B. Gurken), **Podosphaera leucotricha** bei Äpfeln und **Uncinula necator** bei Reben.

Helminthosporium spp., **Rhynchosporium** spp., **Septoria** spp., **Pseudocercospora herpotrichoides** und **Gauomannomyces graminis** bei Getreidearten. **Cercospora arachidicola** und **Cercosporidium personata** bei Erdnüssen und andere **Cercospora**-Spezies bei anderen Wirtspflanzen, zum Beispiel Zuckerrüben, Bananen, Sojabohnen und Reis.

Botrytis cinerea (Grauschimmel) bei Tomaten, Erdbeeren, Gemüsearten, Weinreben und anderen Wirtspflanzen.

Alternaria-Spezies bei Gemüse (Gurken), Ölsaaten, Raps, Äpfeln, Tomaten und anderen Wirtspflanzen. **Venturia inaequalis** (Schorf) bei Äpfeln, **Plasmopara viticola** bei Weinreben. Andere Arten von bereiftem Mehltau wie **Bremia lactucae** bei Salat,

Peronospora spp. bei Sojabohnen, Tabak, Zwiebeln und anderen Wirtspflanzen und **Pseudoperonospora humili** bei Hopfen und **Pseudoperonospora cubensis** bei Kürbispflanzen. **Phytophthora infestans** bei Kartoffeln und Tomaten und andere **Phytophthora** spp. bei Gemüse, Erdbeeren, Avokados, Pfeffer, Zierpflanzen, Tabak, Kakao und anderen Wirtspflanzen

Thanatephorus cucumeris bei Reis und andere **Rhizoctonia**-Spezies bei verschiedenen Wirtspflanzen, z. B. Weizen und Gerste, Gemüsearten, Baumwolle und Gras.

Einige der Verbindungen haben außerdem einen breiten Wirksamkeitsbereich gegen Fungi in vitro gezeigt. Sie sind gegen verschiedene nach der Ernte auftretende Krankheiten von Früchten (z. B. *Penicillium digitatum* und *italicum* sowie *Trichoderma viride* bei Orangen und *Gloeosporium musarum* bei Bananen) wirksam.

Des weiteren sind einige der Verbindungen wirksame Saatbeizmittel gegen *Fusarium* spp., *Septoria* spp., *Tilletia* spp.

(Weizenbrand, eine vom Saatgut stammende Krankheit bei Weizen), *Ustilago* spp., *Helminthosporium* spp. bei Getreidearten, *Rhizoctonia solani* bei Baumwolle und *Pyricularia oryzae* bei Reis.

Die Verbindungen können acropetal in das Pflanzengewebe eindringen. Außerdem können die Verbindungen so flüchtig sein, daß sie in der Dampfphase gegen auf den Pflanzen befindliche Pilze wirksam sind.

Die Verbindungen können auch als industrielle (im Gegensatz zu landwirtschaftlichen) Fungizide eingesetzt werden, z. B. zur Verhinderung von Pilzbefall von Holz, Häuten, Leder und vor allem Farbanstrichen.

Einige der Verbindungen zeigen herbizide Wirksamkeit und können in der entsprechend größeren Anwendungsmenge zur Bekämpfung von Unkräutern verwendet werden.

Einige der Verbindungen zeigen außerdem auch eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirksamkeit und können für diesen Zweck wieder in entsprechenden Anwendungsmengen eingesetzt werden. Die Erfindung umfaßt daher die oben erläuterten Anwendungszwecke der Verbindungen (und der diese enthaltenden Zusammensetzungen) zusätzlich zu ihrem prinzipiellen Einsatz als Fungizide.

Die Verbindungen können als solche für fungizide Zwecke angewandt werden, werden aber meistens zu Zusammensetzungen für einen derartigen Gebrauch formuliert. Die Erfindung betrifft daher eine fungizide Zusammensetzung, die aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach obiger Definition oder einem Metallkomplex davon und wahlweise einem Träger- oder Verdünnungsmittel besteht.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Bekämpfung von Fungi, das darin besteht, daß auf die Pflanze, die Samen einer Pflanze oder den Standort der Pflanze oder des Samens eine Verbindung oder ein Metallkomplex davon nach obiger Definition angewandt wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Metallkomplexe können in einer Reihe von Formen angewandt werden. Sie können beispielsweise formuliert oder unformuliert, direkt auf das Blattwerk einer Pflanze aufgebracht werden, oder sie können auch auf Büsche oder Bäume, auf Samen oder ein anderes Medium, in dem Pflanzen, Büsche oder Bäume wachsen oder angepflanzt werden sollen, aufgebracht werden, oder sie können aufgespritzt, aufgestäubt oder als Creme- oder Pasteformulierung aufgetragen werden, oder sie können in Form eines Dampfes angewandt oder als Granulate mit verzögerter Freisetzung verwendet werden. Die Anwendung kann für jeden beliebigen Teil der Pflanze, des Busches oder Baumes erfolgen, zum Beispiel für das Blattwerk, die Stämme, Zweige oder Wurzeln, oder für den die Wurzeln umgebenden Boden, oder für die Samen, bevor sie gepflanzt werden, oder allgemein für den Boden oder für Reiswasserfelder oder hydropone Anbausysteme. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Pflanzen oder Bäume eingespritzt werden, oder sie können auch auf Pflanzen unter Anwendung elektrodynamischer Sprühtechniken oder anderer Sprühneblermethoden aufgesprüht werden.

Unter der hier gebrauchten Bezeichnung „Pflanze“ sind Sämlinge, Büsche und Bäume zu verstehen. Außerdem umfaßt das erfindungsgemäße fungizide Verfahren vorbeugende, schützende, prophylaktische und ausrottende Behandlung.

Die Verbindungen werden für landwirtschaftliche und gartenbauliche Zwecke vorzugsweise in Form einer Zusammensetzung verwendet. Die Art der verwendeten Zusammensetzung wird in jedem Falle von dem betreffenden vorgesehenen Zweck abhängen. Die Zusammensetzungen können in Form von Stäubepulvern oder Granulaten verwendet werden, die den Wirkstoff und ein festes Träger- oder Verdünnungsmittel enthalten, zum Beispiel Füllstoffe wie Kaolin, Bentonit, Kieselgur, Dolomit, Calciumcarbonat, Talk, pulverisierte Magnesia, Fullererde, Gips, Hewitt-Erde, Diatomeenerde und Porzellanerde. Diese Granulate können vorgeformte Granulate sein, die sich für die Anwendung auf dem Boden ohne weitere Behandlung eignen. Solche Granulate können entweder durch Imprägnieren von Pellets des Füllstoffes mit dem Wirkstoff oder durch Pelletisieren eines Gemisches aus Wirkstoff und pulverisiertem Füllstoff hergestellt werden. Zusammensetzungen für das Beizen von Saatgut können zum Beispiel ein Mittel (beispielsweise ein Mineralöl) enthalten, das die Haftfähigkeit der Zusammensetzung an den Samen unterstützt; alternativ kann der Wirkstoff für Saatgutbeizzwecke unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels (zum Beispiel N-Methylpyrrolidon oder Dimethylformamid) formuliert werden.

Die Zusammensetzungen können auch in Form von dispergierbaren Pulvern, Granulaten oder Körnchen vorliegen, die ein Netzmittel zur Erleichterung der Dispersion des Pulvers oder der Körnchen in Flüssigkeiten, die auch Füllstoffe oder Suspensionsmittel enthalten können, aufweisen können.

Die wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen können durch Auflösen des Wirkstoffes (der Wirkstoffe), in einem organischen Lösungsmittel, das wahlweise Netz-, Dispergier- oder Emulgiermittel enthalten kann, und anschließende Zugabe der Mischung zu Wasser, das gleichfalls Netz-, Dispergier- oder Emulgiermittel enthalten kann, hergestellt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind Ethylendichlorid, Isopropylalkohol, Propylenglykol, Diacetonalkohol, Toluol, Kerosen, Methyl-naphthalen, die Xylene, Trichlorethylen, Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol und Glycolether (z. B. 2-Ethoxyethanol und 2-Butoxyethanol).

Die als Sprühmittel vorgesehenen Zusammensetzungen können auch in Form von Aerosolen vorliegen, wobei die Formulierung in einem Behälter unter Druck in Gegenwart eines Treibmittels, z. B. Fluortrichlormethan oder Dichlordifluormethan aufbewahrt wird.

Die Verbindungen können im trockenen Zustand mit einem pyrotechnischen Gemisch vermischt werden, um eine Zusammensetzung zu gewinnen, die in geschlossenen Räumen einen die Verbindungen enthaltenden Rauch erzeugen kann. Alternativ können die Verbindungen in einer mikroeingekapselten Form verwendet werden. Sie können auch zu bioabbaubaren Polymerformulierungen formuliert werden, um eine langsame, gesteuerte Freisetzung der aktiven Substanz zu erzielen. Durch die Zugabe geeigneter Zusatzstoffe, zum Beispiel von Zusatzstoffen zur Verbesserung der Verteilung, der Haftfestigkeit und der Beständigkeit gegenüber Regen auf behandelten Oberflächen, können die verschiedenen Zusammensetzungen besser für die verschiedenen Anwendungsfälle angepaßt werden.

Die Verbindungen können als Mischungen mit Düngemitteln (z. B. Stickstoff-, kalium- oder phosphorhaltigen Düngemitteln) verwendet werden. Zusammensetzungen, die nur aus Granulaten des Düngemittels, die die Verbindung enthalten, zum Beispiel damit beschichtet sind, bestehen, werden bevorzugt. Solche Granulate enthalten möglichst bis zu 25 Ma.-% der Verbindung. Die Erfindung betrifft daher auch eine Düngemittelzusammensetzung, die die Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder einen Metallkomplex davon enthält.

Die Zusammensetzungen können auch in Form von flüssigen Präparaten zur Verwendung als Tränke- oder Sprühmittel vorliegen, bei denen es sich im allgemeinen um wäßrige Dispersionen oder Emulsionen handelt, die den Wirkstoff in Gegenwart eines oder mehrerer oberflächenaktiver Mittel, z. B. Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgiermittel oder Suspendiermittel, enthalten; oder bei denen es sich um Sprühformulierungen der Art handelt, die sich für die Anwendung bei elektrodynamischen Sprühtechniken eignen. Die oben genannten Mittel können kationische, anionische oder nichtionische Mittel sein. Geeignete kationische Mittel sind quaternäre Ammoniumverbindungen, zum Beispiel Cetyltrimethylammoniumbromid. Geeignete anionische Mittel sind Seifen, Salze aliphatischer Monoester von Schwefelsäure (zum Beispiel Natriumlaurylsulfat) und Salze sulfonierter aromatischer Verbindungen (zum Beispiel Natriumdodecylbenzensulfonat, Natrium-, Calcium- oder Ammoniumlignosulfonat, Butylnaphthalensulfonat und ein Gemisch von Natriumdiisopropyl- und -triisopropyl-naphthalensulfonaten).

Geeignete nichtionische Mittel sind die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalkoholen wie Oleyl- oder Cetylalkohol, oder mit Alkylphenolen wie Octyl- oder Nonylphenol und Octylcresol. Andere nichtionische Mittel sind die von langkettigen Fettsäuren und Hexitolanhydriden abgeleiteten partiellen Ester, die Kondensationsprodukte von diesen partiellen Estern mit Ethylenoxid und die Lecithine. Geeignete Suspendiermittel sind hydrophile Kolloide (zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon und Natriumcarboxymethylcellulose) und die Pflanzengummi (zum Beispiel Akaziengummi und Tragantgummi).

Die zur Verwendung als wäßrige Dispersionen oder Emulsionen vorgesehenen Zusammensetzungen werden im allgemeinen in Form eines Konzentrates geliefert, das einen hohen Anteil des Wirkstoffes (der Wirkstoffe) enthält, und das Konzentrat muß vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden. Diese Konzentrate müssen oftmals über längere Zeit gelagert werden können und sich nach einer solchen Lagerung mit Wasser zur Bildung wäßriger Präparate verdünnen lassen, die so lange homogen bleiben, daß sie mit Hilfe herkömmlicher und elektrodynamischer Sprühergeräte aufgebracht werden können. Die Konzentrate können im allgemeinen bis zu 95 Ma.-%, am besten 10 bis 85 Ma.-%, zum Beispiel 25 bis 60 Ma.-%, Wirkstoffe (e) enthalten. Diese Konzentrate enthalten meist organische Säuren (z. B. Alkaryl- oder Arylsulfonsäuren wie Xylensulfonsäure oder Dodecylbenzensulfonsäure), weil durch das Vorhandensein derartiger Säuren die Löslichkeit des Wirkstoffes (der Wirkstoffe) in den häufig in den Konzentraten verwendeten polaren Lösungsmitteln erhöht werden kann. Die Konzentrate enthalten möglichst auch einen hohen Anteil von oberflächenaktiven Mitteln, so daß ausreichend beständige Emulsionen in Wasser gewonnen werden können. Nach der Verdünnung zur Bildung wäßriger Präparate können derartige Präparate je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck variierende Mengen des Wirkstoffes (der Wirkstoffe) enthalten, es kann aber ein wäßriges Präparat, das 0,0005 oder 0,01 Ma.-% bis 10 Ma.-% Wirkstoff (e) enthält, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch noch eine andere Verbindung(en) mit biologischer Wirksamkeit enthalten, z. B. Verbindungen mit ähnlicher oder ergänzender fungizider Wirksamkeit oder Verbindungen, die das Pflanzenwachstum regulierende, herbizide oder insektizide Wirksamkeit besitzen.

Die andere fungizide Verbindung kann beispielsweise eine Verbindung sein, die Ährenkrankheiten bei Getreidearten (z. B. Weizen) wie *Septoria*, *Gibberella* und *Helminthosporium* spp., auf den Samen und den Boden zurückzuführende Krankheiten sowie echten und falschen Mehltau bei Weinreben und echten Mehltau und Schorf bei Äpfeln usw., bekämpfen kann. Diese Mischungen von Fungiziden können ein breiteres Wirkungsspektrum als die Verbindung der Formel (I) alleine aufweisen; weiterhin kann das andere Fungizid eine synergistische Wirkung auf die fungizide Wirksamkeit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) ausüben. Beispiele für die anderen fungiziden Verbindungen sind Carbendazim, Benomyl, Thiophanatmethyl, Thiabendazol, Fuberidazol, Etridazol, Dichlofluanid, Cymoxanil, Oxydixyl, Ofurace, Metalaxyl, Furalaxyl, Benalaxyl, Fosetylaluminium, Fenarimol, Iprodion, Procymidion, Vinclozolin, Penconazole, Myclobutanil, RO 151297, S 3308, Pyrazophos, Ethirimol, Ditalimfos, Tridemorph, Triforin, Nuarimol, Triazbutyl, Guazatin, Propiconazol, Prochloraz, Flutriafol, Chlortriazol, d. h. die Chemikalie 1-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-hexan-2,01, DPX H 6573 (1-((bis-4-fluorphenyl)methylsilyl)methyl-1 H-1,2,4-triazol, Triadimefon, Triadimenol, Diclobutrazol, Fenpropimorph, Fenpropidin, Triademorph, Imazalil, Fenfuram, Carboxin, Oxy-carboxin, Methfuroxam, Dodemorph, BAS 454, Blastocidin S, Kasugamycin, Edifenphose, Kitazin P, Phthalid, Probenazol, Isoprothiolan, Tricyclazol, Pyrochilan, Chlorbenzthiazon, Neosozin, Polyoxin D, Validamycin, A, Repronil, Flutolanil, Penycuron, Diclomezin, Phenazinoxid, Nickeldimethyldithiocarbamat, Techlofthalam, Bitertanol, Bupirimat, Etaconazol, Streptomycin, Cypofuram, Biloxazol, Chinomethionat, Dimethirimol, Fenapanil, Tolclofosmethyl, Pyroxyfur, Polyram, Maneb, Mancozeb, Captafol, Chlorthalonil, Anilazin, Thiram, Captan, Folpet, Zineb, Propineb, Schwefel, Dinocap, Binapacryl, Nitrothalisopropyl, Dodin, Dithianon, Fentinhydroxid, Fentinacetat, Tecnazen, Chintozen, Dichloran, kupferhaltige Verbindungen wie Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, und Bordeaux-Mischung sowie Organoquecksilberverbindungen wie 1-(2-Cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylharnstoff.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit Boden, Torf oder anderen Pflanzensubstraten zum Schutze der Pflanzen gegen auf die Samen oder den Boden zurückzuführende oder auf dem Blattwerk auftretende Pilzkrankheiten vermischt werden.

Geeignete Insektizide sind Pirimicarb, Dimethoat, Demeton-s-methyl, Formothion, Carbaryl, Isoprocarb, XMC, BPMC, Carbofuran, Carbosulfan, Diazinon, Fenthion, Fenitrothion, Phenthoat, Chlorpyrifos, Isoxathion, Propaphose, Monocrotophas, Buprofezin, Ethroproxyfan und Cycloprothrin.

Bei der das Pflanzenwachstum regulierenden Verbindung kann es sich um eine Verbindung handeln, die Unkräuter oder die Samenkopfbildung bekämpft oder selektiv das Wachstum von weniger erwünschten Pflanzen (z. B. Gräsern) bekämpft.

Beispiele für das Pflanzenwachstum regulierende Verbindungen zur Verwendung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Gibberilline (z. B. GA₃, GA₄ oder GA₇), die Auxine (z. B. Indoleessigsäure, Indolbuttersäure, Naphthoxyessigsäure oder Naphthylessigsäure), die Cytokine (z. B. Kinetin, Diphenylharnstoff, Benzimidazol, Benzyladenin oder Benzylaminopurin), Phenoxylessigsäuren (z. B. 2,4-D oder MCPA), substituierte Benzoessäuren (z. B. Trijodbenzoessäure), Morphactine (z. B. Chlorfluorecol), Maleinylhydrazin, Cyphosat, Glyphosin, langkettige Fettalkohole und -säuren, Dikegulac, Paclobutrazol, Flurprimidol, Fluoridamid, Mefluidid, substituierte quaternäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen (z. B. Chlormequat, Chlorphonium oder Mepiquatchlorid), Ethepon, Carbetamid, Methyl-3,6-dichloranisat, Daminozid, Asulam, Abszisinsäure, Isopyrimol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure, Hybroxybenzonitrile (z. B. Bromxylinil), Difenzoquat, Benzoylprop-ethyl-3,6-dichlorpicolinsäure, paclobutrazol, Fenpentezol, Inabenfid, Triapenthenol und Tecnazen.

Ausführungsbeispiele

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung erläutert. In allen diesen Beispielen bezieht sich der Ausdruck „Ether“ auf Diethylether, wurde Magnesiumsulfat zum Trocknen von Lösungen verwendet, und wurden Reaktionen, die wasserempfindliche Zwischenverbindungen ergeben, unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Wenn nichts anderes gesagt wird, wurde die Chromatographie unter Verwendung von Silicagel als stationäre Phase durchgeführt. Wenn angegeben, sind Infrarot- und NMR-Daten selektiv; es wurde nicht versucht, jede Absorption aufzuzeichnen. Es werden immer die folgenden Abkürzungen angewandt:

THF = Tetrahydrofuran	S = Singulett
DMF = N,N-Dimethylformamid	d = Dublett
GC = Gaschromatographie	t = Triplett
MS = Massenspektrum	m = Multiplett

Beispiel 1

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **2E, 1"Z-Methyl-3-methoxy-2-[2'-(2"-phenylethenyl)phenyl]propenoat** (Verbindung Nummer 13 von Tabelle I) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (5,30g) wurde in einer einzigen Portion zu einer kräftig gerührten Suspension von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (21,02g) in trockenem Ether (250 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde das resultierende orangefarbene Gemisch mit einer Lösung von 2-Brombenzaldehyd (5,00g) in trockenem Ether (50 ml) behandelt, und das Gemisch zeigte eine hellere Farbe. Nach einer weiteren Stunde wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeengt und unter Verwendung von Dichlormethan als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (5,95g, Ausbeute 85%), ein fast farbloses Öl, als ein 6:1-Gemisch von **Z:E**-Isomeren (durch GC/MS) entstand.

Eine Lösung des Grignard-Reagens, die aus einem Teil des Gemisches oder oben beschriebenen Isomere von 1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (5,58g) und Magnesium (0,63g) in trockenem THF (20 ml) hergestellt worden war, wurde im Laufe von 30 Minuten tropfenweise zu einer gerührten, auf -15°C gekühlten Lösung von Dimethyloxalat (5,06g) in trockenem THF (40 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten lang bei etwa -15°C gerührt, anschließend eine Stunde lang bei Raumtemperatur, danach in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeengt und danach zweimal [(i) 30% Ether in Benzin; (ii) 20% Hexan in Dichlormethan] chromatographiert, so daß isomerisch reines **Z-Methyl-2-(2'-phenylethenyl)phenylglyoxalat** (1,76g, Ausbeute 31%) in Form eines gelben Öls gewonnen wurde, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): Delta 3,87 (3H, s), 6,78 (Zentrum von 2 Dubletts, je 1H, J 12 Hz) ppm.

Kalium-*tert*-butoxid (2,00g) wurde als eine einzige Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)-triphenylphosphoniumchlorid (6,78g) in trockenem Ether (80 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von **Z-Methyl-2-(2'-phenylethenyl)-phenylglyoxalat** (1,76g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verblaßte. Nach 1½ Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, durch eine kurze Säule von Silicagel mit Dichlormethan geleitet, danach sorgfältig unter Verwendung von 30%igem Ether in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,46g, Ausbeute 24%) in Form eines Öls gewonnen wurde, Infrarot (Film): 1715, 1635 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): Elta 3,62 (3H, S), 3,73 (3H, S), 6,58 (2H, s), 7,50 (1H, s) ppm.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **E- und Z-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat** (Verbindungen Nr. 1 und 2 von Tabelle I) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (9,52g) wurde als eine einzige Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (34,3g) in trockenem Ether (300 ml) gegeben. Nach 45 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von Methylbenzoylformiat (8,20g) in trockenem Ether (100 ml) behandelt (Farbe verblaßt, exotherm). Nach 3 Stunden wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, mit Magnesiumsulfat und Holzkohle behandelt, anschließend unter reduziertem Druck eingeengt, so daß das Rohprodukt (36,39g) in Form eines gelben Öls gewonnen wurde, das beim Stehen teilweise auskristallisierte. Es wurde durch Silicagel unter Verwendung von Dichlormethan geleitet, danach sorgfältig unter Verwendung von Dichlormethan:Benzin (2:1) chromatographiert, um **E-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat** (4,83g, Ausbeute 50%) in Form eines schwach gelben, zuerst eluierten Öls, Infrarot (Film): 1710, 1630 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): Delta 7,55 (s, olefinisches Proton) und **Z-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat** (3,43g, Ausbeute 36%), das als zweites eluierte, in Form eines hellgelben Öls, Infrarot (Film): 1715, 1630 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): Delta 3,76 (3H, s), 3,90 (3H, s), 6,65 (1H, s), 7,28 (5H, s) ppm., zu gewinnen.

Eine Probe von **E-Methyl-3-methoxy-2-phenylpropenoat**, das aus Methylphenylacetat nach dem in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, das heißt durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat, wurde beim Stehen fest und hatte einen Schmelzpunkt von 37 bis 38°C .

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird die Herstellung von **2E, 1"E- und 2Z, 1"E-Methyl-3-methoxy-2-[2'-(2"-phenylethenyl)phenyl]-propenoat** (Verbindungen Nr. 9 und 10 von Tabelle I) erläutert.

Eine Lösung von 2-Brombenzaldehyd (18,50g) in trockenem Ether (20 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Benzylmagnesiumchlorid [hergestellt aus Benzylchlorid (12,64g) und Magnesium (2,68g)] in trockenem Ether (120 ml) gegeben, so daß sich während der Zugabe ein dickes Präzipitat bildete. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend in Wasser gegossen, mit 2M Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und unter Verwendung von Dichlormethan und Benzin (1:1) als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (10,95g, Ausbeute 40%) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 84 bis 85°C gewonnen wurde.

Ein gerührtes Gemisch von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (15,50 g) und Orthophosphorsäure (150 ml) wurde 1 Stunde lang auf 170°C gehalten und danach in geeistes Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, um das Rohrprodukt im Form eines orangefarbenen Öls (14,29 g) zu gewinnen. Die Verdampfungs-Destillation (0,3 Torr; Ofentemperatur 140°C) ergab E-1-Phenyl-2-(2-Bromphenyl)ethylen (12,53 g, Ausbeute 86%) in Form eines hellgelben Öls mit einer Reinheit von 97% nach GC.

Eine Lösung des aus E-1-Phenyl-2-(2-bromphenyl)ethylen (8,56 g) und Magnesium (0,96 g) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) hergestellten Grignard-Reagens wurde im Laufe von 30 Minuten tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Dimethylloxalat (7,76 g) in trockenem Tetrahydrofuran (70 ml), das auf –15°C gekühlt worden war, gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten lang bei etwa –15°C gerührt, anschließend 1 Stunde lang bei Raumtemperatur, danach in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, so daß das Rohrprodukt als gelbes Öl (17,22 g) gewonnen wurde. Durch Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie unter Verwendung von Dichlormethan und Benzin (1:1) als Eluierungsmittel und anschließende Verdampfungs-Destillation (0,07 Torr, Ofentemperatur 170°C) wurde E-Methyl-2-(2'-phenylethenyl)phenylglyoxalat (2,01 g, Ausbeute 23%) in Form eines Öls gewonnen, nach GC rein, ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,78 (3H, s), 6,88 (Mitte von 2 Dubletts, je 1H, J 16Hz) ppm.

Kalium-*tert*-butoxid (2,19 g) wurde in einer einzigen Portion zu einer gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (7,41 g) in trockenem Ether (100 ml) gegeben. Nach 25 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von E-Methyl-2-(2'-phenylglyoxalat (1,92 g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verblaßte. Nach 15 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Verwendung von 30% Ether in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, um (i) das zuerst eluierte 2E, 1"E-Isomere der Titelverbindung in Form eines hellgelben Öls (1,06 g, Ausbeute 50%) zu gewinnen, das beim Stehen auskristallisierte und einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 103–104°C ergab.

Eine aus einem Ether-Benzin-Gemisch rekristallisierte analytische Probe hatte einen Schmelzpunkt von 107 bis 108°C, Infrarot (Nujol Mull): 1700, 1630 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,68 (3H, s), 3,80 (3H, s), 7,06 (2H, s), 7,63 (1H, s) ppm: und (ii) das 2Z, 1"E-Isomere der Titelverbindung, das als zweites eluiert wurde, in Form eines viskosen Öls (0,260 g, Ausbeute 12%) zu gewinnen, Infrarot (Film): 1710, 1625 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): Delta 3,65 (3H, s), 3,92 (3H, s), 6,57 (1H, s), 6,99 und 7,24 (je 1H, d J 16Hz) ppm.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(2-chlor-6-fluorphenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 27 von Tabelle I) erläutert.

Ein Gemisch von Methyl-(2-Chlor-6-fluorphenyl)acetat (5,20 g) und Methylformiat (31,4 ml) in trockenem DMF (40 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (1,23 g) in trockenem DMF (40 ml) bei einer zwischen 0 und 5°C liegenden Temperatur gegeben. Es war kräftige Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 3½ Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach in eine Mischung aus Eis und wäßrigem Natriumcarbonat gegossen und mit Ether gewaschen. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, um Methyl-2-(2-chlor-6-fluorphenyl)-3-hydroxypropenoat (3,44 g) in Form eines weißen Feststoffes zu gewinnen.

Eine gerührte Lösung dieses Rohrproduktes in trockenem DMF (30 ml) wurde nacheinander mit Kaliumcarbonat (4,11 g) und Dimethylsulfat (1,34 ml) behandelt. Das resultierende Gemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, um die Titelverbindung (2,91 g) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 77 bis 78°C zu gewinnen. Durch Auskristallisation aus 60 bis 80°-Benzin wurden farblose Kristalle [2,61 g, Ausbeute 42% von Methyl-(2-chlor-6-fluorphenyl)acetat], mit einem Schmelzpunkt von 79 bis 80°C, ¹NMR (CDCl₃): Delta 3,69 (3H, s), 3,84 (3H, s), 7,62 (1H, s) ppm gewonnen.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(2-phenoxy)-phenyl-3-methoxyacrylat (Verbindung Nummer 1 von Tabelle II) erläutert.

Kalium-*tert*-butoxid (5,6 g) wurde zu einer gerührten Lösung von Diphenylether (12,3 g) in trockenem Ether (150 ml) bei –70°C gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt, danach wurde *n*-Butyllithium (30,5 ml) von 1,62 M Lösung in Hexan) zugesetzt, um eine rot-braune Suspension zu erhalten, die zum Anwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen wurde. Dieses Gemisch wurde im Laufe von 20 Minuten zu einer gerührten Suspension von Dimethylloxalat (11,8 g) in Ether (250 ml) bei –10°C gegeben, anschließend zum Erwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen. Nach 30 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die zusammengekommenen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, anschließend zur Gewinnung eines roten Öls (14,21 g) eingeeengt. Durch Chromatographie unter Verwendung von 20% Ether in Benzin als Eluierungsmittel wurde Methyl-2-phenoxybenzoylformiat (2,23 g) in Form eines gelben Öls gewonnen.

Kalium-*tert*-butoxid (2,64 g) wurde zu einer kräftig gerührten Suspension von (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (8,93 g) in trockenem Ether (100 ml) gegeben. Nach 20 Minuten wurde die resultierende rote Suspension mit einer Lösung von Methyl-2-phenoxybenzoylformiat (2,23 g) in trockenem Ether (20 ml) behandelt, wobei die Farbe verblaßte.

Nach 15 Minuten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die zusammengekommenen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Gewinnung eines gelben Öls (7,30 g) eingeeengt.

Durch Chromatographie unter Verwendung von Dichlormethan als Eluierungsmittel wurde die Titelverbindung (0,61 g) in Form eines farblosen Öls gewonnen, Infrarot (Film): 1710, 1635 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃): Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wird ein alternatives Verfahren für die Herstellung von E-Methyl-2-(2-phenoxy)phenyl-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 1 von Tabelle II) beschrieben.

Eine 1 M Lösung von Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (30 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 2-Phenoxybenzoesäure (5,35 g) in trockenem, auf 0°C gekühltem THF (50 ml) gegeben (Aufbrausen). Im Anschluß an diese Zugabe wurde das Gemisch 15 Minuten lang bei 0°C gerührt, anschließend 1½ Stunden lang bei Raumtemperatur. Es wurde in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit Wasser, wäßrigem Natriumhydrogencarbonat, wäßrigem Natriumcarbonat gewaschen, danach getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, um 2-Phenoxybenzylalkohol (4,83 g, Ausbeute 97%) als farbloses Öl zu erhalten.

Thionylchlorid (1,92 ml) wurde in einer Portion zu einer Lösung von 2-Phenoxybenzylalkohol (4,80 g) in trockenem Dichlormethan (50 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach mit Wasser (2×), wäßrigem Natriumhydrogencarbonat (2×) und wäßrigem Natriumchlorid gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß 2-Phenoxybenzylchlorid (4,87 g, Ausbeute 93%) als farbloses Öl erhalten wurde.

Kohlendioxid wurde in eine Lösung von 2-Phenoxybenzylmagnesiumchlorid [von 2-Phenoxybenzylchlorid (4,80 g) und Magnesiumspänen (0,64 g)] in trockenem Ether (15 ml), der auf 0°C gekühlt war, geblasen. Trockenes THF wurde zur Unterstützung der Löslichkeit zugesetzt. Wenn die exotherme Reaktion beendet war, wurde kein weiteres Kohlendioxid durch das Gemisch geblasen, und dieses wurde zum Erwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, mit Ether gewaschen, danach mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß 2-Phenoxyphenylelessigsäure (3,06 g, Ausbeute 61%) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 82 bis 85°C gewonnen wurde. Eine aus Ether/Benzin rekristallisierte analytische Probe hatte einen Schmelzpunkt von 85 bis 86°C.

Eine Lösung von 2-Phenoxyphenylelessigsäure (2,75 g) in trockenem Methanol (30 ml), die konzentrierte Schwefelsäure (0,3 ml) enthielt, wurde 2 Stunden lang am Rückfluß erhitzt, danach zum Kühlen stehengelassen, in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck zur Gewinnung von Methyl-2-phenoxyphenylacetat (2,65 g, Ausbeute 91%) als hellgelbes Öl eingeeengt.

Dieser Ester wurde in 2 Schritten in die Titelverbindung nach dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren, das heißt durch die Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und durch Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat umgewandelt (Gesamtausbeute = 65%).

Beispiel 7

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-3-methoxyacrylat (Verbindung Nummer 177 von Tabelle II) beschrieben.

Ein Gemisch von Methylformiat (24,4 ml) und Methyl-o-(benzyloxy)-phenylacetat (5,10 g) in trockenem DMF (30 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,95 g) in trockenem DMF (30 ml) bei zwischen 0 bis 5°C gegeben. Es war eine heftige Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde 3½ Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach in eine Mischung aus Eis und wäßrigem Natriumcarbonat gegossen. Die resultierende wäßrige Lösung wurde mit Ether (3×) gewaschen, danach mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Gewinnung von Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-3-hydroxyacrylat (4,38 g) als gelbes Öl eingeeengt.

Kaliumcarbonat (4,26 g) und Dimethylsulfat (1,38 ml) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von Methyl-2-(2-benzyloxy)phenyl-1-3-hydroxyacrylat (4,38 g) in trockenem DMF (40 ml) gegeben. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeeengt und mit Benzin trituriert, um die Titelverbindung (3,38 g, Ausbeute 57% von Methyl-o-(benzyloxy)phenylacetat) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 74 bis 75°C zu gewinnen. Auskristallisation der gesamten Probe aus Methanol ergab farblose Kristalle (2,35 g) mit einem Schmelzpunkt von 76 bis 77°C, ¹H NMR (CDCl₃) Delta 3,63 (3H, s), 3,76 (3H, s) 5,05 (2H, s), 7,49 (1H, s) ppm.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 22 von Tabelle I) beschrieben. Eine Lösung von Methyl-4-chlorphenylacetat (3,51 g) in trockenem THF (25 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Lithiumdiisopropylamid [von Diisopropylamin (2,88 g) und n-Butyllithium (16,4 ml von 1,62 M Lösung in n-Hexan)] in trockenem THF (25 ml) bei –70°C gegeben. Nach 1½ Stunden bei der gleichen Temperatur wurde eine Lösung von Trimethylsilylchlorid (5,16 g) in trockenem THF (5 ml) zugegeben, und nach 10 Minuten wurde die Lösung zum Erwärmen auf Raumtemperatur stehengelassen. Flüchtige Bestandteile des resultierenden Gemisches wurden unter reduziertem Druck entfernt, und die etherlösliche Fraktion des Rückstandes wurde durch wiederholte Trituration mit trockenem Ether, Filtrieren und Einengen des Filtrates unter reduziertem Druck gesammelt. Dabei entstand der rohe Methylsilylenolether (5,18 g) in Form eines orangefarbenen Öls, dessen Infrarotspektrum fast keine Carbonylabsorption und ein Maximum von 1640 cm⁻¹ zeigte.

Eine Lösung von Titaniumtetrachlorid (3,60 g) in trockenem Dichlormethan (5 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Trimethylorthoformiat (1,92 g) in trockenem Dichlormethan (30 ml) bei –70°C gegeben. Nach 15 Minuten bei der gleichen Temperatur wurde eine Lösung des obenn beschriebenen rohen Methylsilylenolethers (5,18 g) in trockenem Dichlormethan (20 ml) noch bei –70°C zugesetzt. Nach ½ Stunde wurde wäßriges Kaliumcarbonat dem noch –70°C aufweisenden Reaktionsgemisch zugesetzt, und dieses wurde mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von Ether:Benzin (1:1) als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3,3-dimethoxypropenoat (2,26 g, Ausbeute 46% von Methyl-4-chlorphenylacetat) in Form eines Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 61 bis 62°C gewonnen wurde.

Eine Lösung von Methyl-2-(4-chlorphenyl)-3,3-dimethoxypropenoat (1,65 g) in trockenem THF (20 ml) wurde bei –70°C tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Lithiumdiisopropylamid [von Diisopropylamin (0,84 g) in n-Butyllithium (4,7 ml von 1,62 M Lösung in n-Hexan)] in trockenem THF (20 ml) gegeben. Nach ½ Stunde bei –70°C wurde das Reaktionsgemisch in Wasser

gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 40% Ether in Benzin als Eluierungsmittel zur Gewinnung der Titelverbindung (0,31 g, Ausbeute 21%) in Form eines hellgelben Feststoffes chromatographiert, der einen Schmelzpunkt von 61 bis 62°C aufwies, Infrarot (Nujol) 1685, 1615 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) Delta 3,74 und 3,88 (je 3H, s), 7,56 (1H, s) ppm.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E-Methyl-2-[2-(4-methylphenoxy)]phenyl-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 16 von Tabelle II) beschrieben.

4-Methylphenol (8,40g) wurde zu einer gerührten methanolischen Lösung von Natriummethoxid [von Natrium (1,78g) in trockenem Methanol (50 ml)] gegeben. Nach 1/2 Stunde wurde das Methanol unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit 4-Methylphenyl (4,20g), 2-Chloracetophenon (6,00g) und einer katalytischen Menge Kupferbronze vermischt. Das resultierende Gemisch wurde 1 1/2 Stunden lang auf 135°C gehalten, anschließend zum Abkühlen stehengelassen, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit wäßrigem Natriumhydroxid und wäßrigem Natriumchlorid gewaschen, danach getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, um ein dunkles Öl (8,20g) zu gewinnen. Dieses Rohprodukt wurde durch Verdampfungs-Destillation (130 bis 135°C bei 0,02 Torr) gereinigt, so daß 2-(4-Methylphenoxy)acetophenon (7,29g, Ausbeute 83%) in Form einer farblosen Flüssigkeit gewonnen wurde, Infrarot (Film) 1670 cm⁻¹.

Eine Lösung von Bortrifluoridetherat (18,06g) und 2-(4-Methylphenoxy)acetophenon (7,29g) in trockenem Methanol (8,3 ml) wurde zu einer gerührten eiskalten Suspension von Bleitetraacetat (14,97g) in trockenem Ether (70 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit Wasser und wäßrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und unter reduziertem Druck eingeeengt, so daß ein rotes Öl (7,53g) gewonnen wurde, das Methyl-2-(4-methylphenoxy)-phenylacetat und das Ausgangs-Acetophenon (4:1 nach GC) enthielt. Das Gemisch wurde mit wäßrigem Kaliumhydroxid behandelt, und die resultierende substituierte Phenyllessigsäure wurde durch Säure-Base-Extraktionen gereinigt und in saurem Methanol wiederverestert, so daß Methyl-2-(4-methylphenoxy)-phenylacetat (5,00g) als dickes Öl gewonnen wurde, Infrarot (Film) 1730 cm⁻¹. Dieser Ester wurde in zwei Schritten nach der in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Methode in die Titelverbindung umgewandelt, das heißt durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methylformiat und Behandlung des resultierenden Enols mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat (Gesamtausbeute = 32%).

Das Produkt hatte nach der Rekristallisation aus Methanol einen Schmelzpunkt von 80 bis 81°C, Infrarot (Nujol) 1690, 1620 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) Delta 2,30 (3H, s), 3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 7,50 (1H, s) ppm.

Beispiel 10

In diesem Beispiel wird die Herstellung von E- und Z-Methyl-3-methoxy-2-(2-phenylethyl)phenylpropenoat (Verbindungen Nr. 1 und 177 von Tabelle IV) beschrieben.

Trifluoressigsäure (46 ml) wurde in einer Portion zu einem gerührten Gemisch von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan-1-ol (16,51 g, hergestellt nach der Beschreibung in Beispiel 3) und Triethylsilan (13,80g) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde etwa 22 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde überschüssige Trifluoressigsäure unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ether gelöst und nacheinander mit Wasser, wäßrigem Natriumhydrogencarbonat (3×) und Wasser (2×) gewaschen, anschließend getrocknet, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 10% Dichlormethan in Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan (8,02g, Ausbeute 52%) als farbloses Öl gewonnen wurde.

Diese Probe von 1-(2-Bromphenyl)-2-phenylethan wurde in zwei Schritten mit Hilfe des in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Verfahrens in die Titelverbindungen umgewandelt, das heißt durch die Umsetzung des Magnesiumderivats mit Dimethyloxalat und Behandlung des resultierenden Ketoesters mit Methoxymethylentriphenylphosphoran. Das E-Isomere, das zuerst in 30% Ether in Benzin eluierte, war ein Öl, Infrarot (Film) 1705 und 1630 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) Delta 2,79 (4H, s), 3,69 (3H, s), 3,79 (3H, s), 7,59 (1H, s) ppm. Das Z-Isomere, das als zweites eluierte, war gleichfalls ein Öl, Infrarot (Film) 1715, 1695 und 1630 cm⁻¹, ¹H NMR (CDCl₃) Delta 2,84 (4H, s), 3,68 (3H, s), 3,84 (3H, s), 6,24 (1H, s) ppm.

Beispiel 11

In diesem Beispiel wird die Herstellung von 2E, 1"E- und 2Z, 1"E-Methyl-2-[2'-(2"-2'''-furyl ethenyl)phenyl]-3-methoxypropenoat (Verbindung Nummer 55 und 56 von Tabelle I) beschrieben.

Ein Gemisch von 2-Brombenzylbromid (12,10g) und Trimethylphosphit (8,56 ml) wurde in einem über einen Destillationsaufsatz mit einem Kondensatorkühler verbundenen Kolben gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang auf 110°C gehalten [danach wurde weiteres Trimethylphosphit (5 ml) zugegeben] und anschließend 2 1/2 Stunden lang auf 130°C gehalten, wobei die Temperatur am Destillationsaufsatz immer unter 40°C blieb. Das Gemisch wurde abkühlen gelassen, und die flüchtige Fraktion wurde unter reduziertem Druck entfernt, so daß eine nahezu farblose Flüssigkeit (21,65g) zurückblieb. Durch Verdampfungs-Destillation eines Teiles dieser Flüssigkeit (18,35g) wurde Dimethyl-2-brombenzylphosphanat (8,02g, Ausbeute 55%) in Form einer farblosen Flüssigkeit, gesammelt bei 175 bis 180°C (0,15 Millibar), mit einer Reinheit von 78% nach GC gewonnen. Eine analytische Probe, gereinigt durch Chromatographie unter Verwendung von Ethylacetat: 60–80°C-Benzin (2:1) als Eluierungsmittel hatte ¹H NMR (CDCl₃) Delta 3,43 (2H, d J 23 Hz), 3,72 (D J 11 Hz) ppm.

Eine Lösung von Dimethyl-2-brombenzylphosphonat (10,35g) im trockenem DMF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,979g) in trockenem DMF (100 ml) gegeben (Aufbrausen). Nach 20 Minuten wurde eine Lösung von Furfural (3,56g) in trockenem DMF (50 ml) zugesetzt (exotherm), und das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat und Holzkohle behandelt, filtriert, unter reduziertem Druck eingeeengt und unter Verwendung von 40 bis 60°C-Benzin als Eluierungsmittel chromatographiert, so daß E-1-(2-Furyl)-2-(2-bromphenyl)ethylen (3,755g) eine hellgelbe Flüssigkeit, gewonnen wurde (die etwa 6% des entsprechenden Z-Isomeren nach GC enthielt).

Dieses Ethylen wurde in zwei Schritten nach dem in den Beispielen 1 und 3 beschriebenen Verfahren in die Titelverbindungen umgewandelt, das heißt, durch die Umsetzung des Magnesiumderivats mit Dimethyloxyalat und Behandlung des resultierenden Ketoesters mit Methoxymethyltriphenylphosphoran. Das **E,E**-Isomere, das zuerst in 30% Ether in Benzin eluierte, war ein Öl, Infrarot (Film) 1715 und 1637 cm^{-1} , ^1H NMR (CDCl_3) Delta 3,68 (3H, s), 3,81 (3H, s), 6,31 (1H, d J 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd J 3,5 und 2 Hz), 6,83 und 6,98 (je 1H, d J 16 Hz), 7,63 (1H, s) ppm; das **Z,E**-Isomere war ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 107,5 bis 110°C, Infrarot (Nujol) 1717 und 1625 cm^{-1} , ^1H NMR (CDCl_3) Delta 3,65 (3H, s), 3,93 (3H, s), 6,33 (1H, d J 3,5 Hz), 6,40 (1H, dd J 3,5 und 2 Hz), 6,56 (1H, s), 6,82 und 7,10 (je 1H, d J 16 Hz) ppm.

Beispiel 12

Es wurde ein emulgierbares Konzentrat durch Vermischen der Ingredienzien und Rühren des Gemisches, bis alle Bestandteile gelöst waren, hergestellt.

Verbindung von Beispiel 5	10%
Ethylendichlorid	40%
Calciumdodecylbenzensulfat	5%
„Lubrol“ L	10%
„Aromasol“ H	35%

Beispiel 13

Eine Zusammensetzung in Form von leicht in einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, dispergierbaren Körnchen wurde durch Zusammenmahlen der ersten drei Ingredienzien in Gegenwart von zugesetztem Wasser und anschließendes Einmischen des Natriumacetats hergestellt. Das resultierende Gemisch wurde getrocknet und durch ein British-Standard-Maschensieb, Größe 44–100, passiert, um die geforderte Körnchengröße zu erhalten.

Verbindung von Beispiel 3	50%
„Dispersol“ T	25%
„Lubrol“ APN5	1,5%
Natriumacetat	23,5%

Beispiel 14

Die Ingredienzien wurden alle zusammengemahlen, um eine leicht in Flüssigkeiten dispergierbare Pulverformulierung zu erhalten.

Verbindung von Beispiel 5	45%
„Dispersol“ T	5%
„Lissapol“ NX	0,5%
„Cellofas“ B 600	2%
Natriumacetat	47,5%

Beispiel 15

Der Wirkstoff wurde in einem Lösungsmittel gelöst, und die resultierende Flüssigkeit wurde auf die Granulate aus Porzellanerde aufgesprüht. Das Lösungsmittel ließ man danach verdunsten, um eine granulare Zusammensetzung zu erzeugen.

Verbindung von Beispiel 3	5%
Porzellanerdekörnchen	95%

Beispiel 16

Eine für den Gebrauch als Saatbeizmittel geeignete Zusammensetzung wurde durch Vermischen der drei Ingredienzien hergestellt.

Verbindung von Beispiel 5	50%
Mineralöl	2%
Porzellanerde	48%

Beispiel 17

Ein Stäubepulver wurde durch Vermischen des Wirkstoffes mit Talkum hergestellt.

Verbindung von Beispiel 3	5%
Talkum	95%

Beispiel 18

Es wurde eine absehbare Formulierung durch Vermischen der unten angeführten Bestandteile in einer Kugelmühle und anschließende Bildung einer wäßrigen Suspension des gemahlten Gemisches mit Wasser hergestellt.

Verbindung von Beispiel 5	40%
„Dispersol“ T	10%
„Lubrol“ APN5	1%
Wasser	

Beispiel 19

Es wurde eine dispergierbare Pulverformulierung durch Vermischen der unten angeführten Ingredienzien und anschließendes Mahlen der Mischung, bis alle Bestandteile gründlich vermischt waren, hergestellt.

Verbindung von Beispiel 3	25%
„Aerosol“ OT/B	2%
„Dispersol“ A.C.	5%
Porzellanerde	28%
Siliciumdioxid	40%

Beispiel 20

In diesem Beispiel wird die Herstellung einer dispergierbaren Pulverformulierung beschrieben. Die Ingredienzien wurden vermischt, und das Gemisch wurde anschließend in einer Zerkleinerungsmühle gemahlen.

Verbindung von Beispiel 5	25 %
„Permal BX“	1 %
„Dispersol“ T	5 %
Polyvinylpyrrolidon	10 %
Siliciumdioxid	25 %
Porzellanerde	34 %

Beispiel 21

Die unten genannten Ingredienzien wurden durch Vermischen und anschließendes Mahlen der Ingredienzien zu einem dispergierbaren Pulver formuliert.

Verbindung von Beispiel 3	25 %
„Aerosol“ OT/B	2 %
„Dispersol“ A	5 %
Porzellanerde	68 %

In den Beispielen 12 bis 21 sind die Anteile der Ingredienzien durch die Masse angegeben.

Die in den Tabellen I, II, III, IV und V genannten Verbindungen wurden ähnlich formuliert, wie in den Beispielen 1 bis 21 speziell beschrieben.

Anschließend folgt eine Erklärung der Zusammensetzungen oder Substanzen, die durch die verschiedenen Warenzeichen und Handelsnamen oben genannt wurden.

Lubrol L:	Ein Kondensat von Nonylphenol (1 Mol) mit Ethylenoxid (13 Mol)
Aromasol H:	Ein Lösungsmittelgemisch von Alkylbenzenen
Dispersol T + AC:	Ein Gemisch von Natriumsulfat und einem Kondensat von Formaldehyd mit Natriumnaphthalensulfat
Lubrol APN5:	Ein Kondensat von Nonylphenol (1 Mol) mit Naphthalenoxid (5,5 Mol)
Cellofas B600:	Ein Natriumcarboxymethylcellulose-Dickungsmittel
Lissapol NX:	Ein Kondensat von Nonylphenol (1 Mol) mit Ethylenoxid (8 Mol)
Aerosol OT/B:	Dioctylnatriumsulfosuccinat
Permal BX:	Ein Natriumalkylnaphthalensulonat

Beispiel 22

Die Verbindungen wurden bei den verschiedensten Pilzerkrankungen an den Blättern von Pflanzen getestet. Es wurde folgende Technik angewandt.

Die Pflanzen wurden in John Innes Potting Compost (Nr. 1 oder 2) in Minitöpfen von 4 cm Durchmesser gezogen. Die Testverbindungen wurden entweder durch Kugelmahlen mit wässrigem Dispersol T oder als Lösung in Aceton oder Aceton/Ethanol formuliert, die unmittelbar vor Gebrauch auf die geforderte Konzentration verdünnt wurden. Bei den Blattkrankheiten wurden die Formulierungen (100 ppm Wirkstoff) auf das Blattwerk aufgespritzt und auf die Wurzeln der Pflanzen im Boden aufgebracht. Die Sprühmittel wurden für eine maximale Retention und die Wurzeltränkungen bis zu einer Endkonzentration, die etwa 40 ppm Wirkstoff/trockener Boden äquivalent war, angewandt. Tween 20 wurde, um eine Endkonzentration von 0,05 % zu erreichen, zugesetzt, wenn die Sprühflüssigkeiten bei Getreide angewandt wurden.

Bei den meisten Versuchen wurde die Verbindung auf den Boden (Wurzeln) und auf das Blattwerk (durch Spritzen) ein oder zwei Tage vor dem Impfen der Pflanze mit der Krankheit aufgebracht. Eine Ausnahme bildete der Versuch bei *Erysiphe graminis*, bei dem die Pflanzen 24 Stunden vor der Behandlung geimpft wurden. Blattpathogene wurden durch Spritzen als Sporensuspensionen auf die Blätter der Testpflanzen aufgebracht. Nach dem Impfen wurden die Pflanzen in eine angemessene Umgebung gebracht, damit die Infektion fortschreiten konnte, und dann inkubiert, bis die Krankheit beurteilt werden konnte. Der Zeitraum zwischen der Impfung und der Beurteilung variierte von vier bis vierzehn Tagen je nach Krankheit und Umgebung.

Die Bekämpfung der Krankheit wurde nach folgender Einstufung registriert:

- 4 = keine Erkrankung
- 3 = Spuren — 5 % Erkrankung unbehandelter Pflanzen
- 2 = 6 bis 25 % Erkrankung unbehandelter Pflanzen
- 1 = 26 bis 59 % Erkrankung unbehandelter Pflanzen
- 0 = 60 bis 100 % Erkrankung unbehandelter Pflanzen

Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII, VIII und IX enthalten.

Tabelle VII

Die Angaben in dieser Tabelle betreffen in Tabelle I angeführte Verbindungen.

Verbin- dungs-Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS HORDEI (Gerste)	VENTURIA INAEQUALIS (Äpfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPORA VITICOLA (Weinreben)
1	4	4	4	0	2	4
2	2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	4
4	0	0	1	0	0	0
5	0	0	0	0	0	1
7	0	0	1	0	0	0
9	4	4	4	3*	4	4
10	4	4	4	3*	4	4
11	0	0	0	0	0	3
12	0	0	0	0	0	2
13	4	2	4	2	4	4
14	4	4	4	4	4	4
19	4	4	4	3	0	4
20	0	2	4	3	3	4
21	0	4	0	0	4	4
22	0	0	0	0	0	4
23	4	0	0	0	4	4
24	4	2	4	0	0	4
25	2	0	0	0	—	3
26	1	0	—	0	—	1
27	3	2	4	2	2	4
28	3	4	4	3	4	4
29	2	3	4	0	0	3
30	4	4	4	3	3	4
31	0	4	2	0	0	3
32	3	0	3	1	3	0
35	0	2	0	2	4	0
40	4	4	4	4	4	4
42	3	4	4	4	1	4
52	4	1	4	4	3	4
53	0	0	4	0	2	4
54	0	0	—	0	—	0
55	0	0*	4	3	1*	4*
56	4	0*	4	4	0*	4*
57	3	0	—	4	—	0
58	0	0	0	0	—	3
60	4	3	4	4	4	4
61	3	0	2	2	—	4
66	0	3	0	0	—	0

* = getestet als Blattspritzung bei 25 ppm

Tabelle VIII

Die Angaben in dieser Tabelle beziehen sich auf in Tabelle II angeführte Verbindungen.

Verbin- dungs-Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS HORDEI (Gerste)	VENTURIA INAEQUALIS (Äpfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPORA VITICOLA (Weinreben).
1	4	4	4	3	4	4
7	4	4	4	4	4	4
66	3	4	4	0	0	3
153	4	4	4	0	3	4
160	0	4	4	3	4	4
161	0	0	4	0	3*	3
177	4	4	4	2	4	4
180	0	0	0	0	0	3
181	4*	0*	4*	0*	0*	0*

* = getestet als Blattspritzung bei 25 ppm

Tabelle IX

Die Angaben in dieser Tabelle betreffen in Tabelle IV genannte Verbindungen.

Verbin- dungs-Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS HORDEI (Gerste)	VENTURIA INAEQUALIS (Äpfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPORA VITICOLA (Weinreben)
1	4	4	4	2	3	3
177	0	4	3	0	0	0