



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 206 525

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 37/10
 A 01 N 37/34
 A 01 N 43/50
 A 01 N 43/64

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2404 367

(22) 03.06.82

(44) 01.02.84

(71) siehe (73)

(72) KUNZ, WALTER, DR.; CH; ECKHARDT, WOLFGANG, DR.; DE;

(73) CIBA-GEIGY AG, BASEL, CH

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60918/12/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

(57) Es werden mikrobizid wirksame Mandelsäure-Derivate und Mandelonitrile der Formel I beschrieben, worin X für -CH = oder -N = steht; Ar eine Phenyl-, Diphenyl- oder Naphylgruppe bedeutet, die in Form der Substituenten R₁-R₃ durch Nitro, Halogen, Alkyl, Alkoxy oder Haloalkyl substituiert sein kann; R eine der Gruppen -COOR₅, -COSR₆, -CON(R₇)(R₈) oder CN darstellt, n = 0, 1 oder 2 bedeutet und R₄ bis R₈ hierin näher beschriebene aliphatische und aromatische, zum Teil auch heterocyclische Substituenten darstellen, mit Einschluß ihrer Salze und Metallkomplexe. Es werden ferner Methoden zur Herstellung dieser Produkte offenbart sowie Schädlingsbekämpfungsmittel, die als Wirkstoff eine dieser Verbindungen enthalten. Ferner wird ein Verfahren zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen mit Hilfe dieser Substanzen beschrieben. Formel I

Berlin, den 22.9.1982

AP C 07 D/240 436

240436 . 7

-1-

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mandelsäure-Derivate und Mandelonitrile der nachstehenden Formel I sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionssalze, quaternäre Azoliumsalze und Metallkomplexe. Sie betrifft ferner die Herstellung dieser Verbindungen sowie agrochemische Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine der Verbindungen der Formel I enthalten; sie betrifft auch die Herstellung der Mittel und ein Verfahren zur Bekämpfung oder präventiven Verhütung eines Befalls von Pflanzen durch Mikroorganismen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind zur Zeit keine relevanten technischen Lösungen bekannt.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, neue Schädlingsbekämpfungsmittel zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Mandelsäure-Derivate und Mandelonitrile zur Bekämpfung von Mikroorganismen verfügbar zu machen.

Alkynyl, Cyano oder Phenyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl bedeutet, wobei jeder C_2-C_{12} -Alkylsubstituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe oder eine Carbamoyloxygruppe ($-O-CONH-$) unterbrochen sein kann;

wobei ferner in den Fällen, bei denen n für die Zahl 1 steht,

R_4 C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_2-C_6 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl, C_2-C_6 -Haloalkenyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Pyridyl, 1-Imidazolyl, 1-(1,2,4-Triazolyl) oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-CN$ oder $-CF_3$ substituierte Phenylgruppe darstellt oder ein durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Haloalkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, Cyano oder Phenyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl bedeutet, wobei jeder heterocyclische Substituent unsubstituiert oder durch Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert ist und wobei ferner jeder C_2-C_{12} -Alkylsubstituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe oder eine Carbamoyloxygruppe unterbrochen sein kann; und wobei R_4 ferner die Gruppe $-N(C_1-C_8\text{-Alkyl})_2$ darstellen kann;

wobei ferner in den Fällen, bei denen n für die Zahl 2 steht,

R_4 C_1-C_{12} -Alkyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-CN$ oder $-CF_3$ substituierte Benzylgruppe bedeutet, und worin ferner

R_5 Wasserstoff, ein unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes C_2-C_{10} Alkenyl; ein unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes C_2-C_{10} Alkynyl; oder eine C_3-C_8 Cycloalkylgruppe oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1-C_4 Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, $-CN$ oder $-CF_3$ substituierte Phenylgruppe bedeutet; oder aber eine C_1-C_{12} Alkylkette darstellt, die ab C_2 -Alkyl durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen und die unsubstituiert oder durch eine der folgenden Atome oder Gruppen substituiert sein kann: Halogen, Phenyl, $-COOAlkyl(C_1-C_4)$, $-COAlkyl(C_1-C_4)$, $-COPhenyl$, einen ungesättigten oder gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring mit Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom,

- R_6 C_1-C_{10} Alkyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, -CN oder $-CF_3$ substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe bedeutet,
- R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_6 Alkyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe darstellen, bei denen jeweils der aromatische Ring unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, -CN oder $-CF_3$ substituiert ist, oder wobei einer der Substituenten R_7 oder R_8 auch die Gruppe $-N(R_9)(R_{10})$ bedeutet oder wobei die Substituenten R_7 und R_8 zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden, der noch 1 oder 2 weitere N-Atome enthalten kann, und
- R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 Alkyl oder einen Phenylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 Alkyl, -CN oder $-CF_3$ substituiert ist; und worin Säureadditionssalze, quaternäre Azolium- und Ammoniumsalze sowie Metallkomplexe der Formel I mit eingeschlossen sind.

Unter dem Begriff Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten sind je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome beispielsweise folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sowie ihre Isomeren, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Isopentyl usw.. Alkenyl steht z.B. für Vinyl, Propenyl-(1), Allyl, Butenyl-(1), Butenyl-(2), Butenyl-(3) usw., sowie Ketten mit mehreren Doppelbindungen. Alkynyl bedeutet z.B. Propinyl-(1), Propargyl, Butinyl-(1), Butinyl-(2) usw., bevorzugt Propargyl, Haloalkyl steht für einen ein- bis perhalogenierten Alkylsubstituierten, wie z.B. $CHCl_2$, CH_2Cl , CCl_3 , CF_3 , CH_2CH_2Cl , usw. Unter Halogen soll hier und im folgenden Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Fluor verstanden werden. Cycloalkyl steht z.B. für Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, bevorzugt für Cyclopropyl und Cyclohexyl. Haloalkenyl

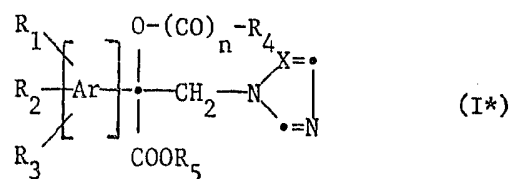
steht für eine ein- oder mehrfach durch Halogen substituierte Alkenylgruppe, wobei als Halogen Chlor und Brom, insbesondere Chlor bevorzugt sind. Furyl steht bevorzugt für 2-Furyl, Tetrahydrofuryl bevorzugt für 2-Tetrahydrofuryl, Pyridyl bedeutet vor allem 3- oder 4-Pyridyl. Naphthyl steht für α - oder β -Naphthyl, insbesondere für α -Naphthyl. Beispiele heterocyclischer 5- bzw. 6-Ringe mit bis zu 3 N-Atomen sind Pyrazol, Imidazol, 1,2,4-Triazol und 1,3,4-Triazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin und 1,2,4-Triazin.

Beispiele salzbildender Säuren sind anorganische Säuren: Halogenwasserstoffsäure wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure und organische Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thiocyanssäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure oder 2-Acetoxybenzoesäure.

Metallkomplexe der Formel I bestehen aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten usw. der Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber, Quecksilber usw. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe der Formel I können ein- oder mehrkernig auftreten, d.h. sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten. Komplexe mit den Metallen Kupfer, Zink, Mangan und Zinn sind bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel I sind bei Raumtemperatur stabile Öle, Harze oder überwiegend Feststoffe, die sich durch sehr wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Mikroorganismen einsetzen, dabei sind die Triazolylmethyl-derivate im Umfang der Formel I (X bedeutet N) bevorzugt. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich durch eine sehr gute Pflanzenverträglichkeit aus. Die Entwicklung der Pflanzen wird in keinem Stadium behindert oder verzögert.

Ein Teilbereich vorliegender Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I*



worin

X für das Brückenglied $-\text{CH}=\text{}$ oder $-\text{N}=\text{}$ steht;

Ar eine Phenyl-, Diphenyl- oder Naphthylgruppe bedeutet;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Nitro, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy oder $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Haloalkyl stehen;

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und in den Fällen, in denen

n für die Zahl 0 steht,

R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Haloalkenyl oder ein durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Haloalkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkynyl, Cyano oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl bedeutet, wobei jeder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylsubstituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe unterbrochen ist; und in den Fällen, in denen n für die Zahl 1 steht,

- R_4 C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_6 -Alkenyl, C_3-C_5 -Alkynyl, C_2-C_6 -Haloalkenyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Pyridyl oder ein durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Haloalkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, Cyano oder Phenyl substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl bedeutet, wobei jeder cyclische Substituent unsubstituiert oder durch Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert ist und wobei ferner jeder C_2-C_{12} -Alkylsubstituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe unterbrochen ist; und
- R_5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl, ein durch Nitro, Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet; unter Einschluss der pflanzenverträglichen Säureadditionsalze, quaternären Azoliumsalze sowie Metallkomplexe der Verbindungen der Formel I*.

Eine wichtige Gruppe von Verbindungen sind die an der Hydroxylgruppe unsubstituierten Mandelsäurederivate und Mandelonitrile der Formel I, bei denen X, Ar, R, R_1 , R_2 , R_3 die für Formel I angegebenen Bedeutungen haben, während $n = 0$ und $R_4 =$ Wasserstoff bedeuten.

Innerhalb dieser letztgenannten Gruppe sind solche Verbindungen von besonderer Bedeutung, bei denen Ar eine Phenylgruppe bedeutet und R eine der Gruppen $-COOR_5$, $-COSR_6$ oder $-CON(R_7)(R_8)$ darstellt, wobei X, R_1 , R_2 , R_3 und R_5-R_8 die für Formel I gegebene Bedeutung haben.

Unter den letztgenannten Verbindungen sind solche besonders bevorzugt, bei denen Ar Phenyl bedeutet, R_1 für Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl steht und R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy darstellen, während X und R_5-R_8 die unter Formel I gegebene Bedeutung besitzen.

Unter diesen wiederum sind solche Verbindungen bevorzugt, bei denen R_5 Wasserstoff; C_1-C_6 -Alkyl; eine unsubstituierte oder durch Halogen,

240436 7 - 7 -

C_1-C_4 Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, $-CN$ oder $-CF_3$ substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe; C_3-C_4 Alkenyl oder C_3-C_6 Cycloalkyl bedeutet; R_6 C_1-C_6 Alkyl oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe darstellt, R_7 Wasserstoff oder C_1-C_4 Alkyl ist und R_8 Wasserstoff, C_1-C_4 Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet. Diese letztgenannte Gruppe soll Untergruppe T genannt werden.

Eine bevorzugte Gruppe von mikrobiziden Wirkstoffen besteht aus Verbindungen der Formel I*, worin X für $-CH=$ oder $-N=$ steht; Ar Phenyl bedeutet; R_1, R_2, R_3 unabhängig voneinander für Halogen, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl stehen, n für die Zahl 0 oder 1 steht und R_4 sowie R_5 die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen haben.

Innerhalb dieser Gruppe sind besonders solche Verbindungen der Formel I* bevorzugt, worin X für $-N=$ steht; R_1, R_2, R_3 unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl stehen, n die Zahl 0 bedeutet, R_4 für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Haloalkenyl steht und R_5 die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen hat.

Eine besonders bevorzugte Gruppe bilden jene Verbindungen der Formel I*, worin X für $-N=$ steht; Ar eine Phenylgruppe bedeutet, zwei der Substituenten R_1, R_2, R_3 für Halogen und/oder Methyl stehen, während der dritte Wasserstoff bedeutet; R_4 für Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl steht und R_5 Wasserstoff, C_1-C_3 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Mikrobiziden besteht aus Verbindungen der Formel I*, worin X, Ar, R_1, R_2, R_3 und R_5 die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen haben, R_4 für Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl steht und n die Zahl 0 bedeutet.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Mikrobiziden bilden Verbindungen der Formel I*, worin Ar für 2,4-Dihalogenphenyl, 4-Halogen-

phenyl, 2-(C₁-C₂-Alkyl)-4-halophenyl oder 2-(CF₃)-4-Halophenyl steht; n die Zahl 0 oder 1 bedeutet; X für -N= steht; R₄ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C₂-C₃-Alkenyl oder C₂-C₃-Haloalkenyl bedeutet und R₅ für C₁-C₄-Alkyl, 2,4-Dihalophenyl, 4-Halophenyl oder Phenyl steht. Als Substituenten in den genannten Phenylteilen sind dabei Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy und Trifluormethyl besonders bevorzugt.

Bevorzugt sind auch Mikrobizide der Formel I*, worin X für -N= steht, R₁, R₂, R₃ unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl stehen, n die Zahl 1 bedeutet, R₄ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₃-Alkoxy, Benzyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, 2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 5-Chlor-2-furyl oder Halophenyl steht und Ar und R₅ die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen haben.

Interessant sind ferner Verbindungen der Formel I*, worin n die Zahl 1 bedeutet, X für -CH= oder -N= steht; Ar Diphenyl bedeutet; R₁, R₂, R₃ unabhängig voneinander für Halogen, Methyl oder Methoxy stehen; n die Zahl 0 oder 1 bedeutet, R₄ für Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, Phenyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Furyl bedeutet und R₅ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, Phenyl oder Halophenyl bedeutet.

Folgende Einzelsubstanzen sind als Mikrobizide besonders bevorzugt:

2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäuremethylester, (Verb. Nr. 1.1)

2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäureethylester, (Verb. Nr. 1.9)

2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-n-propylester, (Verb. Nr. 1.10)

2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-n-butylester, (Verb. Nr. 1.14)

- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-ethylthiocarbonyloxy-2-(2'-chlor-4'-fluorphenyl)-essigsäureethylester, (Verb. Nr. 2.161)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-chlor-4-bromphenyl-essigsäuremethylester, (Verb. Nr. 1.27)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-chlor-4-bromphenyl-essigsäureethylester, (Verb. Nr. 1.29)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-ethoxy-2,4-dichlorphenylessigsäureethylester, (Verb. Nr. 3.3)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-tert.butylester. (Verb. Nr. 1.24)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-(2'-chlor-4'-bromphenyl)-essigsäure- β -methoxyethylester, (Verb. Nr. 1.32)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-allylester, (Verb. Nr. 1.40)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-(2'-chlor-4'-bromphenyl)-essigsäure-isopropylester, (Verb. Nr. 1.55)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-(2'-chlor-4'-fluorphenyl)-essigsäure-ethylester, (Verb. Nr. 1.101)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-methylthiomethylester, (Verb. Nr. 1.116)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-acetoxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-methylester, (Verb. Nr. 2.2)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-acetoxy-2-(2'-chlor-4'-bromphenyl)-essigsäure-ethylester, (Verb. Nr. 2.66)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-ethoxycarbonyloxy-2,4-dichlorphenylessigsäure-methylester, (Verb. Nr. 2.109)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-ethoxycarbonyloxy-2-(2'-chlor-4'-bromphenyl)-essigsäure-ethylester, (Verb. Nr. 2.132)
- 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-ethoxycarbonyloxy-2-(2'-chlor-4'-fluorphenyl)-essigsäure-methylester. (Verb. Nr. 2.157)

Die Verbindungen der Formel I können nach einer ganzen Reihe von Reaktionsvarianten A bis G, wie anschliessend in zwei Reaktionsschemen skizziert und darauffolgend im einzelnen aufgeführt, herge-

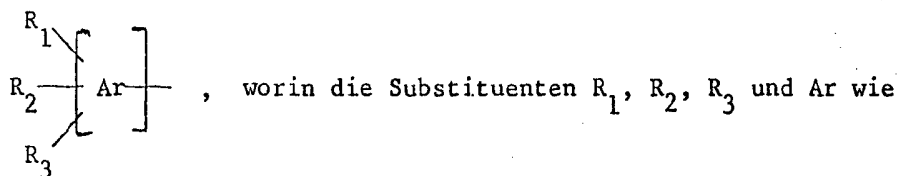
stellt werden. In den Formeln Ia, Ib, Ic, Id, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, XI, XII und XIII haben die Substituenten Ar, X, n, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die unter Formel I angegebenen Bedeutungen.

R_6^* und R_7^* stehen für Organyl-reste, vorzugsweise für unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_8 -Alkyl oder für Phenyl oder substituiertes Phenyl. Q steht in Formel VI entweder für eine der üblichen Abgangsgruppen, z.B. Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Jod; für eine Sulfonyloxygruppe, insbesondere Benzolsulfonyloxy, Paratosyloxy oder Niederalkylsulfonyloxy, bevorzugt Mesyloxy; oder für eine Acyloxygruppe wie Trifluoracetyloxy. Q steht auch für eine Hydroxygruppe oder gemäss "Synthesis" 1979, p.561-569, für den Rest $-O-C=N-R_8^*$,



worin R_8^* und R_9^* Organylreste, insbesondere Niederalkyl oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste repräsentieren. M steht für Wasserstoff oder ein Metallatom, insbesondere für ein Alkalimetallatom, vorzugsweise für Natrium oder Kalium. Hal steht für Halogen, bevorzugt für Chlor oder Brom. Y bedeutet Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom oder steht für eine Sulfat- oder Sulfonsäureestergruppe.

Das Symbol α steht stellvertretend für die Gruppierung



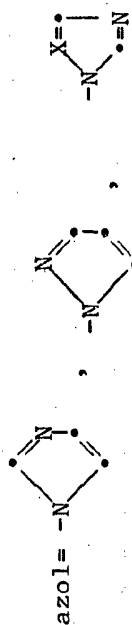
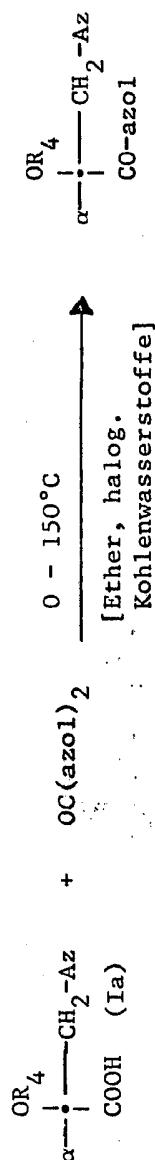
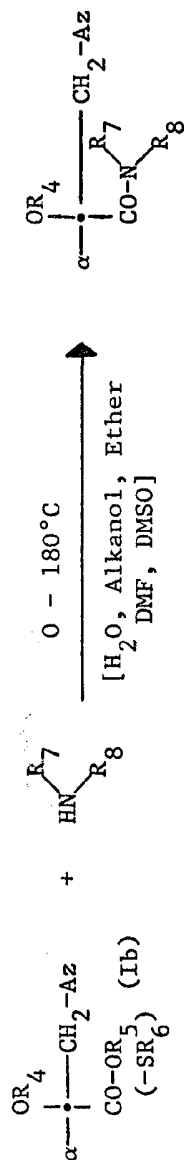
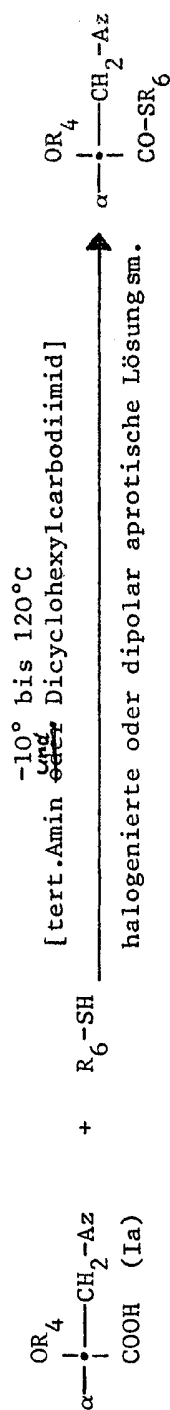
unter Formel I definiert sind.

Az repräsentiert die nachfolgende Azolylgruppe



worin X für $-CH=$ oder $-N=$ steht.

2. Reaktionsschema zur Herstellung der Thioester, Amide und Hydrazide
(α und Az sind wie im 1. Reaktionsschema definiert)



Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man im einzelnen wie folgt vorgehen:

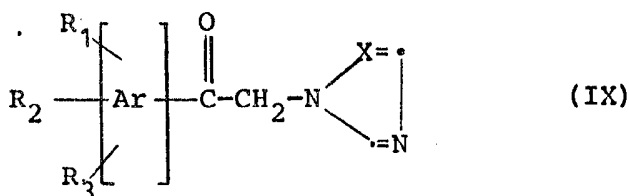
i) Freie α -Hydroxycarbonsäuren (=Mandelsäuren) der Formel Ia sind besonders bevorzugt und werden dadurch hergestellt, dass man wahlweise, entweder nach Gleichung A ein Dioxolanon der Formel II oder nach Gleichung B ein Cyanhydrin der Formel III (im Umfang der Formel I) basisch oder sauer hydrolysiert.

Die Hydrolysereaktionen A und B werden mit Säuren oder Basen vorteilhafterweise in wässrigen und/oder alkoholischen Lösungen, also in polaren Lösungsmitteln, durchgeführt. Die Reaktionen können auch in zweiphasigen Medien durchgeführt werden. Hierbei ist die Zugabe eines üblichen Phasentransfer-Katalysators vorteilhaft. Es kommen anorganische und organische Säuren in Frage, beispielsweise Mineralsäuren wie Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfonsäuren (p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure). Als Basen eignen sich organische und anorganische Basen, beispielsweise Oxide, Hydride, Hydroxide, Carbonate, Carbonsäuresalze und Alkoholate der Erdalkali- und der Alkali-Metalle, insbesondere der des Natriums und Kaliums.

Die Reaktionstemperaturen liegen bei der Ringöffnungsreaktion A im allgemeinen zwischen 0° und $+140^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen $+30^{\circ}$ und $+80^{\circ}\text{C}$ und bei der Hydrolyse des Cyanhydrins III zwischen $+60^{\circ}$ und $+140^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $+80^{\circ}$ und $+120^{\circ}\text{C}$ oder jeweils am Siedepunkt des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches.

Ausgangsverbindungen der Formel II sind grösstenteils aus der EP-OS Nr. 44276 bekannt. Die noch neuen Verbindungen werden analog den dort angegebenen Methoden hergestellt.

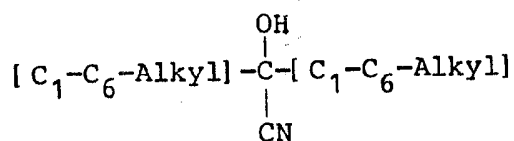
Die Mandelonitrile III (Variante B) im Umfang der Formel I lassen sich auf übliche Art aus Aryl-azolylmethylketonen der Formel IX



durch Reaktion mit HCN oder Alkalicyanid bei 0° bis 100°C, vorteilhaft unter Zusatz geringer Mengen einer Base (vorzugsweise NH₄OH oder NH₃-Gas) oder durch Reaktion des entsprechenden NaHSO₃-Addukts von IX mit HCN oder Alkalicyanid darstellen [Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“ Band 6/3, p. 412 oder FR-PS 2,292,706 oder Org. Syntheses Coll. Vol. I, p.336].

Mandelonitrile III lassen sich auch gemäss J.Org.Chem. 39, p. 914 (1974) durch Reaktion von IX mit Trimethylsilylcyanid in Gegenwart katalytischer Mengen ZnJ₂ und anschliessende Hydrolyse des Additionsprodukts herstellen.

Sie lassen sich auch durch Reaktion eines Ketons IX mit einem Diniederalkylcyanhydrin der Formel



(Alkyl ist besonders Methyl, Ethyl, Propyl) bevorzugt in einem inerten Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel bei 50° bis 150°C gewinnen.

Die Hydrolyse der Nitrile III zu Mandelsäurederivaten der Formel Ia kann analog zu bekannten Methoden z.B. mit konz. Chlorwasserstoffsäure erfolgen [Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie,

Band VIII, p. 427 ff. (1952)].

Die als Zwischenprodukte dienenden Ketone der Formel IX sind aus der DE-OS 2,431,407 bzw. der GB-PS 1,464,224 zum Teil bekannt geworden. Derartige Ketone lassen sich auch durch Hydrolyse aus entsprechenden Ketalen herstellen, z.B. aus solchen, die in einer der folgenden Publikationen genannt sind: DE-OS 2,610,022; 2,602,770; 2,930,029; 2,930,196; 2,940,133.

Noch nicht beschriebene Ketone der Formel IX lassen sich nach einer der vorstehend publizierten Methode erhalten.

ii) Mandelsäureester der Formel Ib sind besonders bevorzugt. Sie lassen sich gemäss Gleichung C auf übliche Art durch Veresterung des entsprechenden Mandelsäure-Derivats Ia (auch in Form seines Alkalimetallsalzes) mit R_5-O (VI) bei -20° bis $+140^{\circ}C$ herstellen. Für diese Reaktion sind aprotische Lösungsmittel bevorzugt. Die direkte Veresterung wird vorteilhaft mit überschüssigem Alkohol R_5-OH bei 0° bis 80° in Gegenwart von Mineralsäuren oder bevorzugt von Lewis-Säuren wie Bortrifluorid-Etherat durchgeführt.

Mandelsäureester der Formel Ib lassen sich auch gemäss Gleichung D aus einem α -Halogenessigester der Formel IV mit Paraformaldehyd bei 0° bis $140^{\circ}C$, vorzugsweise 10° bis $80^{\circ}C$ und a) mit dem gewünschten Azol der Formel VII (Imidazol oder Triazol) in Gegenwart einer Base (z.B. Natriumhydrid), oder b) mit dem Alkalisalz des Azols VII in wasserfreien Lösungsmitteln (z.B. Dimethylsulfoxid) darstellen. Diese letztere neuartige Methode ist ein besonderer Bestandteil vorliegender Erfindung.

Ester der Formel Ib lassen sich auch gemäss Gleichung E aus Oxiranen der Formel V mit einem Azol VII ($M = H$ oder Alkalimetall) in einem inerten, bevorzugt polaren Lösungsmittel (DMF, Acetonitril, DMS und anderen auch in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen) bei 20° bis 10

herstellen. Dabei können anorganische oder organische Basen zugesetzt werden [vgl. auch EP-OS 15756].

Wie im 1. Reaktionsschema skizziert, sind Oxirane der Formel V durch übliche Epoxidierung (z.B. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{wss. NaOH}$, Peressigsäure u.a.) aus entsprechenden Alkenylverbindungen der Formel XI herstellbar. Verbindungen der Formel XI werden aus Arylessigsäureestern der Formel XII durch Reaktion mit Oxalsäureestern der Formel XIII und Formaldehyd in Gegenwart einer Base hergestellt [vgl. Helvetica Chimica Acta 30, p. 1349 (1947) und DE-OS 2,653,189].

Ester der Formel Ib lassen sich auch aus Säuren der Formel Ia und Dimethylformamidacetal (vorzugsweise im Ueberschuss), dessen Acetal-komponente den alkoholischen Teil des Esters bilden soll, in Lösungsmitteln (z.B. ein gleichartiger wasserfreier Alkohol oder aber ein Ether) bei 0° bis 160°C herstellen [Angew. Chemie 75, p. 296 (1963) und Helv. Chim. Acta 48, 1747 (1965)].

iii) Die der Formel Ib entsprechenden und im 2. Reaktionsschema genannten Thioester lassen sich aus den Säuren Ia mit Thioalkoholen in Gegenwart schwacher Basen (tert. Amine) in aprotischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , DMF, Dichlormethan, DMSO u.a. bei -10° bis $+120^\circ\text{C}$, bevorzugt 0° bis 40° herstellen. Aus Estern (bzw. Thioestern) der Formel Ib sind mit überschüssigem Amin $\text{R}_7\text{-NH-R}_8$ entsprechende Mandelsäure-amide und -hydrazide herstellbar. Sofern R_7 und R_8 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring geschlossen sind, führt man solch einen Heterocyclus vorteilhaft durch Reaktion der Säure Ia mit 1,1'-Carbonyl-di-azol oder -azin bei 0° bis 150°C ein, vorzugsweise in Lösungsmitteln wie Ethern oder halogenierten Kohlenwasserstoffen.

iv) Die freie Hydroxylgruppe in den Verbindungen Ia und Ib ist den üblichen Verätherungs- und Veresterungs-Reaktionen zugänglich, wie sie jedem Fachmann geläufig sind. Für die Acylierung ($n = 1$ in der Formel I) sind besonders die Gegenwart von Na-hydrid oder aber ein

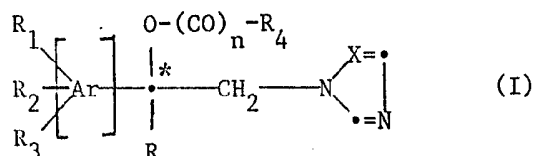
Gemisch aus einem üblichen tert.Amin mit katalytischen Mengen von 4-Dialkylamino-pyridin (z.B. 4-Dimethylaminopyridin) geeignet. Die Acylierung kann dann in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt werden [Angew. Chemie 90, p. 615 (1978) und "Synthesis" 1972, p.619].

Umgekehrt lassen sich mit solchen acylierten Verbindungen Hydrolysen zur Bildung der freien OH-Gruppe sowie auch Umesterungen vornehmen.

Sämtliche vorstehend unter i), ii), iii) und iv) geschilderten Herstellungsverfahren sind Teil vorliegender Erfindung.

Die übrigen Ausgangsprodukte der Formel IV, VI, VII, VIII, XI, XII und XIII sind bekannt oder werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt.

Die Verbindungen der Formel I besitzen nachbarständig zur aromatischen Gruppe Ar und zu R ein Asymmetriezentrum (*)



und können daher in zwei enantiomeren Formen vorliegen. Im allgemeinen entsteht bei der Herstellung dieser Substanzen ein Gemisch beider Enantiomere, dieses lässt sich auf übliche Weise, z.B. durch fraktionierte Kristallisation, in die optischen Antipoden aufspalten. Optisch reine Antipoden erhält man beispielsweise nach Verfahrensvariante D, indem man eine optisch reine α -Hydroxycarbonsäure der Formel (XIV) in die optisch reine Verbindung der Formel IV überführt und letztere wie unter Variante D zum Ester Ib reagieren lässt.

Sofern nicht speziell genannt, liegt bei der Nennung einer Verbindung der Formel I stets ein Gemisch beider enantiomerer Formen vor.

Beide Antipoden zeigen unterschiedliche mikrobizide Aktivität.

Es wurde überraschend festgestellt, dass Verbindungen der Formel I ein für praktische Bedürfnisse sehr günstiges Mikrobizid-Spektrum gegen phytopathogene Pilze und Bakterien aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive und systemische Eigenschaften und lassen sich zum Schutz von Kulturpflanzen einsetzen. Mit den Wirkstoffen der Formel I können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Mikroorganismen eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Mikroorganismen verschont bleiben.

Die Wirkstoffe sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomyceten (z.B. *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*); Basidiomyceten (z.B. die Gattungen *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Pellicularia*, *Puccinia*); Fungi imperfecti (z.B. *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Piricularia* und *Alternaria*) und gegen Phycomyceten wie *Pythium*. Ueberdies wirken die Verbindungen der Formel I systemisch. Sie 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. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe zeichnen sich durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit aus.

Die Erfindung betrifft somit auch mikrobizide Mittel sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze bzw. die präventive Verhütung eines Befalls an Pflanzen.

Darüberhinaus schliesst die vorliegende Erfindung auch die Herstellung agrochemischer 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 Verbindungen der Formel I bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Als Zielkulturen für die hierin offenbarten Indikationsgebiete gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten:

Getreide: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben: (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst: (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Faser-
gewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Salat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse: (Avocado, Cinnamonum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, 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, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrere dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

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-, Binde- oder Düngemitteln.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmittel eingesetzt und werden daher 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 100g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Applikation solcher Mittel kann direkt auf die Pflanze oder Pflanzenteile erfolgen (Blattapplikation) oder auf den Standort der Pflanze (Bodenapplikation) oder auf die Vermehrungsteile, z.B. durch Saatgut-Applikation.

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). Solche Mittel sind gleichfalls Gegenstand vorliegender Erfindung.

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , 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 Ethylenglykolmonomethyl-ether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, lassen sich Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit, hochdisperse Kieselsäure oder saugfähige Polymerisate verwenden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Träger z.B. Calcit oder Dolomit in Frage. Es können auch zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

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

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC
Publishing Corp., Ringwood New Jersey, 1980
Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents",
Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95% Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1%, insbe-

sondere 99,8 bis 5% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

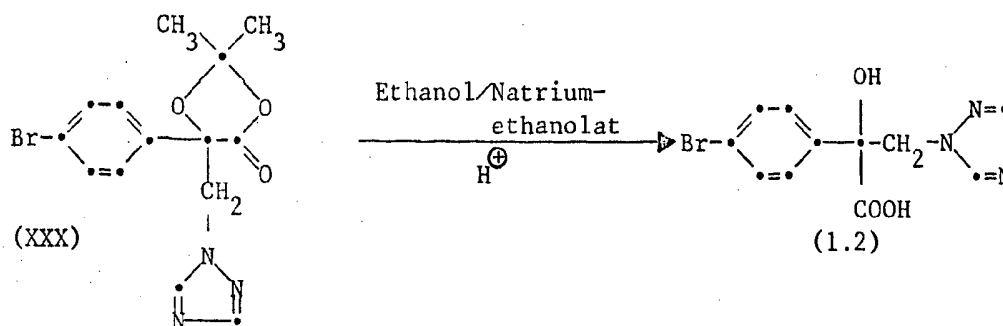
Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

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

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken. Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Prozente und Teile beziehen sich auf das Gewicht. Darüberhinaus werden folgende Symbole verwendet: h = Stunde; d = Tag; min = Minute; RT = Raumtemperatur; N = Normalität; abs = absolut, wasserfrei; DMSO = Dimethylsulfoxid; DMF = Dimethylformamid.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1: (Variante A im 1. Reaktionsschema)



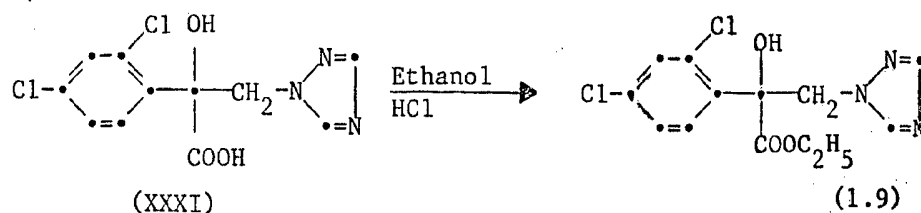
240436 7 - 23 -

Herstellung von 2-(1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-4-brom-phenylelessigsäure (Verb. Nr. 1.2)

7.0 g (0.02 Mol) 4-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl)-4-(4-bromphenyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-5-on werden zu einer Lösung von 0.5 g (0.022 Mol) Natrium in 50 abs. Ethanol gegeben und unter Rühren 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert, eingedampft, mit wenig Wasser digeriert, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 5,0 g (80 % d.Th.)
Smp. 238 - 239°C.

Beispiel 2: (Variante C)

a)



Herstellung von 2-(1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylelessigsäure-ethylester (Verb.Nr.1.9)

50 g (0.165 Mol) 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylelessigsäure werden in 500 ml absolutem Ethanol suspendiert. Die Suspension wird auf einer Temperatur von 20° bis 30°C gehalten und unter Rühren mit Chlor-Wasserstoff gesättigt. Nach 6 d Rühren bei RT wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluss erhitzt, eingedampft und der Rückstand unter Kühlung mit 10 %iger wässriger Natronlauge schwach alkalisch eingestellt (PH = 8 bis 9). Der anfallende Niederschlag wird abfiltriert, in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus Methylenchlorid umkristallisiert, Smp. 121 - 123°C.

b) Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-4-bromphenylessigsäuremethylester und dessen Methojodid

62,4 g (0.2 Mol) 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-4-bromphenylessigsäure werden mit 200 ml 1 N NaOH und 400 ml Methanol verrührt, im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Das entstandene Natriumsalz wird in 500 ml abs. DMF aufgenommen und unter Kühlung tropfenweise mit 42,6 g Methyljodid versetzt und 40 h bei RT gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Methylenchlorid verteilt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingedampft und der Rückstand mit Diethylether digeriert. Smp. 108 - 109°C. (Verb. Nr. 1.3)

Die oben anfallende wässrige Phase wird eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der neue Rückstand wird in Chloroform gelöst und durch Zugabe von Diethylether zur Kristallisation gebracht. Das ausgefallene Methojodid wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Smp. 150 - 157°C. (Verb. Nr. 6.1).

c) Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-(2',4'-dichlorphenyl)-essigsäuremethylester (Verb. 1.1)

6,0 g (0.02 Mol) 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure (XXXI) werden in 120 ml abs. Methanol gelöst und tropfenweise mit 10 ml frisch destilliertem Thionylchlorid unter Kühlung innerhalb von 20 min versetzt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird 14 h unter Rückfluss erhitzt, eingedampft, der Rückstand wird mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung unter Kühlung alkalisch eingestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser

240436 7 - 25 -

gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand [Smp. 185° - 188°C] aus Aceton umkristallisiert. Smp. 188 - 190°C.

d) (Variante F—Acylierung)

Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-acetoxy-2-(2',4'-dichlorphenyl)-essigsäuremethylester (Verb. Nr. 2.2)

6,4 g (0.02 Mol) der unter c) erhaltenen Verbindung Nr. 1.1 werden zusammen mit 4.1 ml Triäthylamin und 0,5 g 4-Dimethylaminopyridin in 40 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden 3,4 ml Acetanhydrid in 5 ml Dichlormethan zugetropft, wobei sich die Suspension von 22° auf 26° erwärmt und nach beendetem Zutropfen in Lösung geht. Nach 48 Stunden wird mit Eiswasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es verbleibt ein bräunliches Oel, das über Kieselgel (Diethylether) gereinigt wird. 4,8 g der Verbindung Nr. 2.2, Smp. 143-144°C.

Beispiel 3: (Variante F — Verätherung)

Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-methoxy-4-bromphenylessigsäuremethylester (Verb.Nr. 3.32)

Zu 15,9 g (0.051 Mol 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-4-bromphenylessigsäure (Verb.Nr.1.2) wird portionsweise eine Lösung von 2,3 g (0.1 Mol) Natrium in 200 ml abs. Methanol eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgeheizt, kurze Zeit (5-10 min) unter Rückfluss erhitzt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml abs. DMF aufgenommen und bei 0° bis +5°C innerhalb von 0,5 h mit 29 g Methyljodid versetzt. Es wird ca. 10 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Eiswasser versetzt und mit Diethylether extrahiert.

Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert. Smp. 80 - 92°C.

Aus der wässrigen Phase kann analog zu Beispiel 2b das Methojodid isoliert werden. (Verb.Nr. 6.4)

Beispiel 4: (Variante B)

a) Herstellung des Cyanhydrins von 2,4-Dichlorphenyl-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-keton

38,4 g (0,15 Mol) des Ausgangsketons werden in 80 ml (0,88 Mol) Acetoncyanhydrin bei etwa 40°C gelöst. Nachdem die Lösung nach etwa 1 h wieder RT aufweist, werden 4 Tropfen konzentrierter wässriger Ammoniaklösung zugegeben, dabei tritt eine Trübung der Reaktionslösung auf. Das Reaktionsgemisch wird ca. 10 h bei Raumtemperatur gerührt und 1 d stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet: Smp. 145°C unter Zersetzung. (Verb.Nr. 10.1)

¹H-NMR (CDCl₃ + DMSO-d₆) [δ in ppm]
4,9 (d, 2H), -CH₂-; 7,1-7,6 (m, 3H), Phenyl-H; 7,7 bzw. 8,3 je (s, 1H), Azol-H.

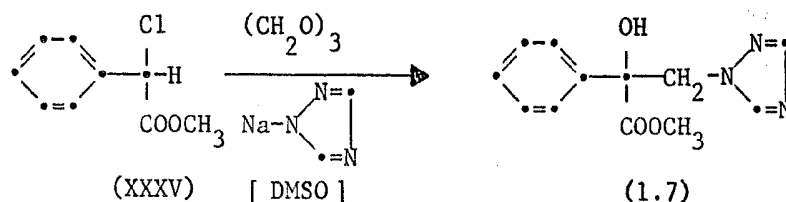
b) Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylelessigsäure (Verb.Nr. 1.4)

20 g des nach a) hergestellten Cyanhydrins Nr. 10.1 werden mit 200 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt, dabei entsteht ein

240436 7-27-

Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt, nach 20 h erneut mit 100 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das Gemisch im Vakuum eingedampft, der feste Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen, wobei zunächst eine Lösung und anschliessend wieder ein Niederschlag zu beobachten ist. Durch Zugabe von konzentrierter wässriger Ammoniaklösung wird der PH-Wert der Lösung auf etwa 2 eingestellt und das Gemisch in einem Mixer homogenisiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das bei 154 - 165°C schmelzende Rohprodukt kann entweder weiter umgesetzt oder durch Kristallisation aus Aceton gereinigt werden. Das gereinigte Produkt schmilzt bei 177 - 181°C.

Beispiel 5: (Variante D)



a) Herstellung von 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxyphenylessigsäuremethylester (Verb.Nr. 1.7)

Unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren lässt man 2,4 g Natriumhydrid (55 %ige Oeldispersion) zu 3,8 g (0.055 Mol) 1H-1,2,4-Triazol, in 20 ml abs. DMSO gelöst, tropfen. Nach Abklingen der heftigen Wasserstoffentwicklung wird noch 0,5 h auf 60°C erwärmt, anschliessend auf RT abgekühlt und zunächst 2 g fester Paraformaldehyd zugegeben, danach bei 15 - 20°C unter Eiswasserkühlung eine Lösung von 9.2 g (0.05 Mol) α-Chlorphenylessigsäuremethylester in 5 ml DMSO zugetropfen gelassen. Das Gemisch wird 15 h bei RT gerührt,

aufgeheizt und 6 h bei 60°C gehalten. Nach Zugabe von weiteren 2 g Paraformaldehyd wird noch 5 h auf 80°C erwärmt, anschliessend abgekühlt, mit Eiswasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Ueberschüssiges DMSO wird im Hochvakuum bei etwa 60°C entfernt. Das Produkt wird chromatographisch [Kieselgel, Chloroform/Diethylether (1:1); gegen Schluss unter Zusatz von 20 % Methanol] gereinigt. Ausbeute 5,0 g, Smp. 104 - 106°C.

Beispiel 6:

Herstellung von N-Methyl-[2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2-(2',4'-dichlorphenyl)]-acetamid (Verb.Nr. 5.2)

20 g (0.0632 Mol) der Verb. Nr. 1.1 werden in 40 ml Methanol suspendiert, mit 39,3 g Methylaminlösung (40%ig, wässrig) und einer Spatelspitze 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan versetzt und während 12 Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Gemisch eingedampft, mit Eiswasser versetzt, mit 2N Salzsäure auf pH 6 gestellt, filtriert und der Niederschlag aus Isopropanol umkristallisiert: Smp. 157°C.

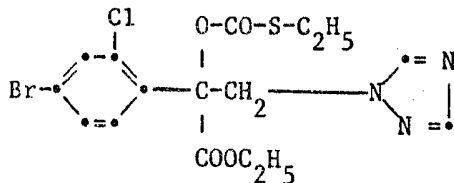
Beispiel 7:

Herstellung von 2-Hydroxy-2-(2',4'-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäureallylester (Verb. Nr. 1.40)

18,0 g (0,06 Mol) der Verbindung Nr. 1.4 werden in 140 ml abs. Dichlormethan aufgeschlämmt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 15,3 g N,N-Dimethylformamid-diallylacetal in 60 ml Dichlormethan versetzt. Die entstehende feste Masse wird 7 Stunden zum Rückfluss erhitzt und eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel (Chloroform/Diethylether 1:1) gereinigt. Aus dem eingedampften Eluat werden mit Hexan 15,0 g des weissen Endprodukts erhalten, Smp. 106-108°C.

Beispiel 8:

a) Herstellung von



2-(2'-Chlor-4'-bromphenyl)-2-(ethylthiocarbonyl-oxy)-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäureethylester (Verb. Nr. 2.149)

1,3 g (0,03 Mol) 55%ige Natriumhydriddispersion in Paraffinöl werden in 30 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann werden 11,2 g (0,03 Mol) des entsprechenden 2-(2'-Chlor-4'-bromphenyl)-2-hydroxy-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäureethylesters, gelöst in 70 ml Tetrahydrofuran, unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur zugetropft. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung werden 4,5 g (0,036 Mol) Chlorthioameisensäure-S-ethylester bei 0 - 5°C zugetropft und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Einengen am Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in Essigsäureethylester gelöst und mit eisgekühlter Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Filtrieren und Einengen wird der Rückstand zur Abtrennung des Paraffinöls in Acetonitril gelöst und das Öl im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Einengen am Wasserstrahlvakuum erhält man 8,5 g Endprodukt als gelbes Öl.

b) Verwendet man 3,9 g (0,036 Mol) Dimethylcarbamoylchlorid an Stelle von Chlorthioameisensäure-S-ethylester, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise 10,8 g 2-(2'-Chlor-4'-bromphenyl)-2-(N,N-dimethylcarbamoyloxy)-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäureethylester, Smp. 45-66°C. (Verb. Nr. 2.181).

Beispiel 9:

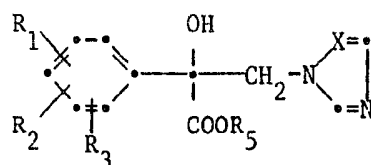
a) Herstellung von 2-(2',4'-Dichlorphenyl)-2-hydroxy-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäure-thioethylester (Verb. Nr. 4.3)

12,1 g (0,04 Mol) 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenylessigsäure werden zusammen mit 3,0 ml (0,0406 Mol) Ethylmercaptan und 0,5 g 4-Dimethylaminopyridin in 60 ml abs. DMF bei 0° vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 8,2 g Dicyclohexylcarbodiimid, in 25 ml abs. DMF gelöst, zugetropft, 15 Stunden gerührt, filtriert, und der Niederschlag mit DMF gewaschen. Das Filtrat wird mit Eiswasser versetzt, und die ausgefallene, klebrige Masse in Dichlormethan aufgenommen und die Wasserphase weiter mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand wird aus Tetrahydrofuran/Ethylacetat umkristallisiert: 7,5 g (55%) Endprodukt, Smp. 180-182°C.

b) Verwendet man 4,5 ml Thiophenol an Stelle des Ethylmercaptans erhält man bei gleicher Arbeitsweise und Umkristallisation des Endprodukts aus Tetrahydrofuran/Hexan 5,5 g 2-(2',4'-Dichlorphenyl)-2-hydroxy-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl-1'-yl)-essigsäure-thiophenylester (Verb. Nr. 4.7) als weisse Kristalle, Smp. 164-166°C.

Nach Art der vorstehenden Beispiele und der einleitend angegebenen Herstellungsverfahren lassen sich folgende Verbindungen gemäss vorliegender Erfindung herstellen:

Tabelle 1: Verbindungen der Formel



(wobei nicht genannte Substituenten R_1 , R_2 , R_3 stets Wasserstoff bedeuten.)

Verb. Nr.	R_1, R_2, R_3	R_5	X	Physik. Daten
1.1	2,4-Di-Cl	CH_3	N	Fp. 188-190°C
1.2	4-Br	H	N	238-239°C
1.3	4-Br	CH_3	N	108-109°C
1.4	2,4-Di-Cl	H	N	177-181°C
1.5	4-Br	C_4H_9-n	N	74-76°C
1.6	4-Br	C_2H_5	N	108-112°C
1.7	H	CH_3	N	104-6°C
1.8	2,4-Di-Cl	C_2H_5	CH	136-9°C
1.9	2,4-Di-Cl	C_2H_5	N	121-123°C
1.10	2,4-Di-Cl	C_3H_7-n	N	115-116°C
1.11	2,4-Di-Cl	C_3H_7-n	CH	
1.12	2,4-Di-Cl	C_3H_7-i	N	146-149°C
1.13	2,4-Di-Cl	C_4H_9-n	CH	
1.14	2,4-Di-Cl	C_4H_9-n	N	77-80°C
1.15	4-Cl	C_3H_7-n	N	
1.16	2,4-Di-Cl	$-CH(CH_3)C_3H_7-n$	N	Oel
1.17	2,4-Di-Cl		N	halbfeste Masse
1.18	2,4-Di-Cl		N	Fp. 92-97°C
1.19	2,4-Di-Cl	$-CH_2-C_6H_5$	N	Fp. 151-152°C
1.20	2,4-Di-Cl	$-CH_2-C_6H_5$	CH	
1.21	2,4-Di-Cl	$-C_6H_4Cl(4)$	N	

240436 7 - 32 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

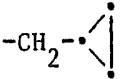
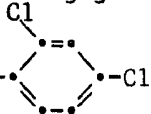
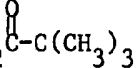
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₅	X	Physik. Daten
1.22	3-NO ₂	CH ₃	N	Fp. 126-128°C
1.23	2,4-Di-Cl	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	N	
1.24	2,4-Di-Cl	-C(CH ₃) ₃	N	
1.25	2,4-Di-Cl	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	CH	
1.26	3-CF ₃	CH ₃	N	Fp. 165-172°C
1.27	2-Cl, 4-Br	CH ₃	N	
1.28	2-Cl, 4-Br	C ₂ H ₅	CH	Fp. 132-139°C
1.29	2-Cl, 4-Br	C ₂ H ₅	N	
1.30	2,3,4 Tri-Cl	CH ₃	N	Fp. 60-4°C
1.31	4-Cl	C ₂ H ₅	N	
1.32	2-Cl-4-Br	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	Fp. 167-171°C
1.33	2-Cl-4-Br	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH	
1.34	2,4-Di-Cl	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	Fp. 106-108°C
1.35	2-Cl, 4-F	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
1.36	2,4-Di-Cl	CH ₂ OCH ₃	N	Fp. 98-100°C
1.37	2-Cl, 4-Br	CH ₂ OCH ₃	CH	
1.38	2-Cl, 4-F	CH ₂ SCH ₃	N	Fp. 135-139°C
1.39	2-Cl, 4-Br	CH ₂ CH=CH ₂	N	
1.40	2,4-Di-Cl	CH ₂ CH=CH ₂	N	Fp. 135-139°C
1.41	2,4-Di-Cl	CH ₂ C≡CH	N	
1.42	2-Cl, 4-Br	CH ₂ C≡CH	N	Fp. 135-139°C
1.43	2,4-Di-Cl	-CH ₂ - 	N	
1.44	2,4,6-Tri-Cl	CH ₃	N	Fp. 135-139°C
1.45	2-F	CH ₃	N	
1.46	4-Cl	C ₂ H ₅	CH	Fp. 135-139°C
1.47	3,4-Di-Cl	C ₂ H ₅	N	
1.48	2,5-Di-CH ₃	CH ₃	N	Fp. 135-139°C
1.49	2,4-Di-CH ₃	CH ₃	N	
1.50	2-Cl, 4-F	CH ₂ OCH ₃	N	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₅	X	Physik. Daten
1.51	2-Cl, 4-F	C(CH ₃) ₃	N	
1.52	2-Cl, 4-Br	C(CH ₃) ₃	N	
1.53	2,4-Di-Cl	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	CH	
1.54	2,4-Di-Br	-CH(CH ₃) ₂	N	
1.55	2-Cl, 4-Br	CH(CH ₃) ₂	N	Fp. 150-155°C
1.56	2-Cl, 4-F	C ₃ H _{7-n}	N	
1.57	2,4-Di-Cl	C ₅ H _{11-n}	N	
1.58	"	C ₆ H _{13-n}	N	Fp. 81-82°C
1.59	2,4-Di-Br	CH(CH ₃)C ₅ H _{11-n}	N	
1.60	2,4-Di-Cl	CH(CH ₃)COOCH ₃	N	Fp. 79-81°C
1.61	"	CH ₂ COOCH ₃	N	
1.62	"	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	N	
1.63	"	CH ₂ CH ₂ Br	N	Fp. 180-182°C
1.64	"	C ₆ H ₅	N	
1.65	2-Cl, 4-Br	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	N	
1.66	2-Cl, 4-F	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ (2,4)	N	
1.67	2,4-Di-Cl	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂ (3,5)Cl(4)	N	
1.68	"	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ (4)	N	
1.69	"	C ₆ H ₄ Br(3)	CH	
1.70	"	C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ (4)	N	
1.71	"	C ₆ H ₄ -CF ₃ (3)	CH	
1.72	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ - 	N	Oel
1.73	2,4-Di-Br	-CH ₂ - 	N	
1.74	2,4-Di-Cl	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	N	
1.75	"	-CH ₂ CCl ₃	N	

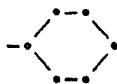
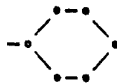
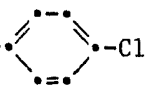
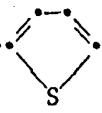
240436 7-34-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₅	X	Physik. Daten
1.76	2,4-Di-Cl	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	N	Fp. 158-160°C
1.77	"	-C ₈ H ₁₇ -n	N	Harz
1.78	"	-C ₁₂ H ₂₅ -n	N	Oel
1.79	"	-CH ₂ -CO-C(CH ₃) ₃	N	Fp. 70-73°C
1.80	"	-CH ₂ -CO- 	N	
1.81	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ - 	N	
1.82	2-Cl, 4-Br	-C ₈ H ₁₇ -n	CH	
1.83	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	Fp. 138-141°C
1.84	2-Cl, 4-F	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
1.85	"	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
1.86	"	-CH ₂ - 	CH	
1.87	"		N	
1.88	2,4-Di-Cl		N	
1.89	4-Br	-CH ₂ -CCl ₃	N	
1.90	2-Cl, 4-F	-CH ₂ COOCH ₃	N	
1.91	2,4-Di-CH ₃	-CH(CH ₃)-COOCH ₃	N	
1.92	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	N	
1.93	4-NO ₂	-C ₂ H ₅	N	
1.94	4-F	-CH ₃	CH	
1.95	4-F	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	

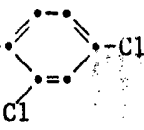
240436 7-35-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₅	X	Physik. Daten
1.96	2,4-Di-Br	H	N	Fp. 226-233°C (Hydrochlorid)
1.97	2-Cl, 4-Br	H	N	
1.98	2-Cl, 4-Br	-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	N	
1.99	2,4-Di-Br	CH ₃	N	
1.100	2-Cl, 4-F	CH ₃	N	Fp. 168-172°C
1.101	"	C ₂ H ₅	N	Fp. 173-177°C
1.102	"	C ₂ H ₅	CH	
1.103	"	C ₃ H ₇ -i	N	
1.104	"		N	
1.105	2-Cl, 4-Br		N	
1.106	"		N	
1.107	2,4-Di-Cl		N	
1.108	"		N	
1.109	"	-CH ₂ -  -Cl	N	Fp. 113-116°C Fp. 151-153°C
1.110	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
1.111	2,4-Di-Br	C ₂ H ₅	N	
1.112	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ - 	N	

240436 7-36-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₅	X	Physik. Daten
1.113	4-F	C ₂ H ₅	N	145-147°C
1.114	2,6-Di-Cl	C ₂ H ₅	N	
1.115	4-F	-C(CH ₃) ₃	N	
1.116	2,4-Di-Cl	-CH ₂ SCH ₃	N	
1.117	2,4-Di-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
1.118	"	-CH ₂ -CO-CH ₃	N	
1.119	"	-CH ₂ SCH ₃	CH	
1.120	2-Cl, 4-F	-CH ₂ SCH ₃	N	
1.121	"	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	N	
1.122	"	-CH ₂ -CO-C(CH ₃) ₃	N	
1.123	"	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
1.124	"	-C ₆ H ₄ (CF ₃)-4	N	
1.125				
1.125	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ CO- 	N	
1.126	2,4-Di-Cl	-CH ₂ CH ₂ F	N	

240436 7 - 37 -

Tabelle 2: Verbindungen der Formel I mit Ar = Phenyl, worin
n = 1 bedeutet (Acyl- und Oxalyl-Derivate) und R = COOR₅

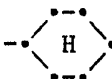
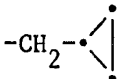
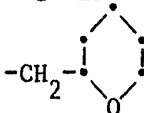
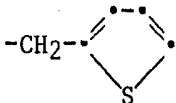
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	N	Physik. Daten
2.1	H	-CH ₃	-CH ₃	N	
2.2	2,4-Di-Cl	-CH ₃	-CH ₃	N	Fp. 143-144°C
2.3	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	Fp. 149-151°C
2.4	"	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	N	Fp. 144-150°C
2.5	"	-CH ₃	-CH ₃	CH	Fp. 138-141°C
2.6	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	N	Oel
2.7	"	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.8	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.9	"	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	N	Fp. 152-156°C
2.10	"	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.11	"	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
2.12	"	-CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	N	
2.13	"	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
2.14	"	-CH ₃		N	
2.15	"	-CH ₃		N	
2.16	"	-CH ₃		N	
2.17	"	-CH ₃	-CH ₂ C≡CH	N	
2.18	"	-CH ₃	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	N	
2.19	"	-CH ₃		N	
2.20	"	-CH ₃		N	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

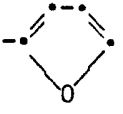
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	N	Physik. Daten
2.21	2,4-Di-Cl	-CH ₃	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	N	
2.22	"	-CH ₃	-CH(CH ₃)COOCH ₃	N	
2.23	"	-C ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.24	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.25	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH	
2.26	"	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.27	"	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.28	"	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.29	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.30	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.31	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ OCH ₃	N	
2.32	"	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.33	"	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	N	
2.34	"	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	CH	
2.35	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	Oel
2.36	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.37	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.38	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.39	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.40	"	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.41	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.42	"	-CCl=CCl ₂	-CH ₃	N	
2.43	"	"	-C ₂ H ₅	N	
2.44	"	-CH ₂ Cl	-CH ₃	N	
2.45	"	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	N	
2.46	"		-CH ₃	N	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	N	Physik. Daten
2.47	2,4-Di-Cl		-CH ₃	N	Oel
2.48	"	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (3,4)	-C ₂ H ₅	N	
2.49	"		-C ₂ H ₅	N	
2.50	"		-CH ₃	CH	
2.51	"	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (n)	CH	Oel
2.52	"	-CH ₂ -C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	-C ₂ H ₅	N	
2.53	"	-CH ₂ -C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	-CH ₃	N	
2.54	"	-CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
2.55	"		-CH ₃	N	
2.56	"		-C ₂ H ₅	CH	
2.57	"		-C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	N	
2.58	"	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	-CH ₃	N	
2.59	4-CH ₃	-CCl=CCl ₂	-CH ₃	N	
2.60	2-Cl	-CCl=CCl ₂	-C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
2.61	4-Cl	-CCl=CCl ₂	-CH ₃	CH	
2.62	4-Br	-CCl=CCl ₂	-C ₂ H ₅	N	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

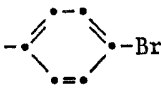
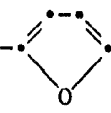
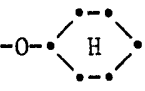
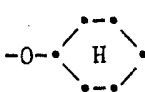
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	N	Physik. Daten
2.63	3-NO ₂		-CH ₃	N	
2.64	4-Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	Oel
2.65	4-Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Harz
2.66	2-Cl, 4-Br	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	Fp. 85-87°C
2.67	"	-CH ₃	-CH ₃	N	Fp. 146-148°C
2.68	"	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	N	Oel
2.69	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.70	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.71	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH	
2.72	"	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.73	"	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
2.74	"	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.75	"	-CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	N	
2.76	"	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
2.77	"	-CH ₃	-CH ₂ C≡CH	N	
2.78	"	-CH ₃	-CH ₂ - 	N	
2.79	"	-CH ₃	-CH ₂ - 	N	
2.80	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.81	"	-C ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.82	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.83	"	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	N	
2.84	"	-CCl=CCl ₂	C ₂ H ₅	N	Oel
2.85	"	-CH ₂ OC ₂ H ₅	C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
2.86	"		CH ₃	N	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
2.87	2-Cl, 4-Br	-C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	C ₂ H ₅	N	Fp. 165-171°C
2.88	"		C ₂ H ₅	N	
2.89	"	-CH ₃		N	
2.90	"	-CH ₃		N	
2.91	"	-CH ₃	-C ₆ H ₅	N	
2.92	2-Cl, 4-F	-CH ₃	-CH ₃	N	
2.93	"	-CH ₃	-CH ₃	CH	
2.94	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.95	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.96	"	-CCl=CCl ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.97	"	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	N	Harz
2.98	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.99	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.100	"	-CH ₃	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
2.101	"	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.102	2,4-Di-Br	-CH ₃	-CH ₃	N	
2.103	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.104	"	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.105	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.106	2,3,4-Tri-Cl	-CH ₃	-CH ₃	N	Fp. 180°C (Zers.)
2.107	3,4-Di-Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.108	2,4-Di-Cl	-OCH ₃	-CH ₃	N	
2.109	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	N	

240436 7 - 42 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
2.110	2,4-Di-Cl	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Fp. 165°C (Zers.)
2.111	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH	
2.112	"	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.113	"	"	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.114	"	"	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.115	"	"	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.116	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.117	"	"	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
2.118	"	"	-CH ₂ OCH ₃	N	
2.119	"	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
2.120	"	"	-C ₆ H ₅	N	
2.121	"	-O-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.122	"	-O-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.123	"	-O- 	-C ₂ H ₅	N	
2.124	"	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.125	"	-SC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.126	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.127	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH	
2.128	"	-S-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.129	"	-SCH ₃	-CH ₃	N	
2.130	"	-SC ₃ H ₇ (i)	-C ₂ H ₅	N	
2.131	2-Cl, 4-Br	-OCH ₃	-CH ₃	N	Oel
2.132	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.133	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH	
2.134	"	-O- 	-C ₂ H ₅	N	

240436 7 - 43 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
2.135	2-Cl, 4-Br	-O-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Oel
2.136	"	-O-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.137	"	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.138	"	-OC ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	N	
2.139	"	-OC ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	N	
2.140	"	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.141	"	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.142	"	-OC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.143	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.144	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	N	
2.145	"	"	-CH ₂ CH ₂ Cl	N	
2.146	"	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
2.147	"	"	-CH ₂ OCH ₃	N	
2.148	"	-SCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.149	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.150	"	-SCH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.151	"	-SC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (n)	N	
2.152	"	-SC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.153	"	-SC ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.154	2,4-Di-Br	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Harz
2.155	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Harz
2.156	"	-OCH ₃	-CH ₃	N	Viskos
2.157	2-Cl, 4-F	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.158	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	Harz
2.159	"	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.160	"	-OC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (t)	N	
2.161	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.162	"	-SCH ₃	-CH ₃	N	Harz
2.163	"	-SCH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	

240436 7 - 44 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
2.164	2-Cl, 4-F	-OCH ₃	-CH ₃	N	Harz
2.165	"	-OCH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.166	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
2.167	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH	
2.168	3,4-Di-Cl	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H	N	
2.169	3,4-Di-Cl	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.170	2-Cl, 4-Br	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.171	"	-COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.172	"	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.173	2,4-Di-Cl	-COOCH ₃	-CH ₃	N	
2.174	"	-COOCH ₃	-CH ₃	CH	
2.175	"	-COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.176	"	-COOC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
2.177	"	-N(CH ₃) ₂	-CH ₃	N	
2.178	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.179	"	-1-imidazolyl	-C ₂ H ₅	N	
2.180	"	-N(C ₄ H ₉ sec) ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.181	2-Cl, 4-Br	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	N	Smp. 45 - 66°
2.182	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.183	"	-N(C ₄ H ₉ sec) ₂	-C ₂ H ₅	N	
2.184	"	1-(1,2,4-triazolyl	-C ₂ H ₅	N	
2.185	2,4-Di-Cl	-N(CH ₃) ₂	-C ₃ H ₇ (i)	N	
2.186	"	-N(CH ₃) ₂	-C ₄ H ₉ (n)	N	
2.187	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-CH ₂ C-C ₆ H ₅	N	
2.188	"	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.189	"	-CH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	-CH ₃	N	Oel
2.190	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-CH ₃	N	
2.191	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
2.192	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
2.193	4-Cl	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	

Tabelle 3: Verbindungen der Formel I mit Ar = Phenyl, worin
n = 0 bedeutet

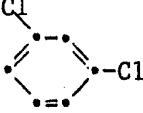
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
3.1	2,4-Di-Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₃	N	Harz Oel
3.2	"	-CH ₃	-CH ₃	N	
3.3	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
3.4	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
3.5	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	CH	
3.6	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
3.7	"	-CH ₂ COC(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₅	N	
3.8	"	-CH ₂ -CO-  -Cl	-CH ₃ -	N	Oel
3.9	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
3.10	"	-CH ₂ SCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
3.11	"	-C(CH ₃)COOCH ₃	C ₂ H ₅	N	
3.12	"	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	N	
3.13	"	-C ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (i)	N	
3.14	"	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)	N	
3.15	"	-C ₃ H ₇ (n)	-C ₃ H ₇ (n)	CH	
3.16	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
3.17	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
3.18	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	CH	
3.19	"	-C ₄ H ₉ (n)	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	N	
3.20	"	-C ₂ H ₅	-C(CH ₃) ₃	N	
3.21	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₃	N	
3.22	"	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
3.23	"	-CH ₂ COC ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	-CH ₃	CH	Harz
3.24	"	-CH ₂ COCH ₃	-C ₂ H ₅	N	
3.25	"	-C ₃ H ₇ (n)	-CH ₃	N	
3.26	"	-C ₄ H ₉ (n)	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
3.27	"	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	-CH ₃	N	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₅	X	Physik. Daten
3.28	4-Cl	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇ (n)	N	Fp. 80-92°C
3.29	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₃	N	
3.30	"	-CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl(4)	-C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
3.31	2,3,4-Tri-Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	N	
3.32	4-Br	-CH ₃	-CH ₃	N	
3.33	2-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	N	
3.34	2-Cl, 4-Br	-CH ₃	-CH ₃	N	
3.35	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
3.36	"	-CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl(4)	-C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
3.37	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₅	N	
3.38	"	-CH ₂ COC(CH ₃) ₃	-C ₂ H ₅	N	
3.39	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	CH	
3.40	2-Cl, 4-F	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
3.41	"	-CH ₃	-CH ₃	N	
3.42	2-Br, 4-Br	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	
3.43	2,4-Di-Cl	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₄ H ₉ (n)	N	Oel
3.44	4-Br	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	Fp. 65-67°C
3.45	2-Cl, 4-Cl	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₃	N	
3.46	"	-C(CH ₃)COOCH ₃	-CH ₃	N	
3.47	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	
3.48	"	-C(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	

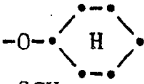
240436 7 - 47 -

Tabelle 4: Verbindungen der Formel I, worin Ar = Phenyl und

R = -COSR₆ bedeuten

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₆	X	n	Physik. Daten
4.1	H	H	-C ₂ H ₅	N	0	Fp. 180-182°C
4.2	2,4-Di-Cl	H	-CH ₃	N	0	
4.3	"	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.4	"	H	-C ₂ H ₅	CH	0	
4.5	"	H	-C ₃ H ₇ (n)	N	0	
4.6	"	H	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	0	
4.7	"	H	-C ₆ H ₅	N	0	
4.8	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	0	
4.9	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	0	
4.10	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	Fp. 164-166°
4.11	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH	1	
4.12	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.13	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.14	2-Cl, 4-Br	H	-CH ₃	N	0	
4.15	"	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.16	"	H	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	0	
4.17	"	H	-C ₆ H ₅	N	0	
4.18	"	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.19	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	N	0	
4.20	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.21	"	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.22	"	-CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.23	4-Cl	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.24	2-Cl, 4-F	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.25	"	H	-CH ₃	N	0	
4.26	"	H	-C ₂ H ₅	CH	0	
4.27	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.28	2,4-Di-Br	H	-C ₂ H ₅	N	0	
4.29	"	-CH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

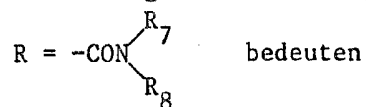
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₆	X	n	Physik. Daten
4.30	2,4-Di-Br	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.31	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.32	2,4-Di-Cl	H	-CH ₂ CH=CH ₂	N	0	
4.33	"	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	N	1	
4.34	"	-OCH ₃	-CH ₃	N	1	
4.35	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.36	"	-OCH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.37	"	-O-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.38	"		-C ₂ H ₅	N	1	
4.39	"	-SCH ₃	-CH ₃	N	1	
4.40	"	-SC ₂ H ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.41	"	-SCH ₂ -C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	1	
4.42	2-Cl, 4-F	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.43	"	-OCH ₃	-CH ₃	N	1	
4.44	"	-OCH ₃	-CH ₃	N	1	
4.45	"	-SC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.46	2-Cl, 4-Cl	-OCH ₃	-CH ₃	N	2	
4.47	"	-OC ₂ H ₅	-CH ₃	N	2	
4.48	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	2	
4.49	2-Cl, 4-Br	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	N	2	
4.50	"	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	2	
4.51	"	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	N	1	
4.52	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-C ₂ H ₅	N	1	
4.53	2-Cl, 4-Cl	-N(CH ₃) ₂	-CH ₃	N	1	
4.54	2-Cl, 4-Cl	-N(C ₂ H ₃) ₂	-CH ₃	N	1	
4.55	"	-N(C ₄ H ₉ sec) ₂	-CH ₃	N	1	
4.56	"	1-(1,2,4-triazolyl)	-CH ₃	N	1	
4.57	"	-1-imidazolyl	-CH ₃	N	1	
4.58	"	-N(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	N	1	

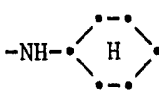
240436 7 - 49 -

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	R ₆	X	n	Physik. Daten
4.59	2-Cl, 4-Cl	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	0	
4.60	"	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.61	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	0	
4.62	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	
4.63	2-Cl, 4-Br	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	0	
4.64	"	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	N	1	
4.65	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	0	
4.66	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-C ₂ H ₅	N	1	

Tabelle 5: Verbindungen der Formel I, worin Ar = Phenyl und



Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄	$\begin{array}{c} R_7 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_8 \end{array}$	X	n	Physik. Daten
5.1	2,4-Di-Cl	H	-NH ₂	N	0	Fp. 157°C
5.2	"	H	-NHCH ₃	N	0	
5.3	"	H	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.4	"	H	-NHC ₂ H ₅	CH	0	
5.5	"	H	-NH-C ₆ H ₅	N	0	Fp. 164-166°C
5.6	"	H	-NH-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	0	
5.7	"	H	-NHN(CH ₃) ₂	N	0	
5.8	"	H	-NHN(CH ₃) ₂	N	0	
5.9	"	H	-NHNH-C ₆ H ₅	N	0	
5.10	"	H	-N(CH ₃) ₂	N	0	
5.11	"	H	-N(C ₂ H ₅) ₂	N	0	
5.12	"	H		N	0	
5.13	"	H	-NHCH ₃	CH	0	
5.14	"	-CH ₃	-NHCH ₃	N	1	
5.15	"	-C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.16	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.17	2-Cl, 4-Br	H	-NH ₂	N	0	
5.18	"	H	-NHCH ₃	N	0	
5.19	"	H	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.20	"	H	-NHCH ₂ -C ₆ H ₅	N	0	
5.21	"	H	-NHNH ₂	N	0	
5.22	"	H	-NHN(CH ₃) ₂	N	0	Fp. 172-178°C
5.23	"	H	-NHNH-C ₆ H ₅	N	0	
5.24	"	-CH ₂ CH=CH ₂	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.25	"	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	N	1	

240436 7 - 51 -

Tabelle 5 (Fortsetzung)

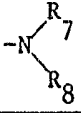
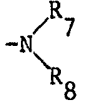
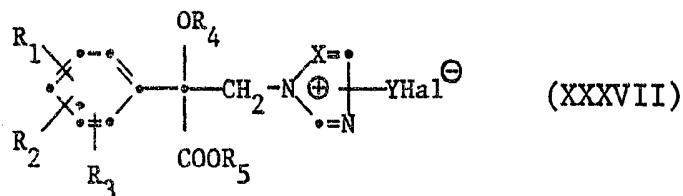
Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄		X	n	Physik. Daten
5.26	2-Cl, 4-F	H	-NHCH ₃	N	0	
5.27	"	H	-NHCH ₂ -C ₆ H ₅	N	0	
5.28	"	-CH ₃	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.29	"	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.30	"	-SC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.31	2,4-Di-Cl	-OCH ₃	-NHCH ₃	N	1	
5.32	"	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.33	"	-O-C ₆ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.34	"	-OCH ₂ -C ₆ H ₅	-NHCH ₂ -C ₆ H ₅	N	1	
5.35	"	-OC ₂ H ₅	-NHN(CH ₃) ₂	N	1	
5.36	"	-SC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.37	2-Cl, 4-Br	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.38	"	-SC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.39	"	-OC ₂ H ₅	-NHCH ₃	N	1	
5.40	2-Cl, 4-Cl	H		N	0	Fp. 243-245°C
5.41	"	-CH ₂ CH=CH ₂	"	N	0	
5.42	"	-CH ₃	"	N	1	
5.43	"	-OC ₂ H ₅	"	N	1	
5.44	2-Cl, 4-Br	H	"	N	0	
5.45	"	-CH ₂ -C ₆ H ₅	"	N	0	
5.46	"	-CH ₃	"	N	1	
5.47	"	-OC ₂ H ₅		N	1	
5.48	2-Cl, 4-Cl	H	"	N	0	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R ₁ , R ₂ , R ₃	R ₄		X	n	Physik. Daten
5.49	2-Cl, 4-Cl	H		N	0	
5.50	"	-OCH ₃	-NHCH ₃	N	2	
5.51	"	-OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	2	
5.52	"	-N(CH ₃) ₂	-NHCH ₃	N	1	
5.53	"	-N(CH ₃) ₂	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.54	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.55	"	-N(C ₄ H ₉ sec) ₂	-NHCH ₃	N	1	
5.56	"		-NHCH ₃	N	1	
5.57	"	1-(1,2,4-triazolylo)	-NHCH ₃	N	1	
5.58	"	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.59	"	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.60	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-NHC ₂ H ₅	N	0	
5.61	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-NHC ₂ H ₅	N	1	
5.62	2-Cl, 4-Br	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-NHCH ₃	N	0	
5.63	"	-CH(CH ₃)COOCH ₃	-NHCH ₃	N	1	
5.64	4-Cl	H	-N(CH ₃) ₂	N	0	Fp. 242-243°C
5.65	4-Br	H	-N(CH ₃) ₂	N	0	Fp. 164-165°C

240436 7 - 53 -

Tabelle 6: Azoliums Salze der Formel

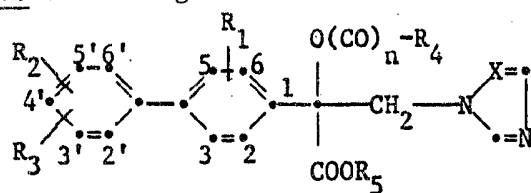


(wobei nicht genannte Substituenten R_1 , R_2 , R_3 stets Wasserstoff bedeuten.)

Verb. Nr.	$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$	R_4	R_5	X	Y Hal	Physik. Konstante
6.1	4-Br	H	CH_3	N	CH_3J	Fp. 150-157°C (Zers.)
6.2	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	CH_3J	Fp. 88-96°C
6.3	4-Cl	CH_3	CH_3	N	CH_3J	
6.4	4-Br	CH_3	CH_3	N	CH_3J	
6.5	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	$\text{BrCH}_2\text{COCH}_3$	
6.6	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	
6.7	4-Br	H	CH_3	N	$\text{BrCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	
6.8	4-Cl	CH_3	CH_3	N	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	
6.9	4-Cl	H	CH_3	N	$\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	
6.10	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	$\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	
6.11	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	$\text{BrCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(2,4)$	
6.12	2,4-Di-Cl	CH_3	C_2H_5	N	$\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$	
6.13	4-Br	C_2H_5	C_2H_5	N	$\text{JC}_4\text{H}_9\text{-n}$	
6.14	4-Cl	CH_3	CH_3	N	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(4)$	
6.15	2-Cl, 4-Br	H	CH_3	N	ClCH_2CN	
6.16	2,3,4-Tri-Cl	H	CH_3	N	$\text{JC}_3\text{H}_7\text{-n}$	Fp. 171-177°C
6.17	4-Br	H	CH_3	CH	CH_3J	
6.18	2,4-Di-Cl	H	CH_3	N	$\text{ClCH}_2\text{SCH}_3$	
6.19	2,4-Di-Cl	CH_3	CH_3	N	JCH_2CH_3	
6.20	2,4-Di-Cl	H	CH_3	CH	JCH_2CH_3	
6.21	2,4-Di-Cl	CH_3	CH_3	CH	JCH_2CH_3	
6.22	2-Cl, 4-Br	H	C_2H_5	N	$1/2 \text{ CuCl}_2$	

240436 7 - 54 -

Tabelle 7: Verbindungen der Formel

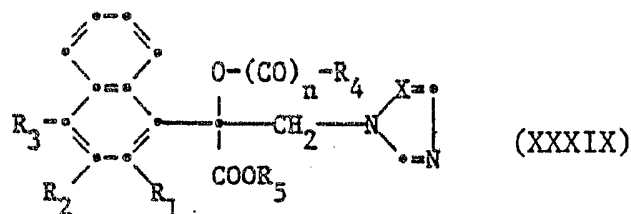


(XXXVIII)

Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	R ₄	R ₅	X	Physik. Konst.
7.1	H	H	H	0	CH ₃	CH ₃	N	Fp. >200°C Fp. >182°C
7.2	H	H	H	0	H	H	N	
7.3	H	H	H	0	H	CH ₃	N	
7.4	H	H	H	0	H	CH ₃	CH	
7.5	H	H	H	0	H	C ₂ H ₅	N	
7.6	H	H	H	0	H	C ₄ H ₉ -n	N	
7.7	H	4'-Cl	H	0	H	CH ₃	N	
7.8	H	4'-Br	H	0	H	C ₂ H ₅	N	
7.9	2-OCH ₃	H	H	0	CH ₃	C ₃ H ₇ -n	N	
7.10	H	2'-OCH ₃	3'-Cl	0	H	C ₂ H ₅	N	
7.11	H	4'-CH ₃	H	0	H	CH ₃	N	CH
7.12	H	4'-CH ₃	H	0	C ₂ H ₅	CH ₃	CH	
7.13	H	4'-Cl	H	1	CH ₃	CH ₃	N	
7.14	H	4'-Cl	H	1	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	N	
7.15	H	4'-Cl	H	1	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃	N	
7.16	H	4'-Cl	H	1	CCl=CCl ₂	CH ₃	N	
7.17	H	4'-Cl	H	1	2-Tetrahydro-furyl	C ₂ H ₅	N	
7.18	H	4'-Br	H	1	2-Tetrahydro-furyl	CH ₃	CH	
7.19	H	4'-Br	H	0	H	H	N	Fp. 174-182°C
7.20	H	H	H	0	H	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	N	
7.21	H	4'-Cl	H	1	CH ₃	C ₆ H ₃ Cl ₂ (2,4)	N	
7.22	H	4'-Cl	H	1	Cyclopropyl	C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
7.23	2-Cl	H	H	0	H	CH ₃	N	

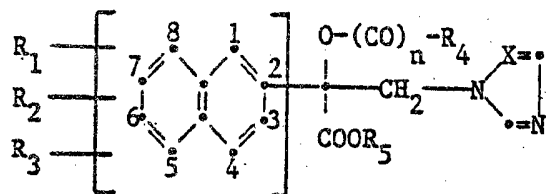
240436 7 - 55 -

Tabelle 8 : Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	R ₄	R ₅	X	Physik. Konst.
8.1	H	H	H	0	H	H	N	Fp. >200°C (Zers.)
8.2	H	H	H	0	H	H	CH	
8.3	H	H	H	0	CH ₃	CH ₃	N	
8.4	H	H	H	0	CH ₃	CH ₃	CH	
8.5	H	H	H	0	H	CH ₃	N	
8.6	H	H	H	0	H	CH ₃	CH	
8.7	H	H	H	0	H	C ₂ H ₅	N	
8.8	H	H	H	1	CH ₃	CH ₃	N	
8.9	H	H	H	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	
8.10	H	H	H	1	CCl=CCl ₂	CH ₃	N	
8.11	H	H	H	1	Cyclopropyl	CH ₃	N	
8.12	Cl	H	H	0	H	CH ₃	N	Fp. 195°C (Zers.)
8.13	Cl	H	H	0	H	H	N	
8.14	Br	Cl	H	0	CH ₃	CH ₃	N	
8.15	H	H	Cl	1	CH ₂ OCH ₃	C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
8.16	CH ₃	H	H	0	H	H	N	
8.17	H	CH ₃	CH ₃	0	CH ₃	CH ₃	N	
8.18	H	H	OCH ₃	0	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	N	
8.19	H	CH ₃	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	N	
8.20	H	H	H	0	H	CH ₂ C ₆ H ₅	CH	
8.21	H	H	H	0	H	CH ₃	N	
8.22	H	H	H	0	H	CH ₂ C ₆ H ₅	N	

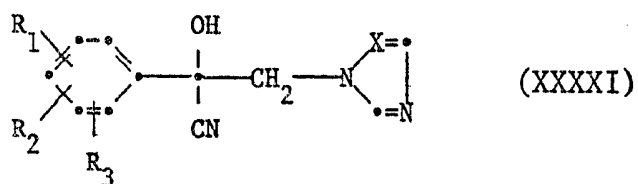
Tabelle 9: Verbindungen der Formel



(XXXX)

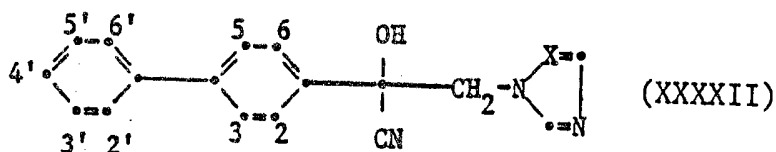
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	R ₄	R ₅	X	Physik. Konst.
9.1	H	H	H	0	H	H	N	Fp. 154-158°C
9.2	H	H	H	0	H	H	CH	
9.3	H	H	H	0	CH ₃	CH ₃	N	
9.4	H	H	H	0	CH ₃	CH ₃	CH	
9.5	H	H	H	0	H	CH ₃	N	
9.6	H	H	H	0	H	CH ₃	CH	
9.7	H	H	H	0	H	C ₂ H ₅	N	Fp. 165°C (Zers.)
9.8	H	H	H	1	CH ₃	CH ₃	N	
9.9	H	H	H	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	
9.10	H	H	H	1	CCl=CCl ₂	CH ₃	N	Fp. 181-186°C
9.11	H	H	H	1	Cyclopropyl	CH ₃	N	
9.12	6-Cl	H	H	0	H	CH ₃	N	
9.13	6-Cl	H	H	0	H	H	N	
9.14	6-Cl	7-Cl	H	0	CH ₃	CH ₃	N	
9.15	5-F	7-F	H	1	CH ₂ OCH ₃	C ₆ H ₄ Cl(4)	N	
9.16	5-CH ₃	H	H	0	H	H	N	
9.17	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	0	CH ₃	CH ₃	N	
9.18	5-Cl	6-OCH ₃	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	N	
9.19	6-Br	H	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	N	
9.20	5-F	7-F	H	0	H	CH ₃	N	
9.21	1-OCH ₃	6-OCH ₃	H	0	H	CH ₃	N	
9.22	6-J	H	H	1	CCl=CCl ₂	CH ₃	N	
9.23	H	H	H	1	Cyclohexyl	CH ₃	N	
9.24	6-Cl	7-Cl	H	1	CCl=CCl ₂	CH ₃	N	

Tabelle 10: Verbindungen der Formel



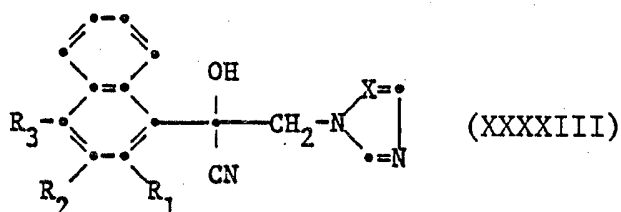
Verb. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Physik. Konst.
10.1	2-Cl	4-Cl	H	N	Fp. 145° (Zers.)
10.2	2-Cl	4-Cl	H	CH	Fp. 136-139°C (Zers.)
10.3	H	4-Br	H	N	
10.4	H	H	H	N	
10.5	H	H	H	CH	
10.6	H	4-Br	H	CH	
10.7	H	4-Cl	H	N	
10.8	H	4-Cl	H	CH	
10.9	2-CH ₃	H	H	N	
10.10	H	3-NO ₂	H	N	
10.11	H	4-CH ₃	H	N	
10.12	H	3-CF ₃	H	N	
10.13	2-CH ₃	H	H	CH	
10.14	H	3-NO ₂	H	CH	
10.15	H	4-CH ₃	H	CH	
10.16	H	3-CF ₃	H	CH	
10.17	2-Cl	4-Br	H	N	Fp. 163-170°C (Zers.)
10.18	2-Cl	4-Br	H	CH	Harz
10.19	2-Cl	3-Cl	4-Cl	N	
10.20	2-Cl	3-Cl	4-Cl	CH	
10.21	2-Cl	H	6-Cl	N	
10.22	2-CH ₃	H	6-CH ₃	N	
10.23	2-Cl	H	6-CH ₃	N	

Tabelle 11: Verbindungen der Formel



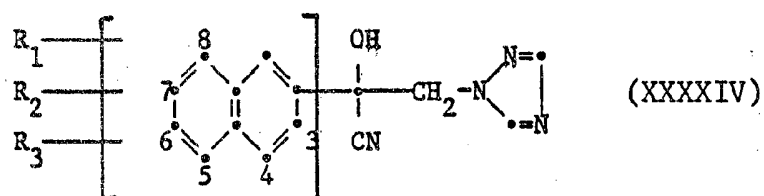
Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Physik. Konst.
11.1	H	H	H	CH	Fp. 167-174°C
11.2	H	H	H	N	Fp. 158-166°C (Zers.)
11.3	H	4'-Cl	H	N	
11.4	H	4'-Cl	H	CH	
11.5	H	4'-Br	H	N	
11.6	2-OCH ₃	H	H	N	
11.7	H	2'-OCH ₃	3'-Cl	N	
11.8	H	4'-CH ₃	H	N	
11.9	H	4'-CH ₃	H	CH	

Tabelle 12: Verbindungen der Formel



Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X	Physik. Konst.
12.1	H	H	H	CH	Fp. 169-180°C (Zers.)
12.2	H	H	H	N	
12.3	Cl	H	H	N	
12.4	Cl	H	H	CH	
12.5	Br	H	H	N	
12.6	CH ₃	H	H	CH	
12.7	CH ₃	H	H	N	
12.8	H	CH ₃	CH ₃	N	
12.9	H	H	OCH ₃	N	
12.10	H	OCH ₃	H	CH	
12.11	H	H	F	N	

Tabella 13: Verbindungen der Formel



Verb.Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	X
13 .1	H	H	H	CH
13 .2	H	H	H	N
13 .3	6-Cl	H	H	N
13 .4	6-Cl	H	H	CH
13 .5	6-Cl	7-Cl	H	N
13 .6	5-F	7-F	H	N
13 .7	5-CH ₃	H	H	N
13 .8	1-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃	N
13 .9	5-Cl	6-OCH ₃	H	N
13 .10	5-Cl	6-OCH ₃	H	CH
13 .11	6-Br	H	H	N
13 .12	1-OCH ₃	6-OCH ₃	H	N
13 .13	6-J	H	H	N

Formulierungsbeispiele für Wirkstoffe der Formel I(% = Gewichtsprozent)

<u>A. Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 bis 13	25%	40%	50%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusöl-polyethylenglykolether (36 Mol Ethylenoxid)	5%	-	-
Tributylphenoyl-polyethylenglykol- ether (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.

<u>B. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 bis 13	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykol-monomethyl-ether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol M.G 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.

<u>C. Granulate</u>	a)	b)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 bis 13	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.

<u>D. Stäubemittel</u>	a)	b)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 bis 13	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	-
Kaolin	-	90%

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

<u>E. Spritzpulver</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff aus den Tabellen 1 bis 13	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	-
Na-Laurylsulfat	3%	-	5%
Na-Diisobutyl-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.

Biologische Beispiele:

Beispiel B1: Wirkung gegen Puccinia graminis auf Weizen

a) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen wurden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen

mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

b) Systemische Wirkung

Zu Weizenpflanzen wurde 5 Tage nach der Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006% Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95-100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgte 12 Tage nach der Infektion.

Unbehandelte, aber infizierte Kontrollpflanzen zeigten einen Befall von 100%. Pflanzen, die mit Mitteln enthaltend Verbindungen der Formel I behandelt waren, zeigten nur geringen (< 20%) oder keinen Befall. Verbindungen der Untergruppe T sowie ihre Derivate mit $n = 0$ und $R_4 = C_1-C_4$ Alkyl und $n = 1$ und $R_4 = C_1-C_4$ Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy und C_1-C_4 Alkylthio (insgesamt Untergruppe T₂ genannt) und andere Verbindungen hemmten den Befall auf weniger als 10%. Die Verbindungen Nr. 1.1, 1.4-1.6, 1.8-1.14, 1.24, 1.27, 1.32, 1.40, 1.55, 1.100, 1.101, 1.116, 2.2-2.6, 2.66-2.68, 2.92, 2.109, 2.132, 2.149, 2.157, 2.161 unterdrückten den Pilzbefall vollständig (0-5%). Verbindung Nr. 1.1 verhinderte den Pilzbefall auch noch bei einer Konzentration von 0,002% vollständig.

Beispiel B2: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnuss-
pflanzen

a) Residual-protective Wirkung

10 - 15 cm hohe Erdnusspflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,006 Aktivsubstanz besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen wurden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgte 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

b) Systemische Wirkung

Zu 10 - 15 cm hohen Erdnusspflanzen wurde eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,06% Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert und 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert. Anschliessend wurden die Pflanzen im Gewächshaus aufgestellt und nach 11 Tagen der Pilzbefall beurteilt.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100%), zeigten Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus den Tabellen 1 bis 13 behandelt wurden, einen stark reduzierten Cercospora-Befall. So verhinderten die Verbindungen Nr. 1.1 bis 1.15, 2.2-2.4, 2.66, 2.92, 2.161 und andere in obigen Versuchen das Auftreten von Flecken fast vollständig (0-10%).

Beispiel B3: Wirkung gegen Erysiphe graminis auf Gerstea) Residual-protektive Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3-4 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

b) Systemische Wirkung

Zu ca. 8 cm hohen Gerstenpflanzen wurde eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006% Aktivsubstanz bezogen auf das Erdvolumen). Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Spritzbrühe nicht mit den oberirdischen Pflanzenteilen in Berührung kam. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen wurden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt.

Verbindungen der Formel I bzw. Verbindungen aus den Tabellen 1 bis 13 reduzierten den Pilzbefall unter 20%, während unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen zu 100% befallen waren. Verbindungen der Untergruppen T₂ und T des Beispiels B1 hemmten den Befall auf weniger als 10%. Eine vollständige Hemmung des Pilzbefalls (0-5%) wurde unter anderen mit den Verbindungen Nr. 1.1-1.19, 1.24-1.27, 1.29, 1.32, 1.34, 1.40, 1.43, 1.55, 1.58, 1.109-1.111, 1.116, 2.2, 2.6, 2.66, 2.92, 2.109, 2.132, 2.149, 2.157, 2.161, 3.2-3.4 erzielt.

Beispiel B4: Residual-protective Wirkung gegen Venturia inaequalis auf Apfeltrieben.

Apfelstecklinge mit 10-20 cm langen Frischtrieben wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen wurden 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 wurde 15 Tage nach der Infektion beurteilt. Verbindungen 1.1 bis 1.10, 1.14, 1.40, 1.55, 1.83, 1.110, 1.111, 1.116, 2.2 und andere hemmten den Krankheitsbefall auf weniger als 10% oder zeigten keinen Krankheitsbefall (z.B. Verb. 1.1).

Triebe an Apfelbäumen werden im Freiland in gleichem Masse geschützt, ohne in ihrer Weiterentwicklung gehemmt zu werden.

Beispiel B5: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf Bohnen

Residual protective Wirkung

Ca. 10 cm hohe Bohnen-Pflanzen wurden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 3 Tagen bei 95-100% relativer Luftfeuchtigkeit und 21°C erfolgte die Beurteilung des Pilzbefalls. Die Verbindungen aus den Tabellen 1 bis 13 hemmten in vielen Fällen die Pilzinfektion sehr stark. Bei einer Konzentration von 0,02% erwiesen sich z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.6, 6.1 und 10.1 als voll wirksam (Krankheitsbefall 0 bis 5%).

Beispiel B6: Wirkung gegen Piricularia oryzae auf ReisResidual-protektive Wirkung

Reispflanzen wurden nach zweiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02% Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5 Tagen Inkubation bei 95-100% relativer Luftfeuchtigkeit und 24°C wurde der Pilzbefall beurteilt.

Gegenüber 100% Befall bei ungeschützten Pflanzen hemmten die Verbindungen Nr. 1.27 und 2.68 den Pilzbefall vollständig (0-5% Befall).

240436 7 - 67 -

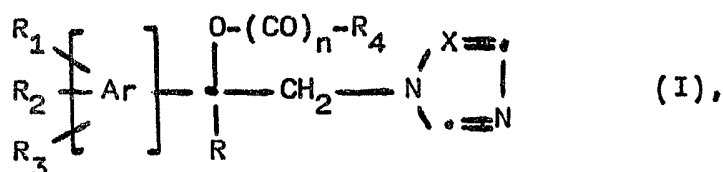
22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12

Erfindungsanspruch

1. Schädlingsbekämpfungsmittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalles durch Mikroorganismen, gekennzeichnet dadurch, daß es als mindestens eine aktive Komponente eine Verbindung der Formel I



worin

X für das Brückenglied $-\text{CH}=\text{}$ oder $-\text{N}=\text{}$ steht;

Ar eine Phenyl-, Diphenyl- oder Naphthylgruppe bedeutet;

R_1, R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Nitro, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Haloalkyl}$ stehen;

R eine der Gruppen $-\text{COOR}_5$, $-\text{COSR}_6$, $-\text{CON} \begin{array}{c} \diagup R_7 \\ \diagdown R_8 \end{array}$ oder $-\text{CN}$ darstellt;

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht;

wobei in den Fällen, bei denen n für die Zahl 0 steht,

R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Haloalkenyl}$ oder ein durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Haloalkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkinyl}$, Cyano oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ bedeutet, wobei jeder $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ substituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe oder eine Carbamoyloxygruppe ($-\text{O}-\text{CONH}-$) unterbrochen sein kann;

240436 7 - 68 -

22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12

wobei ferner in den Fällen, bei denen n für die Zahl 1 steht,

R₄ C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₅-Alkynyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Pyridyl, 1-Imidazolyl, 1-(1,2,4-Triazolyl) oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -CF₃ substituierte Phenylgruppe darstellt oder ein durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Haloalkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, Cyano oder Phenyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, wobei jeder heterocyclische Substituent unsubstituiert oder durch Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert ist und wobei ferner jeder C₂-C₁₂-Alkylsubstituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe oder eine Carbamoyloxygruppe unterbrochen sein kann; und wobei R₄ ferner die Gruppe -N(C₁-C₈-Alkyl)₂ darstellen kann;

wobei ferner in den Fällen, bei denen n für die Zahl 2 steht,

R₄ C₁-C₁₂-Alkyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -CF₃ substituierte Benzylgruppe bedeutet, und worin ferner

R₅ Wasserstoff, ein unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes C₂-C₁₀-Alkenyl; ein unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes C₂-C₁₀-Alkynyl; oder eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -CN oder -CF₃ substituierte Phenylgruppe bedeutet; oder aber eine C₁-C₁₂-Alkylkette darstellt, die ab C₂-Alkyl durch Sauerstoff oder Schwefel unter-

240436 7

AP C 07 D /240 436

60 918 12

- 69 -

brochen und die unsubstituiert oder durch eine der folgenden Atome oder Gruppen substituiert sein kann:

Halogen, Phenyl, $-\text{COOAlkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, $-\text{COAlkyl}(\text{C}_1-\text{C}_4)$, $-\text{COPhenyl}$, einen ungesättigten oder gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring mit Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom,

R_6 C_1-C_{10} -Alkyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-\text{CN}$ oder $-\text{CF}_3$ substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe bedeutet,

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe darstellen, bei denen jeweils der aromatische Ring unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, $-\text{CN}$ oder $-\text{CF}_3$ substituiert ist, oder wobei einer der Substituenten R_7 oder R_8 auch die Gruppe $-\text{N}(\text{R}_9)(\text{R}_{10})$ bedeutet oder wobei die Substituenten R_7 und R_8 zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden, der noch 1 oder 2 weitere N-Atome enthalten kann, und

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder einen Phenylrest bedeuten, der unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, $-\text{CN}$ oder $-\text{CF}_3$ substituiert ist; und

worin Säureadditionssalze, quaternäre Azolium- und Ammoniumsalze sowie Metallkomplexe der Formel I mit eingeschlossen sind, enthält, neben geeigneten Trägerstoffe.

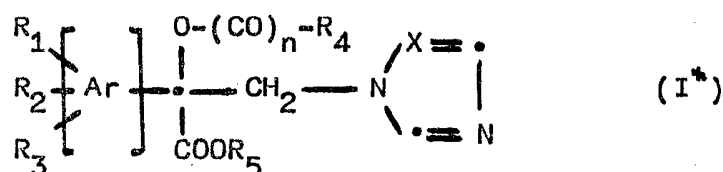
2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I^{II}

240436 7 - 70 -

22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12



enthält, worin

X für das Brückenglied $-\text{CH}=$ oder $-\text{N}=$ steht;

Ar eine Phenyl-, Diphenyl- oder Naphthylgruppe bedeutet;

R_1, R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Nitro, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Haloalkyl}$ stehen;

n für die Zahlen 0 oder 1 steht und in den Fällen, in denen

n für die Zahl 0 steht,

R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Haloalkenyl}$ oder ein durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Haloalkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkinyl}$, Cyano oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ bedeutet, wobei jeder $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ substituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe unterbrochen ist; und in den Fällen, in denen n für die Zahl 1 steht,

R_4 $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-Alkinyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Haloalkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_7\text{-Cycloalkyl}$, Furyl, Tetrahydrofuryl, Pyridyl oder ein durch $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Haloalkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkinyl}$, Cyano oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ bedeutet, wobei jeder cyclische Substituent unsubstituiert oder durch Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiert ist und wobei ferner jeder $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ substituent gegebenenfalls durch eine Carbonylgruppe unterbrochen ist; und

240436 7 - 71 -

22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, ein durch Nitro, Halogen und/oder Methyl ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet; unter Einschluß der pflanzenverträglichen Säureadditionssalze, quaternären Azoliumsalze sowie Metallkomplexe der Verbindungen der Formel I*.

3. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I enthält, worin X, Ar, R, R_1 , R_2 , R_3 die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, während $n = 0$ und R_4 = Wasserstoff bedeuten.
4. Mittel nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I enthält, worin Ar eine Phenylgruppe bedeutet und R eine der Gruppen $-COOR_5$, $-COSR_6$ oder $-CON(R_7)(R_8)$ darstellt, wobei X, R_1 , R_2 , R_3 und R_5 bis R_8 die für Formel I gegebene Bedeutung haben.
5. Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I enthält, worin Ar Phenyl bedeutet, R_1 für Halogen, Methyl, Methoxy oder CF_3 steht und R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Methoxy darstellen, während X und R_5 bis R_8 die unter Formel I gegebene Bedeutung besitzen.
6. Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I enthält, worin R_5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, eine unsubstituierte oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-CN$ oder $-CF_3$ substituierte Phenyl- oder Benzylgruppe; oder C_3 - C_4 -Alkenyl oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl bedeutet; R_6 C_1 - C_6 -Alkyl oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe darstellt, R_7 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist und R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

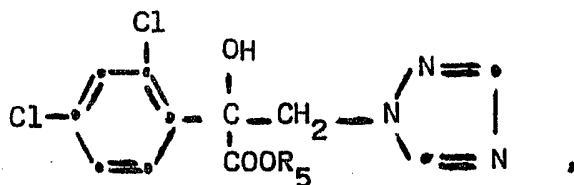
240436 7 - 72 -

22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12

7. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I* enthält, worin X für CH oder N steht; Ar Phenyl bedeutet; R_1 , R_2 , R_3 unabhängig voneinander für Halogen, Methyl, Methoxy oder CF_3 stehen, $n = 0$ oder 1 bedeutet und R_4 und R_5 die für Formel I* angegebenen Bedeutungen haben.
8. Mittel nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I* enthält, worin X für N steht; R_1 , R_2 , R_3 unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, CH_3 , CH_3O oder CF_3 stehen, n die Zahl 0 bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl oder C_3-C_6 -Haloalkenyl steht und R_5 die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen hat.
9. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es Verbindungen der Formel I* enthält, worin X, Ar, R_1 , R_2 , R_3 und R_5 die unter Formel I* angegebenen Bedeutungen haben, R_4 für Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl steht und n die Zahl 0 bedeutet.
10. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es 2-(1H-1,2,4-Triazolylmethyl-1'-yl)-2-hydroxy-2,4-dichlorphenyllessigsäureester gemäß Punkt 1 der Formel



worin R_5 Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet, enthält.

240436 7 - 73 -

22.9.1982

AP C 07 D/240 436

60 918/12

11. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es die Metallkomplexe im Umfang der Formel I* nach Punkt 2 mit den Metallen Kupfer, Zink, Mangan oder Zinn enthält.
12. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Mittel mit dem Wirkstoff der Formel I gemäß einem der Punkte 1 bis 11 auf die Pflanze oder deren Standort appliziert.
13. Verfahren zur Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens eine Verbindung der Formel I nach Punkt 1 mit geeigneten festen und/oder flüssigen Trägerstoffen und/oder Tensiden innig vermischt wird.