



(12) Ausschließungspatent

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

(11) DD 287 714 A5

5(51) C 07 D 239/42
A 01 N 43/54
A 01 N 33/26
A 01 N 35/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 332 435 8
(31) 3371/88-1
2579/89-5

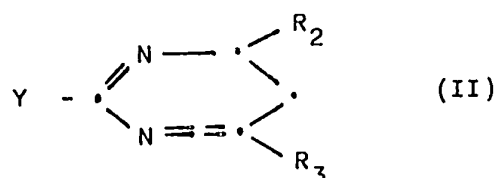
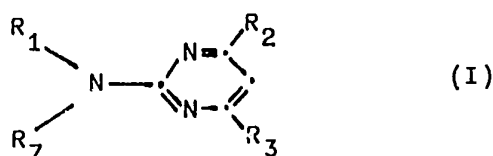
(22) 07.09.89
(32) 09.09.88
11.07.89

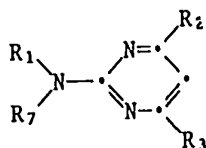
(44) 07.03.91
(33) CH

(71) siehe (73)
(72) Zondler, Helmut, Dr.; Hubele, Adolf, Dr., DE
(73) CIBA-GEIGY A.G, W - 4002 Basel, CH
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Schädlingsbekämpfungsmittel

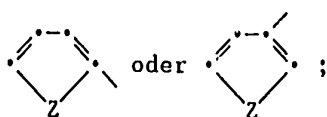
(55) Aminopyrimidin-Verbindungen; Wirkstoffe, mikrobizid; Schädlingsbekämpfungsmittel; Mikroorganismen, phytopathogen; Schadinsekten; Verfahren; Herstellung
(57) Die Erfindung betrifft substituierte 2-Aminopyrimidin-Verbindungen der Formel (I), in der die Substituenten R_1 , R_2 , R_3 und R_7 , die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen umfaßt beispielsweise die Umsetzung eines Pyrimidinverivates der Formel (II) mit einem Phenylhydrazinderivat der Formel (III) in Gegenwart einer Base in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von -50°C bis 150°C . Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln, die im Pflanzenschutz gegen phytopathogene Mikroorganismen oder Schadinsekten verwendet werden. Formeln (I) bis (III)



Patentansprüche:**1. Verbindungen der Formel I**

(I)

in welcher bedeuten:

R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₃-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;R₇ die Gruppe -NH₂, $-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_8 \\ \text{R}_9 \end{smallmatrix}$ oder $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_{10} \\ \text{R}_{11} \end{smallmatrix}$;R₈ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl;R₉ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, durch Hydroxy, OR₁₂, SR₁₂ oder N(R₁₂)₂ substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch SR₁₂ substituiertes Cyclopropyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Amino oder Dimethylamino substituiertes Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 1-, 2- oder 3-Pyridyl,R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom im Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring, bestehend aus 4 bis 7 Kohlenstoffatomen;R₁₀ CH(R₈)R₉, Phenyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder Cyanoalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder Cyanoalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;R₁₂ CH₃ oder C₂H₅;

X Sauerstoff oder Schwefel;

Z O, S, NH oder NCH₃; und

n 1 bis 3;

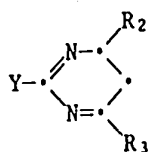
unter Einschluß ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher bedeuten:R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl;R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;R₉ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, Methyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Halogenmethyl substituiertes Phenyl;R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom in Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring, bestehend aus 5 oder 6 Kohlenstoffatomen;

R₇, R₁₀, R₁₁, R₁₂ und Z besitzen die unter Formel I angegebenen Bedeutungen;
X Sauerstoff oder Schwefel;
n 1 bis 3.

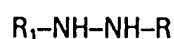
3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher bedeuten:
R₁ Phenyl oder einfach durch Halogen substituiertes Phenyl;
R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit OR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;
R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano oder OR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit Methyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, Methyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Halogenmethyl substituiertes Phenyl;
R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom in Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring, bestehend aus 5 oder 6 Kohlenstoffatomen;
R₇, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ besitzen die unter Formel I angegebenen Bedeutungen.
4. Verbindungen der Formel I in Anspruch 1, in welcher bedeuten:
R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;
R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;
R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
R₇-NH₂;
X Sauerstoff oder Schwefel;
n 1-3; unter Einschluß ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.
5. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 4, in welcher bedeuten:
R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;
R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;
R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
R₄ Halogen;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
X Sauerstoff oder Schwefel;
n 1-3.
6. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher bedeuten:
R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch Halogen substituiertes Phenyl;
R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;
R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
X Sauerstoff oder Schwefel;
n 1-3.
7. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in welcher bedeuten:
R₁ Phenyl oder einfach durch Chlor oder Fluor substituiertes Phenyl;
R₂ C₁-C₅-Alkyl, mit OR₅ substituiertes C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₅-Alkynyl oder den Formylrest;
R₃ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit Methyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
R₅ Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl.

8. Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 6 und 7, worin R_3 unabhängig voneinander bedeutet: Methyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder Methoxymethyl.
9. Eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 aus der Gruppe:
 N-(4-Fluormethyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-hydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-hydrazin;
10. Eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 5 aus der Gruppe:
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;
11. Eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 aus der Gruppe:
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-n-butyraldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-trichloracetaldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-acetaldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-isobutyraldehydhydrazon;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-isobutyraldehydhydrazon;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-n-propylhydrazin;
 N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-n-propylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-diäthylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methyl-N'-äthylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-N'-äthylhydrazin;
 N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-N'-isopropylhydrazin;
12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) ein Pyrimidinderivat der Formel II



(II)

mit einem Phenylhydrazinderivat der Formel III

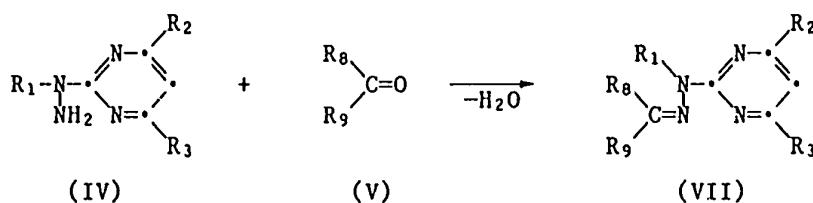


(III)

in Gegenwart einer Base in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von $-50^{\circ}C$ bis $150^{\circ}C$ umgesetzt, wobei Y Halogen, den Rest SO_2R_6 oder $N^+(CH_3)_3$ darstellt, R_6 C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder mit Methyl oder Chlor substituiertes Phenyl bedeutet und R die Bedeutung von R_{10} und R_{11} hat und diese sowie R_1 - R_3 den unter der Formel I angegebenen Definitionen entsprechen,

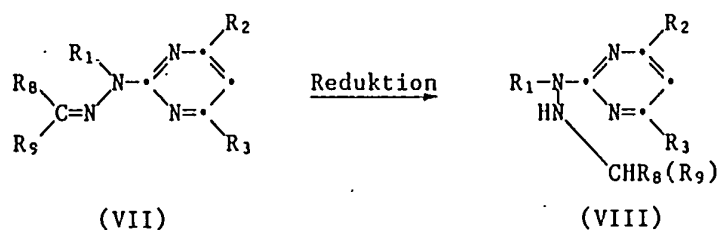
oder

b) ein Pyrimidinhydrazinderivat der Formel IV mit einem Aldehyd oder Keton der Formel V zu Verbindungen der Formel VII unter Abspaltung von Wasser



in einem beliebigen Lösungsmittel in Gegenwart einer Säure bei Temperaturen von -20°C bis 120°C umgesetzt, wobei R_1 – R_3 und R_8 und R_9 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen, oder

c) ein Hydrazonderivat der Formel VII



mittels eines Reduktionsmittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 0°C bis 50°C oder durch katalytische Hydrierung an Katalysatoren reduziert oder

d) ein Pyrimidinhydrazinderivat der Formel IV

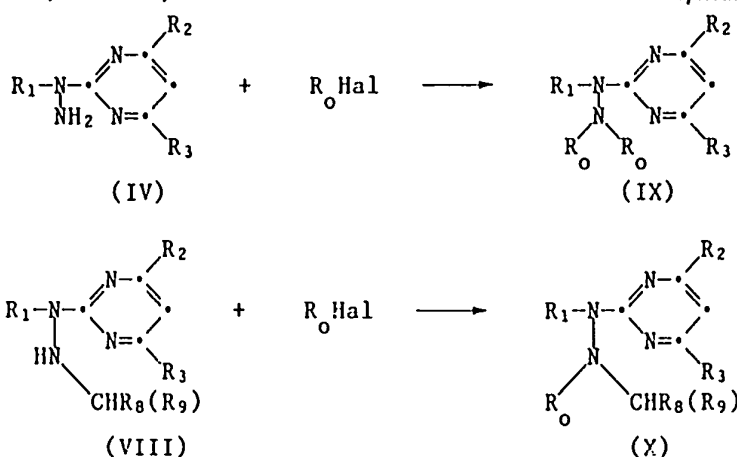


mit einem Aldehyd oder Keton der Formel V



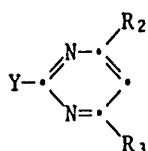
in Gegenwart eines Reduktionsmittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 0°C bis 50°C reaktiv alkylert oder

e) ein Pyrimidinhydrazin der Formel IV oder VIII mit einem Alkylhalogenid R_0Hal



- in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei Temperaturen von 0°C bis 60°C alkylert, wobei R_0 C_1 – C_4 -Alkyl darstellt und R_1 – R_9 in den vorstehend beschriebenen Verfahren (a–e) die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben.
13. Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls durch schädliche Insekten oder Mikroorganismen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial enthält.

14. Mittel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 4 enthält.
15. Mittel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 9 enthält.
16. Mittel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 10 enthält.
17. Mittel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 11 enthält.
18. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch Schadinsekten oder phytopathogene Mikroorganismen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanze, auf Pflanzenteile oder ihren Standort appliziert.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Wirkstoff eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 11 appliziert.
20. Verfahren gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß phytopathogene Pilze bekämpft werden.
21. Verbindungen der Formel II



(II)

worin

R₂ C₁-C₅-Alkyl oder mit den Resten OR₆ oder SR₆ substituiertes C₁-C₅-Alkyl;
R₃ mit Halogen, Cyano oder den Resten OR₆ oder SR₆ substituiertes C₁-C₄-Alkyl;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
X Sauerstoff oder Schwefel;

n 1-3;

Y Halogen oder SO₂R₆; und

R₆ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl bedeuten, mit Ausnahme der Verbindungen 2-Chlor-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin und 2-Chlor-4-methyl-6-trichlormethylpyrimidin.

22. Verbindungen der Formel II in Anspruch 22, worin
R₂ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl oder mit den Resten OR₆ oder SR₆ substituiertes C₁-C₅-Alkyl;
R₃ C₂-C₅-Alkenyl oder C₂-C₅-Alkynyl;
R₅ Wasserstoff, C₁-C₅-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
und
Y Halogen bedeuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

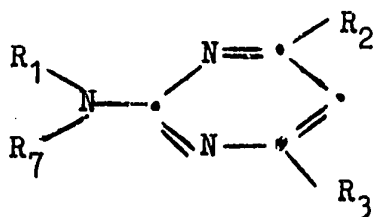
Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 2-Amino-pyrimidin-Derivate der nachstehenden Formel I. Sie betrifft ferner die Herstellung dieser Substanzen sowie agrochemische Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthalten. Die Erfindung betrifft ebenso die Herstellung der genannten Mittel sowie die Verwendung der Wirkstoffe oder der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen, vor allem von pflanzenschädigenden Mikroorganismen, vorzugsweise Pilzen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Veröffentlichungen, die der vorliegenden Erfindung als Stand der Technik zugrunde liegen, sind zur Zeit nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Bekämpfung von phytopathogenen Mikroorganismen, insbesondere Fungi, mit Verbindungen zu ermöglichen, die ein den praktischen Bedürfnissen entsprechendes sehr günstiges biozides Spektrum aufweisen. Die erfindungsgemäße Pyrimidin-Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel I



(II)

in welcher bedeuten:

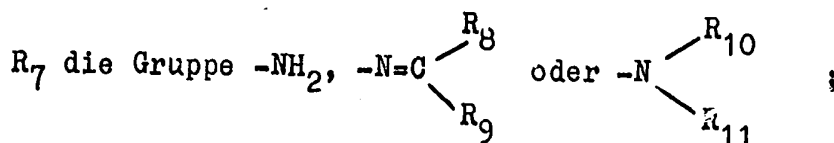
R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;

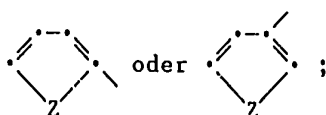
R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;

R₅ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;



R₈ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl;

R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, durch Hydroxy, OR₁₂, SR₁₂ oder N(R₁₂)₂ substituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, durch SR₁₂ substituiertes Cyclopropyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Amino oder Dimethylamino substituiertes Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 1-, 2- oder 3-Pyridyl,



R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom im Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring, bestehend aus 4 bis 7 Kohlenstoffatomen;

R₁₀ CH(R₈)R₉, Phenyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder Cyanoalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder Cyanoalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;

R₁₂ CH₃ oder C₂H₅;

X Sauerstoff oder Schwefel;

Z O, S, NH oder NCH₃; und

n 1 bis 3;

unter Einschluß ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.

Unter Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten, wie Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy, sind je nach Anzahl der benannten Kohlenstoffatome beispielsweise zu verstehen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl sowie ihre Isomeren, wie z. B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder sek.-Butyl. Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom, Halogenalkyl und Halogenalkoxy bezeichnen einfache bis perhalogenierte Reste, wie z. B. CHCl₂, CH₂F, CCl₃, CH₂Cl, CHF₂, CF₃, CH₂CH₂Br, C₂Cl₅, CH₂Br, CHBrCl usw., vorzugsweise CF₃. Cycloalkyl steht je nach Zahl der genannten Kohlenstoffatome z. B. für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Die Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur stabile Öle, Harze oder Feststoffe, die sich durch wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen. Die erfindungsgemäßen hergestellten Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht nur durch hervorragende insektizide und fungizide Wirkung, sondern auch durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit aus.

Die Erfindung betrifft die Herstellung sowohl der freien Verbindungen der Formel I als auch deren Additionssalze mit anorganischen und organischen Säuren sowie deren Komplexe mit Metallsalzen.

Erfindungsgemäß hergestellte Salze sind insbesondere Additionssalze mit unbedenklichen anorganischen oder organischen Säuren, beispielsweise Halogenwasserstoffsäuren, z. B. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure, oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thioacylsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Metallsalzkomplexe der Formel I bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, z. B. den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten usw. der Elemente der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe

wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink usw. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein- oder mehrkernig auftreten, d. h., sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten. Wichtige Gruppen von Pflanzenschutzmitteln sind Verbindungen der Formel I mit folgenden Symbolbedeutungen:

Gruppe 1 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;
 R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl;
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
 R₆ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, Methyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Halogenmethyl substituiertes Phenyl;
 R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom in Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring bestehend aus 5 oder 6 Kohlenstoffatomen; R₇, R₁₀, R₁₁, R₁₂ und Z besitzen die unter Formel I angegebenen Bedeutungen und Halogen stellt vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom dar.
 X Sauerstoff oder Schwefel;
 n 1 bis 3.

Gruppe 2 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder einfach durch Halogen substituiertes Phenyl;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit OR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;
 R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano oder OR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit Methyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R₅ Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl;
 R₆ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, Phenyl, ein- bis dreifach durch Halogen, Methyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Halogenmethyl substituiertes Phenyl;
 R₈ und R₉ zusammen mit dem Kohlenstoffatom in Rest R₇ einen gesättigten oder ungesättigten Ring bestehend aus 5 oder 6 Kohlenstoffatomen;
 R₇, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ besitzen die unter Formel I angegebenen Bedeutungen und Halogen stellt vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom dar.

Gruppe 3 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;
 R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Rest OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R₄ Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkoxy;
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
 R₇-NH₂;
 X Sauerstoff oder Schwefel;
 n 1-3; unter Einschluß ihrer Säureadditionssalze und Metallsalzkomplexe.

Gruppe 4 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch R₄ substituiertes Phenyl;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;
 R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R₄ Halogen;
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
 X Sauerstoff oder Schwefel;
 n 1-3.

Gruppe 5 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder bis zu 3fach durch Halogen substituiertes Phenyl;
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl oder den Formylrest;
 R₃ C₁-C₄-Alkyl, mit Halogen, Cyano, oder den Resten OR₅ oder SR₅ substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder mit C₁-C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R₅ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder den Rest (CH₂)_n-X-(C₁-C₃)-Alkyl;
 X Sauerstoff oder Schwefel;
 n 1-3.

Gruppe 6 (Substituenten)

R₁ Phenyl oder einfach durch Chlor oder Fluor substituiertes Phenyl;

R₂ C₁–C₆-Alkyl, mit OR₆ substituiertes C₁–C₂-Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl mit C₁–C₄-Alkyl oder Halogen bis zu 3fach substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₂–C₆-Alkynyl oder den Formylrest;

R₃ C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl oder mit Methyl substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl;

R₆ Wasserstoff oder C₁–C₂-Alkyl.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Gruppen 5 und 6, in denen R₂ und/oder R₃ unabhängig voneinander bedeuten: Methyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl, C₃–C₆-Cycloalkyl oder Methoxymethyl.

Folgende Gruppen von Einzelsubstanzen sind bevorzugt:

Gruppe 1 (Verbindungen)

N-(4-Fluormethyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-hydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-hydrazin;

Gruppe 2 (Verbindungen)

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-hydrazin;

Gruppe 3 (Verbindungen)

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-propionaldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-n-butyraldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-trichloracetaldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-acetaldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-isobutyraldehydhydrazon;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-isobutyraldehydhydrazon;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-n-propylhydrazin;

N-(4,6-Dimethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-n-propylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-diäthylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-phenyl-N'-methyl-N'-äthylhydrazin;

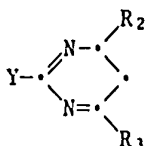
N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidyl-2)-N-p-fluorphenyl-N'-äthylhydrazin;

N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidyl-2)-N-m-fluorphenyl-N'-isopropylhydrazin.

Die Verbindungen der Formel I werden wie folgt hergestellt:

Verfahren (a)

Umsetzung eines Pyrimidinderivates der Formel II



(II)

mit einem Phenylhydrazinderivat der Formel III

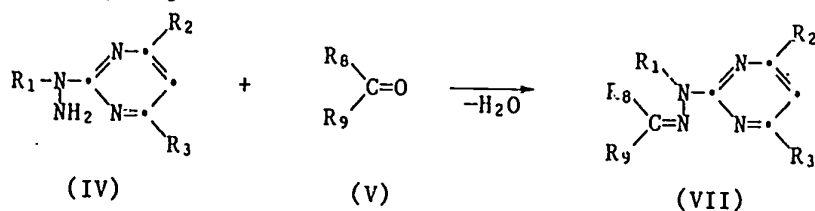


(III)

in Gegenwart einer Base in aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von –50°C bis 150°C, bevorzugt 30°C bis 80°C, wobei Y Halogen, bevorzugt Chlor, den Rest SO₂R₆ oder N⁺(CH₃)₃ darstellt, R₆ C₁–C₄-Alkyl, Phenyl oder mit Methyl oder Chlor substituiertes Phenyl bedeutet und R die Bedeutungen von R₁₀ und R₁₁ hat und diese sowie R₁–R₃ den unter der Formel I angegebenen Definitionen entsprechen.

Verfahren (b)

Umsetzung eines Pyrimidinhydrazinderivates der Formel IV mit einem Aldehyd oder Keton der Formel V zu Verbindungen der Formel VII unter Abspaltung von Wasser

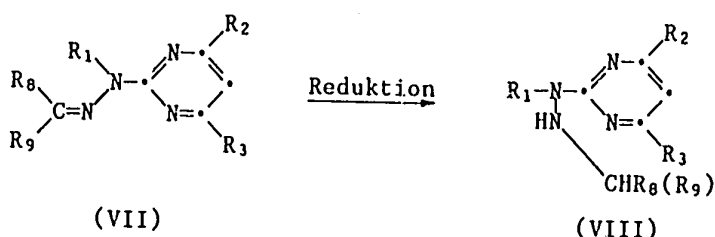


in einem beliebigen Lösungsmittel in Gegenwart einer Säure bei Temperaturen von -20°C bis 120°C , bevorzugt 10°C bis 50°C , wobei R_1 - R_3 und R_8 und R_9 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen.

Zur Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch kann die azeotrope Destillation oder der Einsatz von Molekularsieben angewendet werden. Ferner können Trocknungsmittel, wie z. B. CaCl_2 oder Na_2SO_4 , eingesetzt werden. Bei der Umsetzung des Derivates (IV) mit einem Aldehyd kann häufig auf die Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch verzichtet werden.

Verfahren (c)

Reduktion eines Hydrazonderivates der Formel VII



mittels eines Reduktionsmittels, wie z. B. der Borhydrid-Etherate, NaBH_4 , NaCNBH_3 oder LiAlH_4 , in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. geeignete Alkohole, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigsäureethylester oder Toluol bei Temperaturen von 0°C bis 50°C oder durch katalytische Hydrierung an Katalysatoren, wie z. B. Nickel, Platin, Palladium oder Rhodium.

Verfahren (d)

Reduktive Alkylierung eines Pyrimidinhydrazinderivates der Formel IV



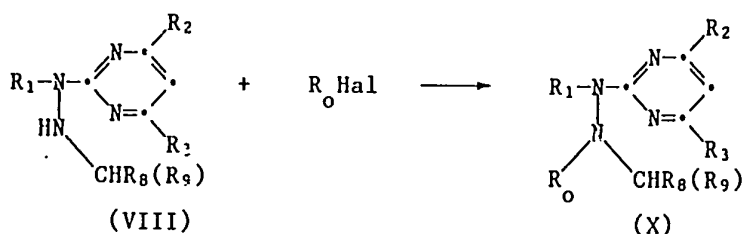
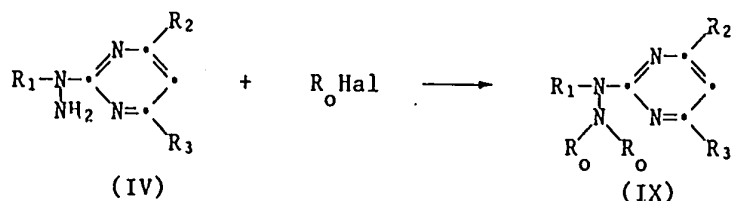
mit einem Aldehyd oder Keton der Formel V



in Gegenwart eines Reduktionsmittels, wie z. B. Borhydrid-Etherate, NaBH_4 , NaCNBH_3 oder LiAlH_4 , in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. geeignete Alkohole, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigsäureethylester oder Toluol, bei Temperaturen von 0°C bis 50°C , vorzugsweise 10°C bis 40°C .

Verfahren (e)

Alkylierung eines Pyrimidinhydrazins der Formel IV oder VIII mit einem Alkylhalogenid R_6Hal



in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei Temperaturen von 0°C–60°C, vorzugsweise von 10°C–40°C, wobei R₀ C₁–C₄-Alkyl darstellt. Als weitere Alkylierungsmittel eignen sich Dialkylsulfate.

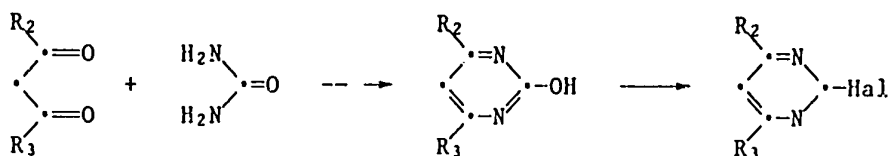
In den vorstehend beschriebenen Verfahren (a–e) stellen R₁–R₉ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen dar.

In den beschriebenen Verfahren können – soweit erforderlich – sowohl anorganische als auch organische Basen verwendet werden, so z. B. folgende: die Hydroxide, Oxide oder Karbonate von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium oder auch Hydride, wie z. B. Natriumhydrid, und Alkoholate, wie z. B. Kalium-tert.-Butylat, sowie tertiäre Amino wie Triethylamin, Triäthylendiamin oder Pyridin.

Als Reaktionsmedien in Anpassung an die jeweiligen Reaktionsbedingungen können z. B. folgende Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet werden: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; sowie Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

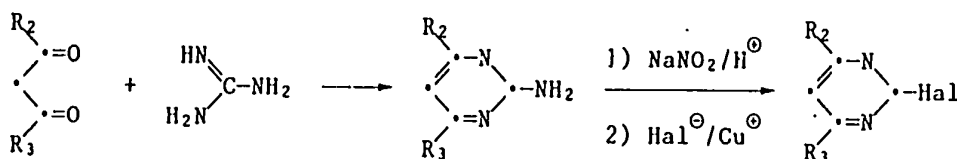
Die Pyrimidinderivate der Formel II, bei denen Y Halogen bedeutet, lassen sich nach bekannten Methoden (vgl. D. J. Brown, The Pyrimidines, Interscience Publishers, 1962) herstellen.

Ein häufig benutzter Syntheseweg besteht in der Kondensation von Harnstoff mit β-Diketonen zu 2-Hydroxypyrimidinen, die anschließend zu 2-Halogenpyrimidinen wie folgt umgesetzt werden.



Als Halogenierungsmittel können insbesondere Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid verwendet werden.

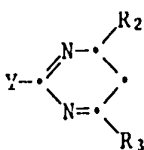
Eine weitere Möglichkeit, die 2-Halogenpyrimidine der Formel II zu erhalten, besteht darin, sie über die 2-Aminopyrimidine herzustellen. Die 2-Aminopyrimidine werden nach bekannten Methoden (vgl. D. J. Brown, The Pyrimidines, Interscience Publishers, 1962) gewonnen, anschließend diazotiert und nach dem Sandmeyer-Verfahren in die 2-Halogenpyrimidine überführt. Die 2-Aminopyrimidine erhält man z. B. durch Kondensation von β-Diketonen mit Guanidin in folgender Weise.



Die Pyrimidinderivate der Formel II, bei denen Y SO₂-C₁–C₄-Alkyl oder SO₂-Aryl bedeutet, erhält man nach bekannten Methoden durch Oxydation der entsprechenden Alkyl- bzw. Arylmercaptopyrimidine, deren Herstellung ebenfalls bekannt ist (vgl. D. J. Brown, The Pyrimidines, Interscience Publishers, 1962).

Pyrimidine der Formel II, in denen der Rest R₃ die Bedeutung von Halogenalkyl hat, lassen sich außer, wie vorhergehend beschrieben, durch Kondensation der entsprechenden Diketone auch durch Umsetzung der Hydroxyalkylderivate mit Phosphorhalogenid oder Thionylhalogenid in Gegenwart von tertiären Basen in inerten Lösungsmitteln herstellen.

Zwischenprodukte der Formel II



(III),

wobei in Y Halogen oder SO_2R_6 und $\text{R}_6\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellt und R_2 und R_3 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, sind teilweise bekannt.

Folgende Gruppen von Verbindungen der Formel II sind neu:

1. Verbindungen, in denen

$\text{R}_2\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ oder mit den Resten OR_6 oder SR_6 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$;

R_3 mit Halogen, Cyano oder den Resten OR_6 oder SR_6

substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$;

R_6 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkynyl}$ oder den Rest $(\text{CH}_2)_n\text{-X-(C}_1\text{-C}_3\text{)-Alkyl}$;

X Sauerstoff oder Schwefel;

n 1-3;

Y Halogen, bevorzugt Chlor, oder SO_2R_6 ; und

$\text{R}_2\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Aryl bedeuten, mit Ausnahme der Verbindungen 2,4,6-tri-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin und 2-Chlor-4-methyl-6-trichlormethylpyrimidin.

2. Verbindungen, in denen

R_2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ oder mit den Resten OR_6 oder SR_6 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$;

$\text{R}_3\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkynyl}$;

R_6 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkynyl}$ oder den Rest $(\text{CH}_2)_n\text{-X-(C}_1\text{-C}_3\text{)-Alkyl}$; und

Y Halogen bedeuten.

Die neuen Verbindungen der Formel II stellen einen Teil der vorliegenden Erfindung dar.

Die Hydrinderivate der Formel III sind bekannt oder lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges biozides Spektrum zur Bekämpfung von phytopathogenen Mikroorganismen, insbesondere Fungi, aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive und insbesondere systemische Eigenschaften und werden zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen eingesetzt. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Schädlinge eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile z.B. von phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben.

Verbindungen der Formel I sind z.B. gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Fungi imperfecti (insbesondere Botrytis, ferner Pyricularia, Helminthosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora und Alternaria); Basidiomyceten (z.B. Rhizoctonia, Hemileia, Puccinia). Darüber hinaus wirken sie gegen die Klasse der Ascomyceten (z.B. Venturia und Erysiphe, Podosphaera, Monilinia, Uncinula) und der Oomyceten (z.B. Phytophthora, Pythium, Plasmopara). Die Verbindungen der Formel I können ferner als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Verbindungen der Formel I sind darüber hinaus gegen Schadinsekten wirksam, z.B. gegen Getreideschädlinge, insbesondere Reisschädlinge.

Die Erfindung betrifft auch die Mittel, die als Wirkstoffkomponente Verbindungen der Formel I enthalten, insbesondere pflanzenschützende Mittel, sowie deren Verwendung auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten.

Darüber hinaus schließt die vorliegende Erfindung auch die Herstellung dieser Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen.

Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der neuen Verbindungen der Formel I bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für den hierin offenbarten pflanzenschützenden Einsatz gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten; Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Sorghum und verwandte Species); Rüben (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kaka, Erdnüsse); Gürkengewächse (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsearten (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (Avocado, Cinnamomum, Kupfer) oder Pflanzen wie Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelemente-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können dabei auch selektive Herbizide sowie Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen Verwendung finden.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Bind- oder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffs der Formel I bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Applikationsfrequenz und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck des betreffenden Erregers. Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung trinkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserkulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren. Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs trinkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt. Dafür werden sie zweckmäßigerweise z. B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z. B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha, bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen, d. h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel kommen in Frage: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z. B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnußöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht-sorptive Trägermaterialien, z. B. Calcit oder Sand, in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀–C₂₂), wie z. B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z. B. aus Kokosnuß- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäure-Methylaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Alkansulfonate, Fettalkoholsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettalkoholsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z. B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylendioxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8–22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z. B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-kondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z. B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind wasserlösliche 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltende Polyethylenoxydaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheiten 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanol, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht. Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z. B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)-ammoniumbromid. Weitere in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind dem Fachmann bekannt oder können der einschlägigen Fachliteratur entnommen werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1%, insbesondere 99,9 bis 5%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25%, eines Tensides.

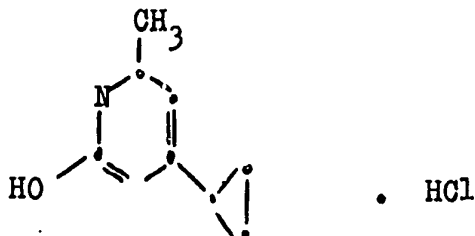
Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken.

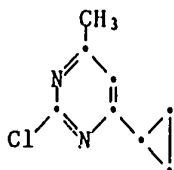
1. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1.1: 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidinhydrochlorid
(Ausgangsprodukt)

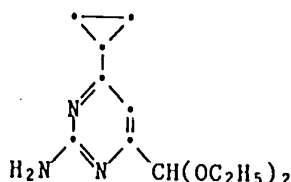
Man löst 6,0 g (0,10 Mol) Harnstoff und 12,6 g (0,10 Mol) Cyclopropylbutan-1,3-dion bei Raumtemperatur ($\sim 20^\circ\text{C}$) in 35 ml Ethanol und 15 ml 32%iger wässriger Salzsäure. Nach 10tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von maximal 45°C eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Ethanol gelöst; nach kurzer Zeit beginnt sich das Produkt in Form des Hydrochlorids abzuscheiden. Man fügt unter Rühren langsam 20 ml Diethylether hinzu, trennt das Produkt vom Lösungsmittel durch Saugfiltration ab, wäscht es mit einem Gemisch aus Diethylether und Ethanol und trocknet es bei 60°C im Vakuum. Man erhält 7,14 g (38,2% d. Th.) 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-hydrochlorid. Durch Einengen des Filtrats erhält man nach Umkristallisation aus 10 ml Ethanol und 20 ml Diethylether weitere 5,48 g (29,2% d. Th.) Substanz.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ (MG: 186,64)

	% ber.	% gefunden
C	51,48	51,47
H	5,94	5,97
N	15,01	15,15
Cl	18,99	18,89

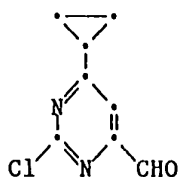
Beispiel 1.2: 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-hydrochlorid
(Ausgangsprodukt)

52,8 g (0,24 Mol) 2-Hydroxy-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin-hydrochlorid werden in ein Gemisch von 100 ml Phosphoroxchlorid und 117 g (0,79 Mol) Diethylanilin eingetragen und gerührt; die exotherme Reaktion kommt langsam in Gang, wobei die Temperatur von Raumtemperatur auf 63°C steigt. Anschließend wird im Ölbad 2 Stunden bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ Innentemperatur erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Gemisch unter Rühren in eine Mischung aus Eiswasser und Methylenchlorid gegossen. Nach einer Std. trennt man die organische Phase im Scheidetrichter ab und wäscht sie mit NaHCO_3 -Lösung neutral. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man 116,4 g Rohprodukt, bestehend aus 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin und Diethylanilin. Die chromatographische Trennung mittels Kieselgel und einem Gemisch aus 25% Essigsäureethylester und 75% Hexan als Laufmittel ergibt 35,7 g (89,4% d. Th.) reines 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin als farbloses Öl.

Beispiel 1.3: 2-Amino-4-diethoxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin
(Ausgangsprodukt)

74,8 g (0,42 Mol) Guanidincarbonat und 74,1 g (0,35 Mol) 4-Cyclopropyl-2,4-dioxo-butyraldehyddiethylacetal werden in 250 ml Ethanol 10 Stunden gekocht. Sodann wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit Wasser und Essigsäureethylester extrahiert. Nach dem Abdampfen des Essigsäureethylesters bleiben 79,2 g Rohprodukt zurück, dessen Umkristallisation aus Hexan 70,4 g (85,8% d. Theorie) Reinsubstanz ergibt.
Smp. $77\text{--}78^\circ\text{C}$.

Beispiel 1.4: 2-Chlor-4-formyl-6-cyclopropylpyrimidin
(Ausgangsprodukt)

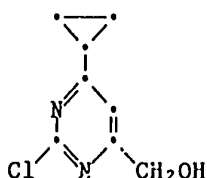


70,3 g (0,30 Mol) 2-Amino-4-diethoxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin werden in 340 ml 32%iger wäßriger Salzsäure gelöst und mit Trockenels auf -25°C gekühlt. Sodann läßt man bei -20 bis -25°C eine Lösung von 40,9 g (0,59 Mol) Natriumnitrit in 80 ml Wasser langsam zutropfen, wobei sich Stickstoff entwickelt und ein Festprodukt abscheidet. Nach 2 Stunden wird die Kühlung entfernt. Man läßt die Mischung auf Raumtemperatur kommen und extrahiert mit Essigsäureethylester. Trocknen des Extrakts mit Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels führt zu 21,9 g Rohprodukt als Öl. Die weitere Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel 30 Teile Essigsäureethylester und 70 Teile Hexan) ergibt 16,1 g Reinsubstanz als farblose Flüssigkeit. Brechungsindex $n_D^{25} = 1,5603$.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$ (MG: 182,61)

	% ber.	% gefunden
C	52,6	52,6
H	3,9	4,1
N	15,3	14,8
Cl	19,4	18,7

Beispiel 1.5: 2-Chlor-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidin
(Ausgangsprodukt)

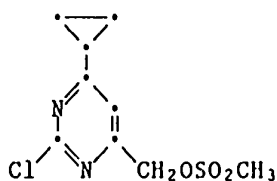


15,4 g (0,084 Mol) 2-Chlor-4-formyl-6-cyclopropylpyrimidin werden in 125 ml Methanol gelöst und durch Zugabe von 1,6 g Natriumborhydrid reduziert. Einengen, Extraktion mit Essigsäureethylester und Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergibt 14,5 g Rohprodukt, das aus einem Gemisch von 20 ml Toluol und 20 ml Cyclohexan umkristallisiert wird. Die Reinausbeute beträgt 13,7 g (88,4% d. Theorie); Smp. $102-104^{\circ}\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$ (MG: 184,63)

	% ber.	% gefunden
C	52,04	52,05
H	4,91	4,90
N	15,17	15,27
Cl	19,20	19,28

Beispiel 1.6: Mesylat des 2-Chlor-4-hydroxymethyl-6-cyclopropylpyrimidins
(Ausgangsprodukt)

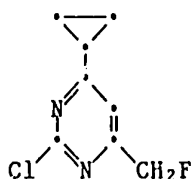


9,5 g (0,05 Mol) 4-Hydroxymethylpyrimidin und 5,7 g Triethylamin werden in 150 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 6,5 g Methansulfonsäurechlorid in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Es scheidet sich sofort Triethylaminhydrochlorid ab, das abgesaugt wird. Einengen ergibt 14,7 g Rohprodukt, das über Kieselgel chromatographiert wird (25 Teile Essigsäureethylester und 75 Teile Hexan). Man erhält 13,6 g Reinsubstanz. Smp. $64-66^{\circ}\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ (MG: 262,71)

	% ber.	% gefunden
C	41,15	41,32
H	4,22	4,33
N	10,66	10,56
S	12,20	12,16

Beispiel 1.7: 2-Chlor-4-formylmethyl-6-cyclopropylpyrimidin
(Ausgangsprodukt)

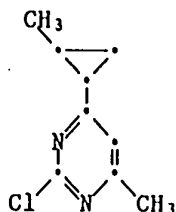


13,4 g (0,05 Mol) Mesylat werden in 70 ml Propionitril mit 9,4 g (0,16 Mol) Kaliumfluorid und 0,8 ml 18-Crown-6 als Katalysator 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Entfernung des Lösungsmittels und nachfolgende Extraktion mit Wasser und Essigsäureethylester ergibt ein Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel; 15 Teile Essigsäureethylester und 85 Teile Hexan) gereinigt wird. Die Reinausbeute beträgt 7,5 g (78,6% d. Theorie); Smp. 37–39°C.

Analyse: $C_8H_8ClFN_2$ (MG: 186,62)

	% ber.	% gefunden
C	51,49	51,73
H	4,32	4,45
N	15,01	14,90
F	10,18	10,26
Cl	19,00	18,50

Beispiel 1.8: 2-Chlor-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin
(Ausgangsprodukt)

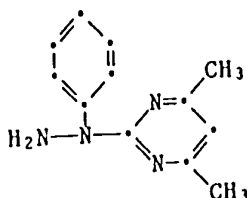


76,4 g (0,47 Mol) 2-Amino-4-methyl-6-(2-methylcyclopropyl)-pyrimidin, hergestellt durch Kochen von Guanidincarbonat mit Acetyl-methyl-2-methyl-cyclopropyl-keton in Ethanol, werden in 536 g 32%iger Salzsäure gelöst und auf –25°C gekühlt. Danach setzt man 2 g Kupferpulver zu und tropft bei –25°C eine Lösung von 71,4 g (1,03 Mol) Natriumnitrit in 200 ml Wasser innerhalb 3 Stunden zu, wobei sich Stickstoff und nitrose Gase entwickeln. Danach läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen, extrahiert mit Essigsäureethylester, wäscht die Extrakte mit Wasser und trocknet sie mit Natriumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleiben 27,7 g Rohprodukt als Rückstand, der chromatographisch auf Kieselgel mit einem Gemisch aus 20 Teilen Essigsäureethylester und 80 Teilen Hexan als Laufmittel gereinigt wird. Man erhält 32,2 g Reinsubstanz; Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5334$.

Analyse: $C_9H_{11}ClN_2$

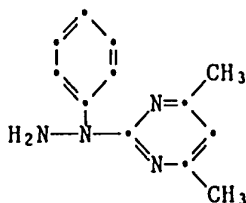
	% ber.	% gefunden
C	59,18	59,16
H	6,07	6,15
N	15,34	15,25
Cl	19,41	19,20

Beispiel 1.9: 2-(α -Phenylhydrazino)-4,6-dimethyl-pyrimidin
(Verb. 1.12)



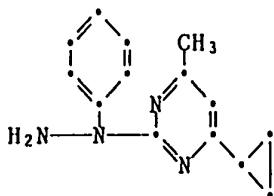
4,77 g (0,033 Mol) Phenylhydrazinhydrochlorid werden unter Stickstoff in 60 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 7,41 g (0,066 Mol) K-tert.-Butylat versetzt. Sodann läßt man bei 25°C–35°C eine Lösung von 5,59 g (0,030 Mol) 2-Methylsulfonyl-4,6-dimethylpyrimidin in 15 ml Tetrahydrofuran zutropfen. Nach 2 Stunden wird das Gemisch mit Essigsäureethylester und Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure bei pH 6 extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 5,88 g Rohprodukt. Die chromatographische Reinigung mittels Kieselgel und einem Gemisch aus 35 Teilen Essigsäureethylester und 65 Teilen Hexan ergibt 2,89 g Reinsubstanz, die nach Umkristallisation aus n-Hexan bei 41–43°C schmilzt.

Beispiel 1.10: 2-(α -Phenylhydrazino)-4,6-dimethylpyrimidin
(Verb. 1.12)



Man suspendiert 7,06 g (0,035 Mol) 2-Trimethyl-ammonium-4,6-dimethylpyrimidinchlorid¹ und 5,78 g (0,04 Mol) Phenylhydrazin-Hydrochlorid in 50 ml Tetrahydrofuran und tropft unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 5,04 g (0,045 Mol) Kalium-tert.-Butylat in 25 ml Tetrahydrofuran zu. Die exotherme Reaktion wird durch Kühlung auf 5°C–10°C gehalten. Nachdem sich das Gemisch auf 20°C erwärmt hat, wird mit Essigsäureethylester und Wasser extrahiert und der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen erhält man 5,9 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Gemisch aus 25 Teilen Essigester und 75 Teilen Hexan) gereinigt wird. Man erhält 3,94 g Reinsubstanz.

Beispiel 1.11: N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-hydrazin
(Verb. 1.4)

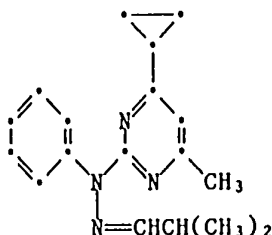


2,20 g (0,013 Mol) 2-Chlor-4-methyl-6-cyclopropylpyrimidin und 1,62 g (0,015 Mol) Phenylhydrazin werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Kühlung bei 20–25°C eine Lösung von 2,02 g (0,018 Mol) Kalium-tert.-butylat in 20 ml Tetrahydrofuran zutropft. Nach 30 Minuten läßt sich mittels Dünnschichtchromatographie kein Ausgangspyrimidin mehr nachweisen. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser und Essigsäureethylester extrahiert. Nach der Entfernung des Essigsäureethylesters am Rotationsverdampfer erhält man 3,13 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 35 % Essigsäureethylester/65 % Hexan) gereinigt wird. Man erhält 2,83 g Reinsubstanz (90,2 % d. Th.), die aus einem Gemisch von 8 ml n-Hexan und 1 ml Cyclohexan umkristallisiert werden, woraus 1,62 g Substanz (Smp. 46°C) gewonnen werden. Einengen der Mutterlauge und erneute Umkristallisation ergibt weitere 0,42 g Produkt (Smp. 45–46°C). Die Gesamtausbeute an umkristallisiertem Produkt beträgt 2,04 g (65,3 % d. Th.).

Analyse: $C_{14}H_{16}N_4$ (MG: 240,31)

	% ber.	% gefunden
C	69,98	69,81
H	6,71	6,77
N	23,32	23,49

Beispiel 1.12: N-(4-methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-isobutyraldehydhydrazon
(Verb. 3.26)



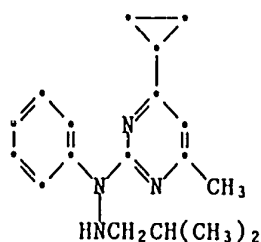
6,25 (0,026 Mol) N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenylhydrazin und 2,25 g (0,031 Mol) Isobutyraldehyd werden in 30 ml Methanol gelöst, wobei eine leicht exotherme Reaktion einsetzt. Nach zweistündigem Stehen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 7,8 g Rohprodukt in Form eines dickflüssigen Öls. Davon werden 3,2 g durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: 72 % Hexan/18 % Essigsäureethylester/10 % Methanol). Die Reinausbeute beträgt 2,92 g Substanz mit Smp. 53–55°C. Dies entspricht einer Ausbeute von 93 % der Theorie bei Umrechnung auf die Reinigung des gesamten Rohprodukts.

Analyse: $C_{18}H_{22}N_4$ (MG: 294,40)

	% ber.	% gefunden
C	73,44	73,25
H	7,53	7,64
N	19,03	18,92

¹ W. Klötzer, Monatshefte f. Chemie 87 131 (1956).

Beispiel 1.13: N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin
(Verb. 4.87)

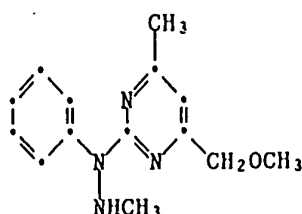


8,55 g (0,029 Mol) N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-isobutylaldehydhydrazon werden in 30 ml Methanol und 2 ml Eisessig gelöst. Danach werden unter Rühren 2,14 g (0,029 Mol) Natriumcyanborhydrid in Portionen zugegeben. Die Reaktion verläuft exotherm; man hält die Temperatur durch Kühlung auf 10–15°C. Nach 1 Stunde arbeitet man den Ansatz durch Extraktion mit Essigsäureethylester und Wasser auf, engt die organische Phase am Rotationsverdampfer ein und erhält 8,5 g Rohprodukt. Die Reinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 85% Hexan/154% Essigsäureethylester) ergibt 7,6 g (89% d. Theorie) Öl, das einen Brechungsindex von $n_D^{25} = 1,5733$ aufweist.

Analyse: $C_{18}H_{24}N_4$ (MG: 296,42)

	% ber.	4 gefunden
C	72,94	72,90
H	8,16	8,21
N	18,90	18,83

Beispiel 1.14: N-(4-Methyl-6-methoxymethylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin
(Verb. 4.17)

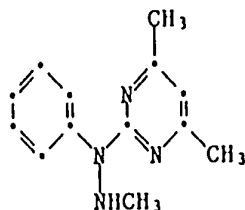


Man löst 3,70 g (0,033 Mol) Kalium-tert.-Butylat in 25 ml mit Molekularsieben getrocknetem Tetrahydrofuran, fügt 3,67 g (0,03 Mol) N-Methyl-N'-phenylhydrazin² hinzu und tropft dazu unter Stickstoff bei –20°C eine Lösung von 4,22 g (0,025 Mol) 2-Chlor-4-methyl-6-methoxymethylpyrimidin in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Dabei entsteht eine gelbbraune Suspension, die man allmählich auf Raumtemperatur kommen läßt. Nach 4 Stunden wird mit Wasser und Essigsäureethylester extrahiert, das Rohprodukt durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: 65% Hexan/35% Essigsäureethylester). Man erhält das Reinprodukt als Öl, das einen Brechungsindex von $n_D^{24} = 1,5793$ aufweist.

Analyse: $C_{14}H_{18}N_4O$ (MG: 258,33)

	% ber.	% gefunden
C	65,09	65,08
H	7,02	7,09
N	21,69	21,05

Beispiel 1.15: N-(4,6-Dimethylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-methylhydrazin
(Beispiel 4.1).



4,03 g (0,02 Mol) 2-Trimethylammonium-4,6-dimethylpyrimidin-hydrochlorid³ werden mit 3,05 g (0,025 Mol) N-Methyl-N'-phenylhydrazin unter Stickstoff in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gerührt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 3,36 g (0,03 Mol) Kalium-tert.-Butylat in 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur ausreagieren, extrahiert mit Wasser und Essigsäureethylester, entfernt das Lösungsmittel und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: 70% Hexan/30% Essigsäureethylester). Man erhält 3,09 g Substanz als Öl.

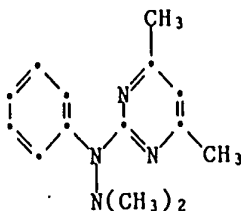
² K. Kratzl, Monatshefte f. Chemie 89, 83 (1958).

³ W. Klötzer, Monatshefte f. Chemie 87, 131 (1956).

Analyse: $C_{13}H_{16}N_4$

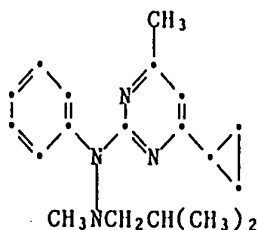
	% ber.	% gefunden
C	68,40	68,01
H	7,07	7,09
N	24,54	24,13

Beispiel 1.16: N-(4,6-Dimethylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-dimethylhydrazin
(Verb. 4.13).



3,42 g (0,016 Mol) N-(4,6-Dimethylpyrimidinyl-2)-N-phenylhydrazin werden in 20 ml Methanol zusammen mit 3,28 g (0,042 Mol) 38%igem Formaldehyd und 2 ml Eisessig gelöst und bei ca. 5°C portionsweise mit 1,33 g (0,018 Mol) Natriumcyanborhydrid versetzt. Die Reaktion verläuft exotherm und ist nach einer Stunde beendet. Man extrahiert mit Essigsäureethylester und Wasser, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhält 3,25 g Rohprodukt. Die chromatographische Reinigung mittels Kieselgel und einem Gemisch aus 76% Hexan, 13% Essigsäureethylester und 5% Methanol ergibt 1,80 g (46,4% d. Theorie) Reinsubstanz als Öl; $n_D^{25} = 1,5673$.

Beispiel 1.17: N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-methyl-N'-isobutylhydrazin
(Verb. 4.102)

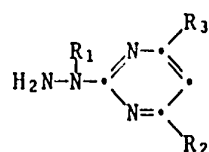


Man löst 4,55 g (0,0153 Mol) N-(4-Methyl-6-cyclopropylpyrimidinyl-2)-N-phenyl-N'-isobutylhydrazin mit 1,45 g (0,0184 Mol) 38%igem Formaldehyd in 25 ml Methanol und 2 ml Eisessig, und fügt bei 10°C in Portionen 1,24 g (0,0168 Mol) Natriumcyanborhydrid zu. Die Reaktion verläuft exotherm, und das Gemisch wird nach einer Stunde mit Wasser und Essigsäureethylester extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels erhält man 4,95 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt wird (Laufmittel: 85% Hexan/15% Essigsäureethylester). Die Ausbeute beträgt 4,4 g eines Öls; Brechungsindex $n_D^{30} = 1,5613$.

Analyse: $C_{19}H_{26}N_4$ (MG: 310,45)

	% ber.	% gefunden
C	73,51	73,94
H	8,44	8,58
N	18,05	17,93

Tabelle 1: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physika- lische Konstante
1.1	C ₆ H ₅	H	CH ₃	
1.2	4-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.3	4-F-C ₆ H ₄	H	H	Smp. 129-131 °C
1.4	C ₆ H ₅	CH ₃		Smp. 45-46 °C
1.5	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.6	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃		Smp. 37-38 °C
1.7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Smp. 60-61 °C
1.8	C ₆ H ₅	CH ₂ OC ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	
1.9	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₃	
1.10	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	
1.11	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	
1.12	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Smp. 41-43 °C
1.13	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	
1.14	C ₆ H ₅	CH ₃	CHCl ₂	
1.15	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	
1.16	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	Smp. 154-156 °C
1.17	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	
1.18	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃		CH ₂ OCH ₃	
1.19	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	
1.20	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Smp. 90-92 °C
1.21	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₂ OC ₂ H ₅	CH ₃	
1.22	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃		CH ₂ OCH ₃	
1.23	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	
1.24	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	n _D ³⁰ 1,604

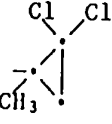
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.25	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄		CH ₂ OCH ₃	Smp. 55-57°C
1.26	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	
1.27	4-OCH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	
1.28	2-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.29	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	
1.30	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.31	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CHCl ₂	
1.32	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.33	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	
1.34	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.35	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₂ OCH ₃	Smp. 150-152°C
1.36	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.37	2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₂	CH ₃	CH ₃	
1.38	3,4-(C ₂ H ₅ O) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.39	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₂ OCH ₂ C≡CH	CH ₃	
1.40	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₂ C≡CH	CH ₃	
1.41	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₂ C≡CH	CH ₃	
1.42	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	
1.43	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.44	C ₆ H ₅	CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃	Smp. 88-90°C
1.45	C ₆ H ₅	CH ₃	CH(OCH ₃) ₂	
1.46	C ₆ H ₅	CH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	

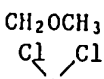
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.47	C ₆ H ₅		CH ₃	Smp. 92-93°C
1.48	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.49	C ₆ H ₅	CH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	
1.50	C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₂ Cl	
1.51	C ₆ H ₅		CF ₃	Smp. 72-73°C
1.52	C ₆ H ₅			
1.53	C ₆ H ₅		CF ₂ Cl	
1.54	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.55	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅		n _D ²⁵ 1,6063
1.56	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ³⁰ 1,6072
1.57	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂		n _D ²⁵ 1,5883
1.58	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CF ₃	
1.59	C ₆ H ₅		CH(OCH ₃) ₂	
1.60	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.61	C ₆ H ₅	CHO		n _D ²⁵ 1,5883
1.62	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.63	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.64	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ OCH ₃	
1.65	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5883
1.66	C ₆ H ₅	CH ₂ OH		

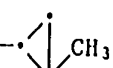
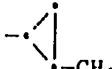
Fortsetzung: Tabelle 1

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.67	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁴ 1,5923
1.68	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	
1.69	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃		
1.70	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CF ₂ Cl	
1.71	C ₆ H ₅		CH ₂ Cl	Smp. 78-79°C
1.72	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH(OCH ₃) ₂	
1.73	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.74	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	
1.75	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁵ 1,5723
1.76	C ₆ H ₅		CHCl ₂	
1.77	C ₆ H ₅		CH ₂ Br	
1.78	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CF ₂ CF ₃	
1.79	C ₆ H ₅		CH ₂ F	n _D ³² 1,6150
1.80	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	
1.81	C ₆ H ₅	CHO	CH ₂ OCH ₃	
1.82	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ CH ₃		
1.83	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CH ₃		Smp. 101-102°C
1.84	C ₆ H ₅		CH(CH ₃)C ₂ H ₅	
1.85	C ₆ H ₅		CH ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.86	C ₆ H ₅			
1.87	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Smp. 101-102°C
1.88	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.89	C ₆ H ₅	CH ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁵ 1,5763
1.90	C ₆ H ₅		CF ₂ CF ₃	
1.91	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH·Cl	
1.92	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.93	C ₆ H ₅	CH(OC ₂ H ₅) ₂		
1.94	2-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃		
1.95	C ₆ H ₅	CH ₃		
1.96	C ₆ H ₅	CH ₃	CHO	
1.97	C ₆ H ₅			
1.98	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.99	4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	n _D ²⁴ 1,5863 Smp. 70-72°C
1.100	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	
1.101	3-C ₆ H ₄	CH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	
1.102	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.103	3-Cl-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.104	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.105	4-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
1.106	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃		

Fortsetzung: Tabelle 1

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.107	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OH	Smp. 93-95°C
1.108	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃		
1.109	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ Br	
1.110	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl	
1.111	4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃		CH ₃	
1.112	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ F	
1.113	C ₆ H ₅			
1.114	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ Br	
1.115	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ F	
1.116	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	
1.117	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5923 n _D ³⁰ 1,5953
1.118	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
1.119	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	
1.120	C ₆ H ₅	CH ₃	C≡CH	
1.121	C ₆ H ₅	CH ₃	C≡CCH ₃	Smp. 41-42°C
1.122	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃		
1.123	3-F-C ₆ H ₄		CH ₂ F	
1.124	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃		
1.125	C ₆ H ₅	H		n _D ²⁵ 1,5943
1.126	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	

Fortsetzung: Tabelle 1

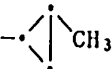
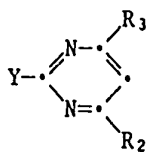
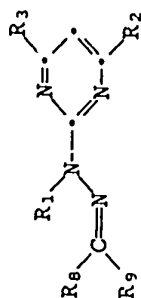
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	physikalische Konstante
1.127	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁵ 1,5743
1.128	4-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃		Smp. 56-57°C
1.129	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Smp. 60-62°C
1.130	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ³⁰ 1,5673
1.131	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃		n _D ²⁵ 1,5873
1.132	C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₃	n _D ²⁴ 1,5543
1.133	4-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5733
1.134	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	n _D ²³ 1,5863
1.135	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	n _D ²³ 1,5773
1.136	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃		n _D ³⁷ 1,5811
1.137	4-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅		n _D ²² 1,5813
1.138	3-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅		n _D ²³ 1,5894
1.139	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	n _D ²³ 1,5743
1.140	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	n _D ²³ 1,5633
1.141	2-F-C ₆ H ₄		CH ₃	n _D ²⁴ 1,5854
1.142	C ₆ H ₅	H	H	Smp. 75-77°C

Tabelle 2: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₂	R ₃	Y	physikalische Konstante
2.1	CHO		Cl	n_D^{25} 1,5603
2.2	t-butyl	CH ₂ OC ₂ H ₅	Cl	
2.3	CH ₃	CH ₂ OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	Cl	
2.4	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	Cl	
2.5	CH ₃	CHCl ₂	Cl	
2.6	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	Cl	
2.7	CH ₃	CH ₂ OCH ₂ C≡CH	Cl	
2.8	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	Cl	
2.9	CH ₂ OCH ₃		Cl	n_D^{25} 1,5344
2.10	CH ₃	CH(OCH ₃) ₂	Cl	
2.11	CH ₃	CH(OC ₂ H ₅) ₂	Cl	
2.12	CH ₃	CF ₂ Cl	Cl	
2.13	CH ₂ OCH ₃	CF ₃	Cl	
2.14	CH(OC ₂ H ₅) ₂		Cl	
2.15	n-propyl	CH ₂ OCH ₃	Cl	
2.16	i-propyl	CH ₂ OCH ₃	Cl	
2.17	n-butyl	CH ₂ OCH ₃	Cl	n_D^{24} 1,5064
2.18	CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	Cl	
2.19	CH ₂ OCH ₃	CH(OCH ₃) ₂	Cl	
2.20	CH ₂ OCH ₃	CF ₂ CF ₃	Cl	
2.21	CH ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	Cl	
2.22	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ Cl	Cl	
2.23	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ F	Cl	
2.24	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	SO ₂ CH ₃	

Tabelle 3: Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.1	C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₃	H	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	Smp. 188-190°C
3.2	C ₆ H ₅	CH ₃	CF ₃	H	C ₂ H ₅	
3.3	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Smp. 117-118°C
3.4	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃	Smp. 137-138°C
3.5	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	C ₂ H ₅	Smp. 103-105°C
3.6	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	Smp. 46-49°C
3.7	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	C ₂ H ₅	Smp. 51-53°C
3.8	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	n _D ²⁵ 1,5862
3.9	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
3.10	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁴ 1,5678
3.11	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ²³ 1,5830
3.12	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	
3.13	C ₆ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇		CH ₃	
3.14	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²² 1,5982
3.15	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃		
3.16	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.17	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	
3.18	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃	
3.19	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	C(CH ₃) ₃	Smp. 104-106°C
3.20	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	C ₂ H ₅	Smp. 95-97°C
3.21	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	Smp. 81-82°C
3.22	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	
3.23	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	
3.24	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	
3.25	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	Smp. 83-84°C
3.26	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	Smp. 53-55°C
3.27	C ₆ H ₅	CH ₃ -C≡C	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃	
3.28	3F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		CH ₃	
3.29	4F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	
3.30	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CF ₃	
3.31	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
3.32	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	n-C ₃ H ₇		-(CH ₂) ₅ -	
3.33	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	
3.34	4-J-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
3.35	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	
3.36	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃ CH=CH-	H	
			CH ₃	CF ₃	H	
3.37	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH} \end{array} $	H	
3.38	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	
3.39	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
3.40	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CCl ₃	Smp. 139-141°C

Fortsetzung: (Tabelle 3)

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.41	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	H	Smp. 94-96°C
3.42	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	BrCH ₂	
3.43	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	Smp. 143-145°C
3.44	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	Smp. 107-109°C
3.45	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	
3.46	C ₆ H ₅	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	
3.47	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	Smp. 138-140°C
3.48	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{J} \\ \\ \text{---} \end{array}$	Smp. 255-256°C
3.49	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 162-164°C
3.50	4-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	Smp. 58-60°C
3.51	4-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
3.52	4-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	
3.53	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	
3.54	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	4-CN-C ₆ H ₄	
3.55	C ₆ H ₅	Cl	CH ₃	H	2-OH-C ₆ H ₄	
3.56	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	2,3-Cl ₂ -C ₆ H ₃	
3.57	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ =CH-	
3.58	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	-CH=CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
3.59	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	-CH=CHCH ₂ CH ₂ -	
3.60	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \\ \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---} \end{array}$	Smp. 221-222°C

Tabelle 3: (Fortsetzung)

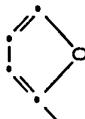
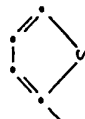
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.61	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CF ₃	n _D ²⁵ 1,4990
3.62	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CF ₃	CF ₃	
3.63	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
3.64	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃ CH ₂ =C-	Smp. 155-156°C
3.65	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	2-Pyridyl	
3.66	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	3-Pyridyl	
3.67	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	4-Pyridyl	
3.68	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H		Smp. 177-179°C
3.69	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H		
3.70	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃ SCH ₂ CH ₂	H	
3.71	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		CH ₃	Smp. 177-179°C
3.72	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CF ₃	
3.73	C ₆ H ₅	CH ₃	Cyclo-C ₃ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
3.74	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₂ N(CH ₃) ₂	
3.75	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CHCl ₂	
3.76	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CBr ₃	

Tabelle 2: (Fortsetzung)

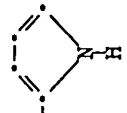
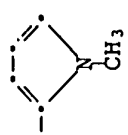
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.77	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		H	Smp. 83-84°C n _D ³⁵ 1,5673
3.78	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	
3.79	C ₆ H ₅	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	(CH ₃) ₂ CH	
3.80	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	2,3-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	Smp. 179-182°C
3.81	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
3.82	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
3.83	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₆	H	
3.84	C ₆ H ₅	CH ₃ -C≡C	cyclo-C ₃ H ₅	H	C ₂ H ₅	
3.85	4-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃		H	Smp. 132-134°C
3.86	3-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H		Smp. 111-112°C
3.87	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Smp. 112-114°C
3.88	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	n _D ²⁴ 1,600
3.89	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃	Smp. 114-116°C
3.90	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	C ₂ H ₅	
3.91	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	Smp. 46-47°C
3.92	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CH	Smp. 45-46°C

Tabelle 3: (Fortsetzung)

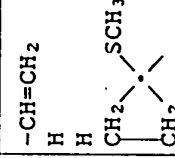
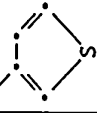
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.93	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	-CH=CH ₂	Smp. 79-80°C
3.94	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	Smp. 80-81°C
3.95	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	
3.96	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H		
3.97	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
3.98	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	
3.99	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	
3.100	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CF ₃	
3.101	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H	
3.102	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	
3.103	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₂ OCH ₃	1-Naphthyl	Smp. 127-128°C
3.104	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	2-Pyridyl	
3.105	3-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃ SCH ₂ CH ₂	H	
3.106	3-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	H	Smp. 104-105°C
3.107	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	H	Smp. 100-102°C
3.108	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H		Smp. 90-92°C
3.109	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H	cyclo-C ₃ H ₅	
3.110	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	2-Pyridyl	CH ₃	
3.111	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	
3.112	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₈ CH ₃	
3.113	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	4-Pyridyl	H	Smp. 190-192°C

Tabelle 3: (Fortsetzung)

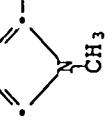
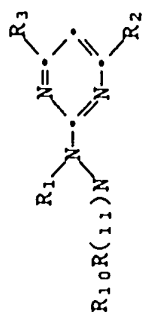
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₈	R ₉	physikal. Konstante
3.114	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	2,3-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Smp. 185-186°C
3.115	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃		H	Smp. 121-122°C
3.116	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	Smp. 144-145°C
3.117	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	n _D ²⁵ 1,5756
3.118	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	Smp. 73-74°C
3.119	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	C(CH ₃) ₃	Smp. 100-101°C
3.120	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	n _D ²⁵ 1,5860
3.121	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	Smp. 47-48°C
3.122	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃		H	C(CH ₃) ₃	Smp. 127-128°C

Tabelle 4: Verbindungen der Formel



Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.1	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5963
4.2	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
4.3	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	
4.4	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	n _D ²⁴ 1,5740
4.5	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H	CH ₂ C≡CH	
4.6	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₅ H ₁₁	
4.7	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	n _D ²⁵ 1,6160
4.8	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃		H	

Tabelle 4: (Fortsetzung)

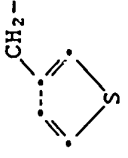
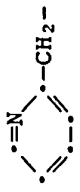
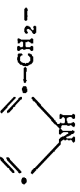
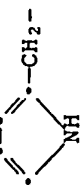
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.9	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃		CH ₃	
4.10	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n _D ²⁷ 1,5510
4.11	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	
4.12	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃		H	
4.13	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1,5673
4.14	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ -	H	Smp. 56-57°C
4.15	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	
4.16	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	Smp. 83-84°C
4.17	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	n _D ²⁴ 1,5793
4.18	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	H	
4.19	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CF ₃ CH ₂	H	
4.20	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	r _D ²⁵ 1,5625

Tabelle 4: (Fortsetzung)

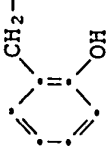
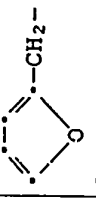
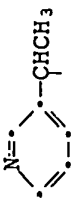
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.21	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃		H	n _D ²³ 1,5693
4.22	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	
4.23	3-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	
4.24	2-Cl-4-CF ₃ -C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
4.25	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	
4.26	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	
4.27	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	
4.28	C ₆ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	
4.29	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	
4.30	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H		
4.31	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n _D ²⁵ 1,5533 Smp. 57,9°C
4.32	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
4.33	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CCl ₃	H	
4.34	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		H	n _D ²⁴ 1,5772
4.35	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	
4.36	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	
4.37	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH-	H	
4.38	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Br ₃ CCH ₂ -	H	
4.39	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	H	
4.40	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	
4.41	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	

Tabelle 4: (Fortsetzung)

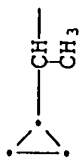
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.42	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN	H	Smp. 75-77°C
4.43	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	n _D ²⁵ 1,5830
4.44	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	n _D ²⁹ 1,5983
4.45	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H	n _D ³⁶ 1,5842
4.46	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	H	n _D ²³ 1,5778
4.47	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	H	
4.48	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH	H	
4.49	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	
4.50	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H		
4.51	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	cyclo-C ₅ H ₉	Smp. 84-86°C
4.52	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ (CH ₃)CH-	H	n _D ²⁴ 1,5565
4.53	C ₆ H ₅	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ NCH ₂ (CH ₃)CH-	H	
4.54	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	(CH ₃)CHCH ₂	
4.55	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	
4.56	3-F-C ₆ H ₄	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	H	n _D ²³ 1,5450
4.57	4-J-C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃		H	
4.58	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	Smp. 75-77°C
4.59	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	

Tabelle 4: (Fortsetzung)

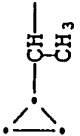
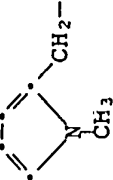
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.60	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	Smp. 125-127°C
4.61	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	C ₆ H ₅	
4.62	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CF ₃ CH ₂	H	
4.63	2-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	Br ₃ CCH ₂	H	
4.64	2-F-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl ₂ CHCH ₂	H	Smp. 67-68°C
4.65	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃ -CH F ₃ C	H	
4.66	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H		
4.67	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	
4.68	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	n _D ²⁴ 1,5595
4.69	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	
4.70	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n _D ²³ 1,5483
4.71	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃ (CH ₂) ₇	
4.72	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	BrCH ₂ CHO	H	Smp. 67-68°C
4.73	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ OCH ₃		H	
4.74	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH-	n _D ²³ 1,5638
4.75	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ (CF ₃)CH-	H	

Tabelle 4: (Fortsetzung)

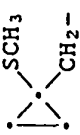
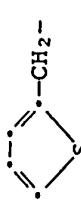
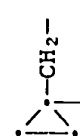
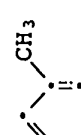
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.76	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H		n _D ²⁰ 1,5623
4.77	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	H	n _D ²⁵ 1,6175
4.78	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H		
4.79	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		H	
4.80	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CF ₃ CH ₂ -	H	
4.81	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5803
4.82	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	Br ₃ CCH ₂ -	
4.83	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	
4.84	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H		Smp. 62-63°C

Tabelle 4: (Fortsetzung)

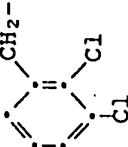
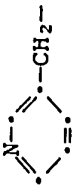
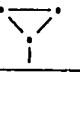
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.85	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H		Smp. 67-68°C
4.86	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	
4.87	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	n _D ²⁵ 1,5733
4.88	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	
4.89	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	H	
4.90	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	n _D ²³ 1,5483
4.91	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	CH ₃	
4.92	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
4.93	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	
4.94	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
4.95	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ OCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
4.96	4-J-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	
4.97	4-J-C ₆ H ₄	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	n _D ³¹ 1,5813
4.98	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁴ 1,5762
4.99	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
4.100	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	H	CH ₂ =CHCH ₂ -	
4.101	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH ₂	H	
4.102	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	n _D ³⁰ 1,5613

Tabelle 4: (Fortsetzung)

Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	physikal. Konstante
4.103	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₃ H ₅		H	n _D ²⁴ 1,5753
4.104	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃	
4.105	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		H	
4.106	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₂ =C-CH ₂ -	CH ₃	
4.107	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ (CH ₃)CH-	CH ₃	n _D ²³ 1,5765
4.108	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	CF ₃ (CH ₃)CH-	CH ₃	
4.109	3-F-C ₆ H ₄	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	(CF ₃) ₂ CH-	H	
		n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₃ H ₇	
4.110	3-F-C ₆ H ₄	CH ₃		CH ₃	CH ₃	Smp. 69-70°C
4.111	C ₆ H ₅	CH ₃		CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	

2. Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I (% = Gew.-%)

2.1. Emulsionskonzentrate	a)	b)	c)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	40 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5 %	8 %	6 %
Ricinusöl-polyethylenglykoether (36 Mol Ethylenoxid)	5 %	—	—
Tributylphenoyl-polyethylenglykoether (30 Mol Ethylenoxid)	—	12 %	4 %
Cyclohexanon	—	15 %	20 %
Xylolgemisch	65 %	25 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.2. Lösungen	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus der Tabelle I	80 %	10 %	5 %	95 %
Ethylenglykol-monomethyl-ether	20 %	—	—	—
Polyethylenglykol MG 400	—	70 %	—	—
N-Methyl-2-pyrrolidon	—	20 %	—	—
Epoxydiertes Kokosnußöl	—	—	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160–190°C)	—	—	94 %	—

(MG = Molekulargewicht)

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

2.3. Granulate	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	10 %
Kaolin	94 %	—
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	—
Attapulgit	—	90 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

2.4. Stäubemittel	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	—
Kaolin	—	90 %

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

Formulierungsbeispiele für feste Wirkstoffe der Formel I (% = Gew.-%)

2.5. Spritzpulver	a)	b)	c)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	—
Na-Laurylsulfat	3 %	—	5 %
Na-Dilobutyl-naphthalinsulfonat	—	6 %	10 %
Octylphenolpolyethylenglykoether (7–8 Mol Ethylenoxid)	—	2 %	—
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	—

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2.6. Emulsions-Konzentrat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %
Octylphenolpolyethylenglykoether (4–5 Mol Ethylenoxid)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoether (35 Mol Ethylenoxid)	4 %
Cyclohexanon	34 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.7. Stäubemittel	a)	b)
Wirkstoff aus der Tabelle 1	5 %	8 %
Talkum	95 %	–
Kaolin	–	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

2.8. Extruder Granulat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	10 %
N-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

2.9. Umhüllungs-Granulat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	3 %
Polyethylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

2.10. Suspensions-Konzentrat	
Wirkstoff aus der Tabelle 1	40 %
Ethylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid)	6 %
N-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
Silikonöl in Form einer 75%igen wäßrigen Emulsion	0,8 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

3. Biologische Beispiele

Beispiel 3.1.: Wirkung gegen *Venturia inaequalis* auf Apfeltrieben

Residual-protektive Wirkung

Apfelstecklinge mit 10–20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,006% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidien suspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20–24°C aufgestellt. Der Schorfbefall wird 15 Tage nach der Infektion beurteilt. Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Venturia* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20%). So reduzieren z.B. die Verbindungen Nr. 1.79, 1.108, 1.122 und 4.45 den *Venturia*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Venturia*-Befall von 100% auf.

Beispiel 3.2.: Wirkung gegen *Botrytis cinerea* an Apfel Früchten

Residual-protektive Wirkung

Künstlich verletzte Äpfel werden behandelt, indem eine aus Spritzpulver oder Emulsionskonzentrat der Wirksubstanz hergestellte Spritzbrühe (0,002% oder 0,02% Aktivsubstanz) auf die Verletzungsstellen aufgetropft wird. Die behandelten Früchte werden anschließend mit einer Sporensuspension des Pilzes inokuliert und während einer Woche bei hoher Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C inkubiert. Bei der Auswertung werden die angefaulten Verletzungsstellen gezählt und daraus die fungizide Wirkung der Testsubstanz abgeleitet. Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Botrytis* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20%). So reduzieren z.B. die Verbindungen Nr. 1.4, 1.6, 1.7, 1.12, 1.17, 1.48, 1.55, 1.56, 1.65, 1.68, 1.79, 1.104, 1.108, 1.118, 1.119, 1.122, 1.124, 1.129, 1.137, 1.138, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.10, 3.11, 3.25, 3.26, 3.35, 3.40, 3.41, 3.50, 3.52, 3.78, 3.79, 3.113, 3.115, 4.1, 4.4, 4.15, 4.17, 4.20, 4.45, 4.56, 4.73, 4.74, 4.87 und 4.98 den *Botrytis*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Botrytis*-Befall von 100% auf.

Beispiel 3.3: Wirkung gegen *Erysiphe graminis* auf Gerste

a) Residual-protective Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3–4 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt. Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Erysiphe* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20%). So reduzieren z. B. die Verbindungen Nr. 1.32, 1.56, 1.104, 1.122, 1.124, 3.5, 3.8, 3.44 und 3.52 den *Erysiphe*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Erysiphe*-Befall von 100% auf.

Beispiel 3.4: Wirkung gegen *Helminthosporium gramineum*

Weizenkörner werden mit einer Sporensuspension des Pilzes kontaminiert und wieder angetrocknet. Die kontaminierten Körner werden mit einer aus Spritzpulver hergestellten Suspension der Testsubstanz gebeizt (660 ppm Wirkstoff bezogen auf das Gewicht der Samen). Nach zwei Tagen werden die Körner auf geeignete Agarschalen ausgelegt und nach weiteren vier Tagen wird die Entwicklung der Pilzkolonien um die Körner herum beurteilt.

Anzahl und Größe der Pilzkolonien werden zur Beurteilung der Testsubstanz herangezogen. Verbindungen aus den Tabellen verhindern den Pilzbefall weitgehend (weniger als 20% Pilzbefall).

Beispiel 3.5 Wirkung gegen *Colletotrichum lagenarium* auf Gurken

Gurkenpflanzen werden nach zweiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (Konzentration 0,002%) besprüht. Nach 2 Tagen werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension ($1,5 \times 10^5$ Sporen/ml) des Pilzes infiziert und für 36 Stunden bei 23°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. Die Inkubation wird dann bei normaler Luftfeuchtigkeit und ca. 22–23°C weitergeführt. Der eingetretene Pilzbefall wird 8 Tage nach der Infektion beurteilt. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen einen Pilzbefall von 100% auf.

Verbindungen aus den Tabellen zeigen gute Wirksamkeit und verhindern die Ausbreitung des Krankheitsbefalls. Der Pilzbefall wird auf 20% oder weniger zurückgedrängt.

Beispiel 3.6: Wirkung gegen *Puccinia graminis* auf Weizen

Weizenpflanzen werden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95–100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Puccinia* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20%). So reduziert z. B. Verbindung Nr. 3.10 den *Puccinia*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Puccinia*-Befall von 100% auf.

Beispiel 3.7: Wirkung gegen *Phytophthora* auf Tomatenpflanzen

a) Residual-protective Wirkung

Tomatenpflanzen werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

b) Systemische Wirkung

Zu Tomatenpflanzen wird nach dreiwöchiger Anzucht eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe (0,002 % Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen) gegossen. Es wird dabei darauf geachtet, daß die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kommt. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporangiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung des Pilzbefalls erfolgt nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 5 Tagen bei 90–100% relativer Luftfeuchtigkeit und 20°C.

Verbindungen aus den Tabellen zeigen gegen *Phytophthora* gute Wirksamkeit (Befall: weniger als 20%). So reduzieren z. B. die Verbindungen 1.104, 1.122, 4.31 und 4.98 den *Phytophthora*-Befall auf 0 bis 10%. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen weisen dagegen einen *Phytophthora*-Befall von 100% auf.