



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 840 A5

4(51) A 01 N 43/48
A 01 N 43/40
A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 310 861 5
(31) P3643851.0

(22) 21.12.87
(32) 22.12.86

(44) 15.02.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Sasse, Klaus, Dr., DE; Fischer, Reiner, Dr., DE; Hagemann, Hermann, Dr., DE; Krebs, Andreas, Dr., DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., DE; Schmidt, Robert R., Dr., DE; Lürssen, Klaus, Dr., DE; Strang, Harry, Dr., US

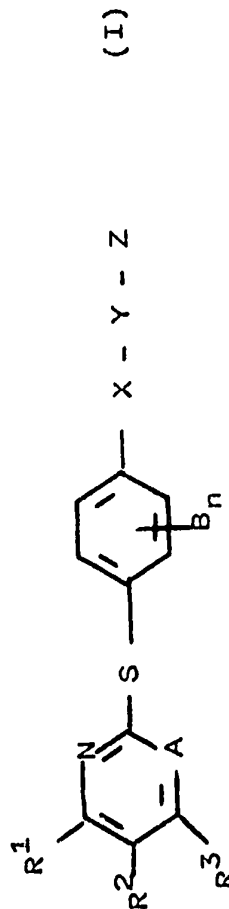
(73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

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

(54) Herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel

(55) Mittel, herbizid, pflanzenwuchsregulierend, Wirkstoff, 2-Pyri(mi)dylthioarylether, hohe Selektivität, gute Kulturpflanzenverträglichkeit

(57) Die Erfindung betrifft herbizide und pflanzenwuchsregulierende Mittel, die neue 2-Pyri(mi)dylthioarylether enthalten. Mit der Erfindung werden Mittel zur Verfügung gestellt, die eine herbizide und pflanzenwuchsregulierende Wirksamkeit aufweisen. Sie enthalten neue 2-Pyri(mi)dylthioarylether. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Mittel mit herbiziden und pflanzenwuchsregulierenden Eigenschaften bereitzustellen. Erfindungsgemäß werden Mittel hergestellt, die 2-Pyri(mi)dylthioarylether der allgemeinen Formel (I), in welcher die Substituenten, die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, neben Streck- und oberflächenaktiven Mitteln enthalten. Formel (I)



Herbizide und pflanzenwucheregulierende Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide und pflanzenwucheregulierende Mittel, die neue 2-Pyri(mi)dylthioarylether enthalten, mehrere Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 2-Phenoxyimidine herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP 1187 und DE-OS 2 820 032). Die Wirkung dieser Verbindungen ist gut, jedoch werden bei geringen Aufwandmengen einige Unkräuter nicht immer voll erfaßt, auch ist die Selektivität nicht immer ausreichend.

Ferner ist bekannt, daß zahlreiche Pyrimidyl-2-ether und -thioether als Herbizide geeignet sind (vgl. z. B. JP 9474/1967 (Anmeldenummer 12771/65), US-PS 3 126 271, US-PS 3 250 775 und EP-A 218 321). Die herbizide Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen gegenüber Schadpflanzen ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungsgebieten zufriedenstellend.

Ziel der Erfindung

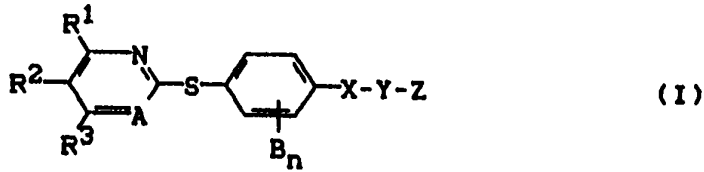
Mit der Erfindung werden Mittel zur Verfügung gestellt, die eine herbizide und pflanzenwucheregulierende Wirksamkeit

aufweisen. Sie enthalten neue 2-Pyri(mi)dylthioarylether.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Mittel mit herbiziden und pflanzenwucheregulierenden Eigenschaften bereitzustellen.

Es wurden nun neue 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der
5 Formel (I) gefunden,



10

in welcher

15 R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

20 B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

25 X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,

30 Y für eine $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ -Gruppe oder eine $\begin{array}{c} R^7 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R^6 \end{array}$ -Gruppe steht,

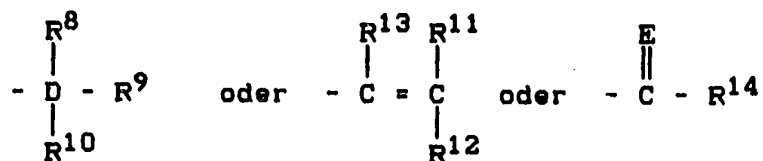
wobei

35

5 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für
Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl oder Halogen-
alkyl steht,

R⁶ und R⁷ jeweils für Alkyl stehen,

10 Z für einen Rest



steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

20 R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasser-
stoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl
stehen,

25 R⁹ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alk-
oxyalkyl, Alkylthio oder Halogenalkyl steht,

{
30 R¹⁰ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Alk-
oxy, Alkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylthioalkyl,
Nitriloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl,
Aminocarbonyl, Formyl, Alkenyl, Alkynyl,
Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl,
Amino, Alkylamino, Dialkylamino, durch Amino
oder Alkylamino substituiertes Alkyl, gegeben-
35 nenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substi-

5 tuiertes Cycloalkyl, offenkettiges oder
cyclisches Acetal oder offenkettiges oder
cyclisches Thioacetal steht oder

10 R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an
das sie gebunden sind, einen 3-8 gliedrigen
Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch Sauer-
stoff und/oder Schwefel und/oder Stickstoff
als Ringglieder und welcher eine Oxo-Gruppe
15 enthalten kann und der durch Halogen, Alkyl,
Alkoxy und/oder Alkoxyalkyl substituiert sein
kann und welcher eine oder mehrere Doppelbin-
dungen enthalten kann oder

20 R^8 , R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom,
an das sie gebunden sind, für einen gesättig-
ten oder ungesättigten Rest der Struktur



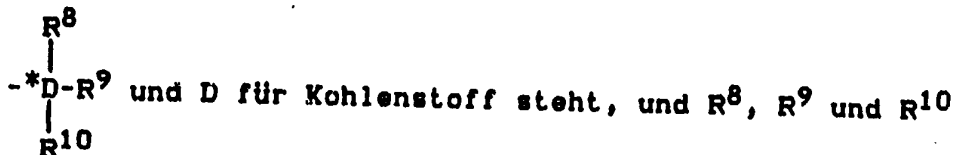
25 E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen,

30 mit der Maßgabe daß, wenn R^1 und R^3 für Methyl, R^2
für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff
und n für 0 stehen, Y und Z zusammen nicht für die
Reste:

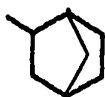
35 $-C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $iso-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$,

5 Das zweite asymmetrische Zentrum liegt vor, wenn Z für



10 unterschiedliche Bedeutung haben, wobei das 2. asymmetrische C-Atom die R, S oder R/S (Racemat)-Konfiguration aufweisen kann.

15 Für den Fall, daß R⁸, R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten Rest der Struktur



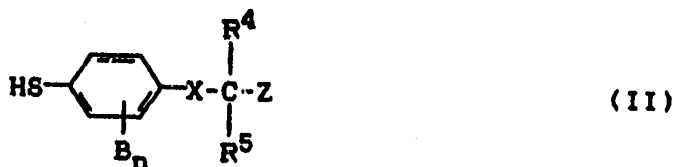
20

stehen, können die Verbindungen der Formel (I) in verschiedenen geometrischen Formen (cis/trans-Isomerie) vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die möglichen einzelnen Isomeren als auch Gemische dieser Isomere.

25

Weiterhin wurde gefunden, daß man 2-Pyri(mi)dyl-thioarylether der Formel (I) erhält, wenn man

30 A) Thiophenol-Derivate der Formel (II),



35

5 in welcher
 6
 7
 8
 9 R^4 , R^5 , B, X, Z und n die oben angegebene Bedeutung
 10 haben,

11 mit Pyri(mi)dyl-Derivaten der Formel (III),
 12



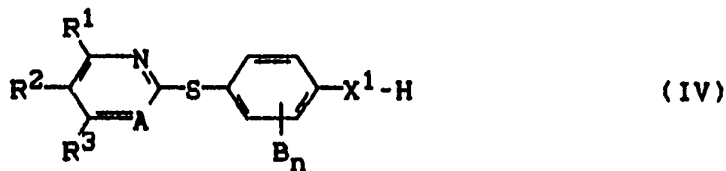
15 in welcher
 16
 17
 18 R^1 , R^2 , R^3 und A die oben angegebene Bedeutung
 19 haben und

20 R^{15} für Halogen, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsul-
 21 fonyl oder substituiertes Phenylsulfonyl
 22 steht,

23 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegeben-
 24 enfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
 25 umgesetzt,

26 oder wenn man

27
 28
 29 B) Pyri(mi)dylthio-(thio)phenole der Formel (IV),



33
 34
 35

5 in welcher

A, B, R¹, R², R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben und

10 X¹ für Sauerstoff oder Schwefel steht,

mit Verbindungen der Formel (V),



15 in welcher

Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

20 G für Halogen, C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy, Halogen-C₁-C₄-alkylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder substituiertes Phenylsulfonyloxy steht,

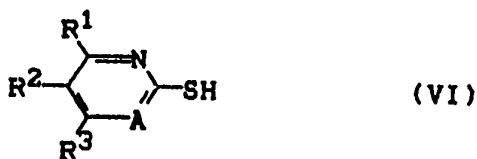
25 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder wenn man

30 C) Verbindungen der Formel (VI)

35

5



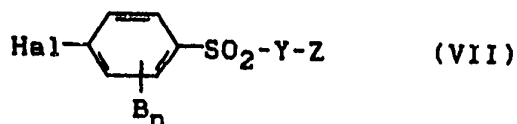
in welcher

10

R¹, R², R³ und A die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (VII)

15



in welcher

20

B, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Hal für Halogen steht,

25

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

30

Schließlich wurde gefunden, daß sich die neuen 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) durch eine sehr gute herbizide Wirksamkeit auszeichnen. Darüberhinaus besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine gute wuchsregulierende Wirkung.

35

5 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) wesentlich bessere herbizide Eigenschaften als konstitutionell ähnliche vorbekannte Stoffe.

10 Die Kohlenstoffkette ist in den Definitionen jeweils geradkettig oder verzweigt. Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

15 Die erfindungsgemäßen 2-Pyri(mi)dylthio-arylether sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen,

20 A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl oder Halogen- C_1 - C_4 alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

30 X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,

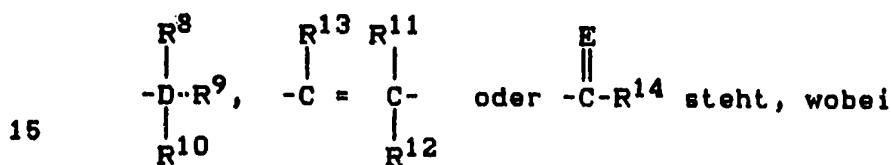
Y für eine $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ -Gruppe oder eine $\begin{array}{c} R^7 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R^6 \end{array}$ -Gruppe

35 steht, wobei

5 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder Halogen-C₁-C₄-alkyl stehen und

10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils für Methyl oder Ethyl stehen,

Z für einen Rest



D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

20 R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen-C₁-C₆-alkyl stehen,

25 R⁹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder Halogen-C₁-C₆-alkyl steht,

30 R¹⁰ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Nitrilo-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Formyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkynyl, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, durch Amino oder

35

5 C₁-C₄-Alkylamino substituiertes C₁-C₄-Alkyl,
gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl und/oder Halogen
substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoff-
atomen, offenkettiges Acetal, cyclisches Acetal mit
10 5 oder 6 Ringgliedern, offenkettiges Thioacetal
oder cyclisches Thioacetal mit 5 oder 6 Ringglie-
dern steht oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das
sie gebunden sind, einen 5 oder 6-gliedrigen Ring
15 bilden, der außer Kohlenstoff auch 1 oder 2
Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome und/oder
Stickstoffatome als Ringglieder und welcher eine
Oxo-Gruppe enthalten kann und der durch Fluor,
Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und/
20 oder C₁-C₄- Alkoxy-C₁-C₄-alkyl substituiert sein
kann und welcher eine oder mehrere, insbesondere
eine bis zwei, Doppelbindungen enthalten kann oder

R⁸, R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das
sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ein-
25 fach ungesättigten Rest der Struktur



30 E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen-C₁-C₆-alkyl
35 stehen,

5 mit der Maßgabe daß, wenn R¹ und R³ für Methyl, R²
für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff
und n für 0 stehen, Y und Z zusammen nicht für die
Reste:

10 -C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, n-C₄H₉, iso-C₄H₉, n-C₅H₁₁,

iso-C₅H₁₁, $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$,

15 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$, n-C₆H₁₃, $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$,

20 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$, n-C₈H₁₇, -CH₂CH₂CH₂-Cl, -CH₂CH₂CH₂-I,

25 -CH₂-CH=CH₂, $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ und

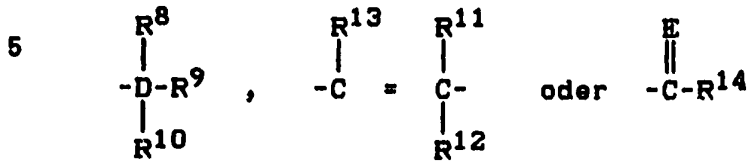
-(CH₂)₄-CH=CH₂ stehen.

Bevorzugt sind auch die optisch aktiven Verbindungen der
Formel (I).

30 Besonders bevorzugt ist die Gruppe von Verbindungen der
Formel (I), bei welchen

35

- 5 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, wobei jedoch R¹ und R³ nicht gleichzeitig für Methyl stehen, wenn R² für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff und n für 0 stehen,
- 10 A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,
- B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Halogen-C₁-C₂-alkyl oder Halogen-C₁-C₂-alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,
- 15 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
- 20 X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,
- 25 Y für eine $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ C \\ | \\ R^4 \end{array}$ -Gruppe oder $\begin{array}{c} R^7 \\ | \\ Si \\ | \\ R^6 \end{array}$ -Gruppe steht, wobei
- 30 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl stehen,
- R⁶ und R⁷ jeweils für Methyl stehen,
- 35 Z für einen Rest



10 steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

15 R^8 , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen- C_1 - C_4 -alkyl steht,

20 R^9 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio oder Halogen- C_1 - C_4 -alkyl steht,

25 R^{10} für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio, Nitrilo- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Formyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl, Halogen- C_2 - C_4 -alkenyl, Halogen- C_2 - C_4 -alkinyl, Amino, C_1 - C_2 -Alkylamino, Di- C_1 - C_2 -alkylamino,

30

35

5 jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, offenkettiges Acetal, cyclisches Acetal mit 5 oder 6 Ringgliedern, offenkettiges Thioacetal oder cyclisches Thioacetal mit 5 oder 6 Ringgliedern steht oder

10

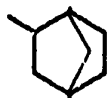
R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5 oder 6-gliedrigen Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch 1 oder 2 Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoffatome als Ringglieder und der eine Oxo-Gruppe enthalten kann und der durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl oder Ethoxyethyl substituiert sein kann und welcher eine oder zwei Doppelbindungen enthalten kann oder

15

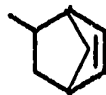
20

R^8 , R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Struktur

25



oder



stehen,

30

E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl oder Halogen- C_1 - C_2 -alkyl stehen,

35

sowie deren optisch aktiven Verbindungen.

5

Eine andere Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in welchen

- R¹ und R³ für Methyl stehen,
10 R² für Wasserstoff steht,
A für Stickstoff steht,
n für O steht,
X für Sauerstoff steht,
15 Y für die Gruppe $\begin{array}{c} -CH- \\ | \\ R^4 \end{array}$ steht, wobei

- R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-
Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl,
20 Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl oder
Ethoxethyl steht,

- Z für die Gruppe $\begin{array}{c} R^8 \\ | \\ -C-R^9 \\ | \\ R^{10} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} R^{15} \\ | \\ -CH_2-C-R^{16} \\ | \\ R^{17} \end{array}$ steht,
25

wobei

- R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl,
30 n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-
Butyl stehen,

35

Le A 24 889-Ausland

- 5 R¹⁰ für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-,
iso-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy,
n-oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert.-
Butoxy, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-
C₄-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl
steht und
- 10
- (A) R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für Methyl,
Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder
tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder
iso-Propoxy stehen oder
- 15
- (B) R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-,
sec.- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-
oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert.-
Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-
Propylthio, n-, iso-, sec.- oder tert.-
Butylthio stehen und
- 20
- R¹⁷ für Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-,
iso-, sec- oder tert.-Butoxy, Methylthio,
Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-,
sec- oder tert.-Butylthio steht oder
- 25
- (C) R¹⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-
Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl,
Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, Methyl-
thio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio steht
und
- 30

35

5 R¹⁶ und R¹⁷ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an
das sie gebunden sind, für jeweils gegebenen-
falls durch Methyl, Fluor und/oder Chlor
substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder
Cyclohexyl stehen.

10 Ganz besonders bevorzugt ist die Gruppe von Verbindungen
der Formel (I), in denen

15 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasser-
stoff, Methyl oder Ethyl stehen, wobei R¹ und R³
nicht gleichzeitig für Methyl stehen, wenn R² für
Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff und
n für O stehen,

20 A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

B für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy,
Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy steht,
wobei B gleich oder verschieden sein kann,

25 n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

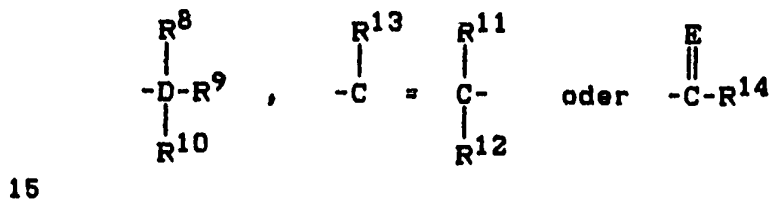
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

30 Y für die $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{-C-} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ -Gruppe steht, wobei

35

5 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl stehen,

10 Z für einen Rest



steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

20 R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl steht,

25 R⁹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-, iso-, sec.- oder tert. Butoxy, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxy-n-propyl, Methoxy-iso-propyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxy-n-propyl, Ethoxy-iso-propyl, n-Propoxymethyl, n-Propoxyethyl, n-Propoxy-n-propyl, n-Propoxy-iso-propyl, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, iso-Propylthio, oder Halogen-C₁-C₂-alkyl steht,

30

35

5 R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-
Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio,
C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Nitrilo-C₁-C₄-alkyl,
C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Amino-
carbonyl, Formyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl,
10 Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl,
Halogen-C₂-C₄-alkinyl, Amino, C₁-C₂-Alkylamino, Di-
C₁-C₂-alkylamino, offenkettiges Acetal, cyclisches
Acetal mit 5 oder 6 Ringgliedern, offenkettiges
Thioacetal oder cyclisches Thioacetal mit 5 oder 6
15 Ringgliedern steht oder

15 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das
sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen
Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch 1 oder
2 Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome
20 und/oder Stickstoffatome als Ringglieder ent-
halten kann und der durch Fluor, Chlor, Brom,
Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl,
Ethoxymethyl oder Ethoxyethyl substituiert
sein kann und welcher eine oder zwei
25 Doppelbindungen enthalten kann oder

30 R⁸, R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom,
an das sie gebunden sind, für einen Rest der
Struktur



35 E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl
stehen.

10 Eine andere ganz besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in welchen

R¹ und R³ für Methyl stehen,

R² für Wasserstoff steht,

15 A für Stickstoff steht,

n für O steht,

X für Sauerstoff steht,

20 Y für die Gruppe $\begin{array}{c} \text{-CH-} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ steht, wobei

25 R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl oder Ethoxymethyl steht,

30 Z für die Gruppe $\begin{array}{c} \text{R}^8 \\ | \\ \text{-C-R}^9 \\ | \\ \text{R}^{10} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{R}^{15} \\ | \\ \text{-CH}_2\text{-C-R}^{16} \\ | \\ \text{R}^{17} \end{array}$ steht,

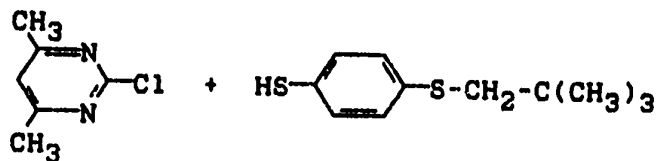
wobei

35

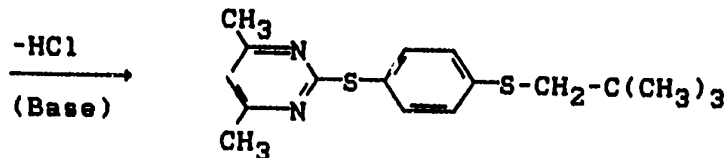
- 5 R⁸ und R⁹ für Methyl stehen,
- R¹⁰ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, 3-Methyl-1-butoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, iso-Propoxymethyl, Methylthiomethyl oder Ethylthiomethyl steht oder für Halogenmethyl oder Halogenethyl steht, wobei Halogen insbesondere für Fluor und/oder Chlor steht, und
- 10
- (A) R¹⁵, R¹⁶ und R¹⁷ unabhängig voneinander für Methyl, 15 Ethyl, n- oder iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy stehen,
- (B) R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, 20 Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylthio steht und
- R¹⁷ für Methoxy, Ethoxy oder Methylthio steht oder
- 25 (C) R¹⁵ für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylthio steht und
- R¹⁶ und R¹⁷ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an 30 das sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen.
- 35

5 Verwendet man beispielsweise 4,6-Dimethyl-2-chlor-
pyrimidin und 4-(Neopentylthio)-thiophenol als Ausgangs-
stoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungs-
gemäßen Verfahrens (A) durch das folgende Formelschema
darstellen:

10



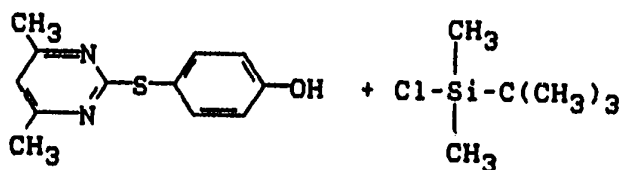
15



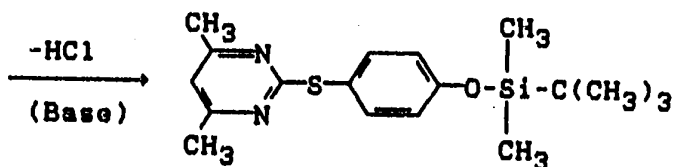
20

Verwendet man beispielsweise 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimi-
dylthio)-phenol und Dimethyl-tert.-butylsilylchlorid als
Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des
erfindungsgemäßen Verfahrens (B) durch das folgende
Formelschema darstellen:

25



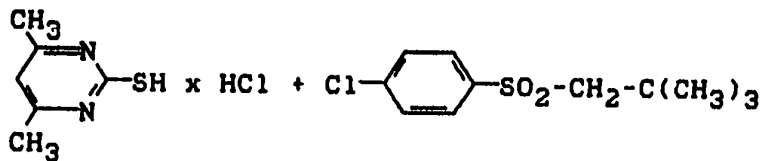
30



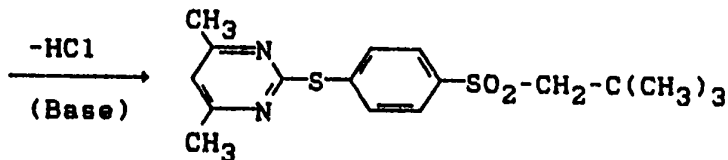
35

5 Verwendet man beispielsweise 4,6-Dimethyl-2-mercapto-
pyrimidinhydrochlorid und 4-(Neopentylsulfonyl)-chlor-
phenyl als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktions-
ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) durch das
folgende Formelschema darstellen:

10



15



20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(A) als Ausgangsstoffe benötigten Thiophenol-Derivate
sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In
25 dieser Formel (II) haben B, X, Z und n vorzugsweise
diejenigen Bedeutungen, die bereits bei der Beschreibung
der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise
für diese Substituenten genannt wurden.

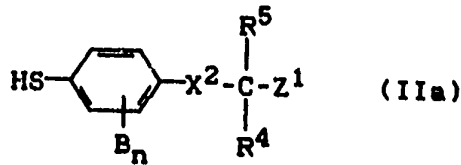
30

Die Thiophenol-Derivate der Formel (II) sind teilweise
bekannt (vgl. z.B. Coll. Czech. Chem. Commun, 29, 2161
(1964)).

35

Die Thiophenol-Derivate der Formel (IIa),

5



10

in welcher

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxalkyl oder Halogenalkyl stehen,

15

X² für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20

Z¹ für die Gruppe

$$\begin{array}{c} R^{8-1} \\ | \\ -C-R^{9-1} \\ | \\ R^{10-1} \end{array}$$

steht, wobei

25

R⁸⁻¹ für Alkyl steht,

R⁹⁻¹ für Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthio oder Halogenalkyl steht und

30

R¹⁰⁻¹ für Alkyl steht,

B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann, und

35

5 n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

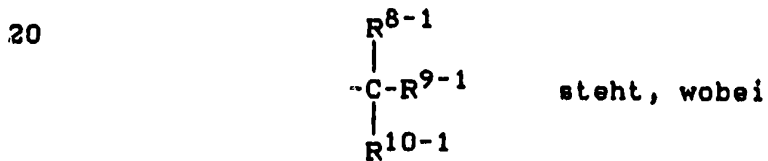
sowie deren optische Isomere, sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10 Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (IIa), in denen

15 R^4 und R^5 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder Halogen- C_1 - C_4 -alkyl stehen,

X^2 für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Z^1 für die Gruppe



25 R^{8-1} für C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^{9-1} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio oder Halogen- C_1 - C_4 -alkyl steht,

30 R^{10-1} für C_1 - C_4 -Alkyl steht,

35

5 B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-
C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkyl oder Halogen-C₁-C₄-
alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein
kann, und

10 n für eine ganze Zahl 0,1,2,3 oder 4 steht,
sowie deren R- und S-Isomere.

15 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel
(IIa) in denen,

18 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasser-
stoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl,
Ethoxymethyl, Ethoxyethyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl
20 stehen,

X² für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Z¹ für die Gruppe

25
$$\begin{array}{c} R^{8-1} \\ | \\ -C-R^{9-1} \\ | \\ R^{10-1} \end{array}$$
 steht, wobei

30 R⁸⁻¹ für Methyl oder Ethyl steht,

35 R⁹⁻¹ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-, i-, sec-
oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl,
Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Methyl-
thio, Ethylthio oder Halogen-C₁-C₂-alkyl steht,

5 R¹⁰⁻¹ für Methyl oder Ethyl steht,

5

B für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Halogen-C₁-C₂-alkyl oder Halogen-C₁-C₂-alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann, und

10

n für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,

Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen der Formel (IIa) genannt:

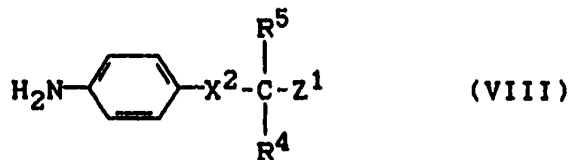
15

- 4-Neopentyloxy-thiophenol
- 2-Methyl-4-neopentyloxy-thiophenol
- 3-Methyl-4-neopentyloxy-thiophenol
- 2-Chlor-4-neopentyloxy-thiophenol
- 20 3-Chlor-4-neopentyloxy-thiophenol
- 2-Methoxy-4-neopentyloxy-thiophenol
- 3-Methoxy-4-neopentyloxy-thiophenol
- 4-Pinakolyloxy-thiophenol.

25 Man erhält die Thiophenol-Derivate der Formel (IIa), wenn man

D) Amino-(thio)phenol-Derivate der Formel (VIII)

30



in welcher

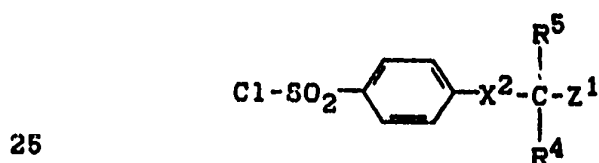
35

5 R⁴, R⁵, X² und Z¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

10 in einer 1. Stufe mit einem Nitrosierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels diazotiert, das Diazotierungsprodukt in einer 2. Stufe in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base mit Alkalixanthogenat, insbesondere mit Kaliumxanthogenat, umgesetzt und anschließend das Reaktionsprodukt in einer 3. Stufe in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Alkalihydroxid erhitzt,

oder wenn man

20 E) Benzolsulfochloride der Formel (IX)



in welcher

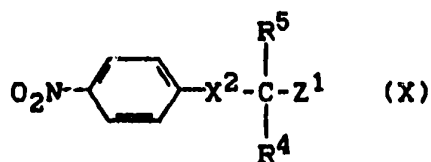
30 R⁴, R⁵, X² und Z¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

35 mit Reduktionsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels reduziert.

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(D) als Ausgangsstoffe benötigten Amino-(thio)phenol-
Derivate sind durch die Formel (VIII) definiert. In
dieser Formel stehen R^4 , R^5 , X^2 und Z^1 vorzugsweise für
diejenigen Reste, die bei der Beschreibung der Stoffe
der Formel (IIa) vorzugsweise für diese Substituenten
10 genannt wurden.

Man erhält die Amino-(thio)phenol-Derivate der Formel
(VIII) beispielsweise, indem man Nitro-(thio)phenol-
Derivate der Formel (X)

15



20

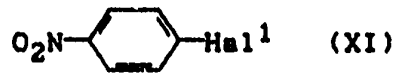
in welcher

R^4 , R^5 , X^2 und Z^1 die oben angegebene Bedeutung haben,

25 mit Raney-Nickel in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
wie beispielsweise Methanol bei Drucken von 60 - 90 bar
und bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C hydriert.

Die Nitro-(thio)phenole der Formel (X) sind bekannt oder
30 lassen sich nach bekannten Methoden herstellen, indem
man beispielsweise 4-Halogennitrobenzole der Formel (XI)

35

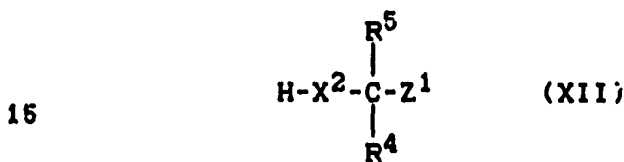


5

in welcher

Hal¹ für Halogen, insbesondere für Fluor, Chlor oder
10 Brom, steht,

mit (Thio)Alkoholen der Formel (XII)



15

in welcher

20 R⁴, R⁵, X² und Z¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispiels-
weise Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Sulfo-
lan; und in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie bei-
25 spielsweise Natriumhydrid, Natrium- oder Kaliumhydroxid
oder Natrium- oder Kalium-methanolat, bei Temperaturen
zwischen +20^oC und +200^oC umsetzt.

30 Die 4-Halogennitrobenzole der Formel (XI) und die
(Thio)Alkohole der Formel (XII) sind bekannte Verbind-
ungen oder lassen sich nach bekannten Methoden her-
stellen.

35

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 (D) weiterhin benötigten Reaktionsmittel sind bekannte
Verbindungen.

Als Nitrosierungsmittel lassen sich alle für derartige
Diazotierungen bekannten Verbindungen einsetzen.
10 Vorzugsweise verwendet man Natrium- oder Kaliumnitrit
in Gegenwart einer starken Mineralsäure.

In der 1. und 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens
15 (D) verwendet man als Verdünnungsmittel vorzugsweise
Wasser. In der 3. Stufe verwendet man vorzugsweise
Alkohole wie beispielsweise Methanol oder Ethanol oder
deren Gemische mit Wasser, cyclische Ether wie bei-
spielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran oder deren Ge-
mische mit Wasser.

20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) in einem größeren
Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man in
der 1. Stufe bei Temperaturen zwischen -30°C und $+50^{\circ}\text{C}$,
25 vorzugsweise zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$, in der 2. Stufe
zwischen $+20^{\circ}\text{C}$ und 130°C , vorzugsweise zwischen $+50^{\circ}\text{C}$
und 100°C und in der 3. Stufe bei Temperaturen zwischen
 $+20^{\circ}\text{C}$ und 200°C , vorzugsweise zwischen $+50^{\circ}\text{C}$ und
 $+150^{\circ}\text{C}$.

30 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(D) setzt man die Ausgangsstoffe in der 1. und 2. Stufe
im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen um. Es

35

ist jedoch auch möglich die eine oder andere Reaktions-
5 komponente in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die
Base in der 3. Reaktionsstufe wird im allgemeinen in
doppelt äquimolarer Menge umgesetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (E) als Ausgangsstoffe benötigten Benzolsulfochloride
sind durch die Formel (IX) definiert. In dieser Formel
stehen R^4 , R^5 , X^2 und Z^1 vorzugsweise für diejenigen
Reste, die bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen
Stoffe der Formel (IIa) vorzugsweise für diese Substi-
15 tuenten genannt wurden.

Die Benzolsulfochloride der Formel (IX) sind bekannt
oder lassen sich nach bekannten Methoden in einfacher
Weise herstellen (vgl. Herstellungsbeispiele).
20

Als Reduktionsmittel lassen sich bei Verfahren (E) alle
für derartige Reduktionen üblichen Stoffe einsetzen.
Vorzugsweise verwendet man Zink.

25 Als Reaktionshilfsmittel verwendet man üblicherweise
starke Mineralsäuren oder aliphatische Carbonsäuren. Be-
vorzugt ist die Verwendung von konzentrierter Salzsäure
oder verdünnter Schwefelsäure.

30 Als Verdünnungsmittel kommen inerte organische Ver-
dünnungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man
Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Ether wie Dioxan
oder Tetrahydrofuran oder niedere Ketone wie Aceton.

35

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) in einem größeren
5 Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen -40 und $+140^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise
zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 (E) setzt man im allgemeinen pro Mol an Benzolsulfo-
chlorid der Formel (IX) 2 - 10 Mol, vorzugsweis 2 - 5
Mol, an Reduktionsmittel und 2 bis 10 Mol, vorzugsweise
2 bis 5 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

15 In einer Verfahrensvariante kann die Herstellung und die
Reduktion der Benzolsulfochloride auch als Eintopfreak-
tion durchgeführt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 (A) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Pyri(mi)dyl-
Derivate sind durch die Formel (III) allgemein defi-
niert. In dieser Formel (III) stehen R^1 , R^2 , R^3 und A
vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits bei der
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
25 als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.
 R^{15} steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Methyl-
sulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonat oder Tosylat.

Beispielhaft seien die folgenden Pyri(mi)din-Derivate
30 der Formel (III) genannt:

2-Chlor-6-methyl-pyridin
2-Chlor-4,6-dimethyl-pyridin
2-Methylsulphonyl-4-methyl-pyrimidin
35 2-Methylsulphonyl-4,5-dimethyl-pyrimidin
2-Methylsulphonyl-4,6-dimethyl-pyrimidin

- 2-Methylsulphonyl-4-ethyl-5-methyl-pyrimidin
- 5 2-Methylsulphonyl-4-methyl-5-ethyl-pyrimidin
- 2-Methylsulphonyl-4,5,6-trimethyl-pyrimidin
- 2-Chlor-4-methyl-pyrimidin
- 2-Chlor-4,5-dimethyl-pyrimidin
- 2-Chlor-4,6-dimethyl-pyrimidin
- 10 2-Chlor-4-ethyl-5-methyl-pyrimidin
- 2-Chlor-4-methyl-5-ethyl-pyrimidin
- 2-Chlor-4,5,6-trimethyl-pyrimidin.

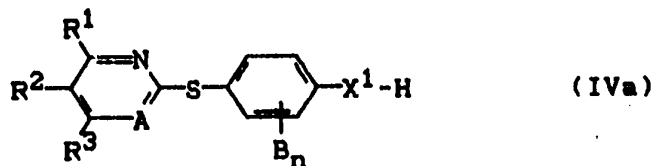
15 Die Pyri(mi)dyl-Derivate der Formel (III) sind bekannt
oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in
einfacher Weise herstellen. So erhält man Pyrimidin-
Derivate der Formel (III), in denen R¹⁵ für Halogen
steht, zum Beispiel dadurch, daß man 2-Hydroxy-
20 pyrimidin-Derivate (Dihydro-pyrimidon-2-Derivate) mit
anorganischen Säurehalogeniden, wie zum Beispiel Phos-
phoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid, umsetzt, oder
auch dadurch, daß man entsprechende 2-Amino-pyrimidin-
Derivate mit Salpetriger Säure in Gegenwart von Halogen-
wasserstoffsäuren umsetzt.

25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(B) als Ausgangsstoffe benötigten Pyri(mi)dylthio-(thio)
phenole sind durch die Formel (IV) definiert. In der
Formel (IV) stehen R¹, R², R³, A, B und n vorzugsweise,
30 bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die be-
reits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe
der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt
für diese Substituenten genannt wurden. X¹ steht für
Sauerstoff oder Schwefel.

35

Die Verbindungen der Formel (IVa)

5



10

in welcher

R¹, R², R³, A, B, X¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben, wobei jedoch R¹, R² und R³ nicht gleichzeitig für Wasserstoff steht, wenn A für die -CH-Gruppe steht und wobei die Verbindung 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol ausgenommen ist,

15

sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20

In der Formel IVa haben R¹, R², R³, A, B, X¹ und n vorzugsweise bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise bzw. besonders bevorzugt Reste genannt wurden, wobei jedoch R¹, R² und R³ nicht gleichzeitig für Wasserstoff steht, wenn A für die -CH-Gruppe steht und wobei die Verbindung 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol ausgenommen ist. X¹ steht für Sauerstoff oder Schwefel.

25

30

Als Beispiele für Pyri(mi)dylthio-(thio)phenole der Formel (IVa) seien genannt:

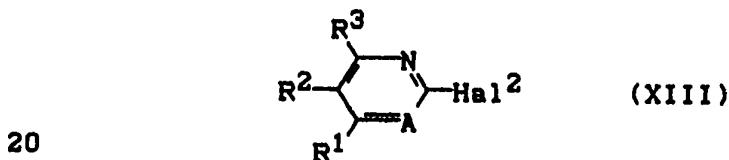
35

- 4 (6-Methyl-2-pyridylthio)-phenol
5 4-(4,6-Dimethyl-2-pyridylthio)-phenol
4-(4-Methyl-2-pyrimidylthio)-phenol
4-(4,5-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol
4-(4-Ethyl-5-methyl-2-pyrimidylthio)-phenol
4-(5-Ethyl-4-methyl-2-pyrimidylthio)-phenol
10 4-(4,5,6-Trimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol
4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-thiophenol

So erhält man beispielsweise Pyri(mi)dylthio-(thio)-
phenole der Formel (IVa), wenn man

15

(F) 2-Halogen-Pyri(mi)din-Derivate der Formel (XIII)



in welcher

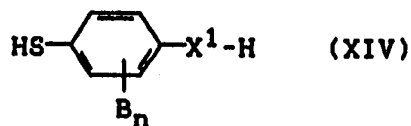
25 R^1 , R^2 , R^3 und A die oben angegebene Bedeutung haben und

25

Hal^2 für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom,
steht,

mit Verbindungen der Formel (XIV)

30



in welcher

35

X^1 , B und n die oben angegebene Bedeutung haben,

Le A 24 889-Ausland

5 in Gegenwart eines Lösungsmittels und in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Die bekannten Pyrimidylthio-(thio)phenole der Formel (IV) lassen sich analog zu Verfahren (F) herstellen.

10 Die bei dem obigen Verfahren (F) als Ausgangsstoffe benötigten 2-Halogen-Pyri(mi)din-Derivate sind durch die Formel (XIII) definiert. In dieser Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und A vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für
15 diese Reste genannt wurden. Hal¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

20 Die 2-Halogen-Pyri(mi)din-Derivate der Formel (XIII) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. DE-OS 2,101,359).

25 Die bei dem Verfahren (F) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (XIV) definiert. In dieser Formel haben X^1 , B und n vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste bzw. für
30 diesen Index genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (XIV) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

35

5 Als Säurebindemittel können bei der Durchführung des
Verfahrens (F) alle üblicherweise für derartige Um-
setzungen verwendbaren Säureakzeptoren verwendet werden.
Vorzugsweise verwendbar sind Alkali- und Erdalkalioxide,
-hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kalium-
10 hydroxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat und Kaliumcar-
bonat, ferner Alkali-alkoholate, -amide und -hydride,
wie zum Beispiel Natrium-methylat, Natriumethylat,
Kalium-tert.-butylat, Natrium-amid und Natrium-hydrid.

15 Als Verdünnungsmittel können bei der Durchführung des
Verfahrens (F) alle üblichen inerten organischen Sol-
ventien verwendet werden. Vorzugsweise in Frage kommen
Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Toluol und Xylol, ferner
Ether, wie Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldi-
20 methylether, außerdem Nitrile, wie Acetonitril, und auch
stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan,
Dimethylformamid und N-Methyl-pyrolidon.

25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
des Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches
variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise
zwischen 50°C und 150°C.

30 Die Umsetzung nach dem Verfahren (F) wird im allgemeinen
unter Normaldruck vorgenommen.

35 Bei der Durchführung des Verfahrens (F) setzt man die
Ausgangsstoffe der Formeln (XIII) und (XIV) im allge-
meinen in angenähert äquimolaren Mengen um. Es ist je-

5 doch auch möglich, die eine oder andere Komponente in
einem grösseren Überschuß zu verwenden. Die Aufarbeitung
erfolgt nach üblichen Methoden.

10 Die bei dem Verfahren (B) weiterhin als Ausgangsstoffe
benötigten Verbindungen sind durch die Formel (V) defi-
niert. In dieser Formel haben Y und Z vorzugsweise die-
jenigen Bedeutungen, die bereits bei der Beschreibung
der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevor-
zugt für diese Substituenten genannt werden. G steht
15 vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, Methylsulfonyl,
Ethylsulfonyl, Phenylsulfonat, Tosylat oder Mesylat.

Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen der Formel
(V) genannt:

- 20 Isobutyl-tosylat
Neopentyl-tosylat
2.2-Dimethyl-1-butyl-tosylat
2.2-Dimethyl-1-pentyl-tosylat
2.2-Dimethyl-3-methoxy-1-propyl-tosylat
25 2.2-Dimethyl-3-ethoxy-1-propyl-tosylat
2-Methyl-2-methoxy-1-propyl-tosylat
2.2-Dimethyl-3-fluor-1-propyl-tosylat
2.2-Dimethyl-3-Chlor-1-propyl-tosylat
2.2-Di-(Chlormethyl)-1-propyl-tosylat
30 2.2-Di-(Chlormethyl)-3-chlor-1-propyl-tosylat
2.2-Dimethyl-4-nitrilo-1-butyl-tosylat
3,3-Dimethyl-2-hydroxy-1-butyl-tosylat
Solketal-tosylat

35

- 2-Ethoxycarbonyl-2-methyl-1-propyl-tosylat
5 Hydroxypivalaldehyd-tosylat
1-Chlorpinakolin
Prenylbromid
Methallylchlorid
2-Fluormethyl-allylchlorid
10 Trifluorethyl-phenylsulfonat
3-Methyl-3-tosyloxymethyl-oxetan
3-Ethyl-3-mesyloxyethyl-oxetan
3-Isopropyl-3-tosyloxymethyl-oxetan
2-Methyl-2-tosyloxymethyl-pyran
15 Dimethyl-tert.-butyl-silylchlorid
Dimethyl-2-(3-Methyl-butyl)-silylchlorid
Chlormethyl-trimethylsilan
3,3-Dimethyl-1-butyl-mesylat.
- 20 Die Verbindungen der Formel (V) sind teilweise bekannt
und lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren in
einfacher Weise herstellen (vgl. z.B. Helv. Chim. Acta
63, 1412 (1980)).
- 25 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) als Aus-
gangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die
Formel (VI) definiert. In der Formel (VI) haben R^1 , R^2 ,
 R^3 und A vorzugweise diejenigen Bedeutungen, die bereits
bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der
30 Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt
wurden.
- Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) weiterhin
als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch
35 die Formel (VII) definiert. In dieser Formel haben B,

5 Y, Z und n vorzugsweise die Bedeutung, die bei der Beschreibung der Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. Hal steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom.

10 Die Verbindungen der Formel (VI) und (VII) sind bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. Herstellungsbeispiele).

15 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkohole bzw. Ether, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonoethylether und ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, 20 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol und Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol und Tetralin, außerdem Ketone, wie Aceton und Methyl-isopropylketon, weiterhin cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat und Glykolmonomethyletheracetat und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid und Dimethylformamid.

30 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie 35

- 5 Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-hydroxide, wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid.
- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 50°C und 160°C .
- 15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (II) und (III) und auch gegebenenfalls die Base im allgemeinen in annähernd äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch
- 20 möglich die eine oder andere Reaktionskomponente in einem größeren Überschuß einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- 25 Als Verdünnungsmittel und Säurebindemittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel und Säurebindemittel verwendet werden, die auch bei dem Verfahren (A) in Betracht kommen.
- 30 Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+200^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0 und 160°C .
- 35

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 (B) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (IV) und (V)
und auch gegebenenfalls die Base im allgemeinen in ange-
näherd äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch
möglich die eine oder andere Reaktionskomponente in
einem größeren Überschuß einzusetzen.

10

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(C) werden als Verdünnungsmittel und Säurebindemittel
vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel und Basen ver-
wendet, die bei dem Verfahren (A) genannt wurden.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren (C) innerhalb eines größeren Bereichs
variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Tempe-
raturen zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 50
20 und 150°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
(C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (VI) und (VII)
und gegebenenfalls die Base in angenähert äquimolaren
25 Mengen umgesetzt. Es ist jedoch auch möglich, die eine
oder andere Reaktionskomponente in einem größeren Über-
schuß zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (A), (B) und (C) werden
30 im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist
jedoch auch möglich unter vermindertem oder erhöhtem
Druck zu arbeiten.

Die Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung erfolgen bei
35 den Verfahren (A), (B) und (C) nach üblichen Methoden
(vgl. Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten,
5 Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als
Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Un-
kraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu ver-
stehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht
sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder
10 selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von
der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den
15 folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Ga-
20 lium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Cheno-
podium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthi-
um, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia,
Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala,
Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura,
Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine,
25 Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea,
Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica,
Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa,
30 Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca,
Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus,
Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis,
Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum,
Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus,
35 Apera.

Le A 24 889-Ausland

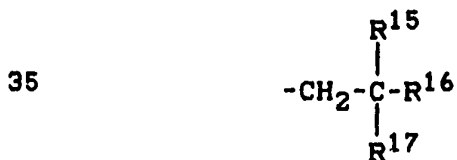
5 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum,
Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ana-
nas, Asparagus, Allium.

10 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist je-
doch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern
erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflan-
zen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Kon-
zentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie-
und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne
Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkraut-
bekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-,
Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-,
20 Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanla-
gen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen
Kulturen eingesetzt werden.

25 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der
Formel (I) mit besonders gutem Erfolg zur selektiven
Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter insbesondere
in monokotylen und dikotylen Kulturen wie beispielsweise
Weizen und Zuckerrüben im Nachauflaufverfahren einset-
zen.

30 Weiterhin läßt sich die Gruppe von Verbindungen der
Formel (I), in welcher R¹ und R³ für Methyl stehen, R²
für Wasserstoff und Z für



5 stehen, mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter in Rüben, insbesondere im Nachauflaufverfahren, einsetzen.

10 Bei der Anwendung im Nachauflaufverfahren können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe allein oder in Kombination mit emulgierbaren Ölen, oberflächenaktiven Substanzen und anderen Additiven ausgebracht werden.

15 Darüber hinaus greifen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den Metabolismus der Pflanzen ein und können deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.

20 Für die Wirkungsweise von Pflanzenwachstumsregulatoren gilt nach der bisherigen Erfahrung, daß ein Wirkstoff auch mehrere verschiedenartige Wirkungen auf Pflanzen ausüben kann. Die Wirkungen der Stoffe hängen im wesentlichen ab von dem Zeitpunkt der Anwendung bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze sowie von den auf die Pflanzen oder ihre Umgebung ausgebrachten Wirkstoffmengen und von der Art der Applikation. In jedem Fall
25 sollen Wachstumsregulatoren die Kulturpflanzen in bestimmter gewünschter Weise beeinflussen.

30 Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann der Blattbestand der Pflanzen so gesteuert werden, daß ein Entblättern der Pflanzen zu einem gewünschten Zeitpunkt erreicht wird. Eine derartige Entlaubung spielt bei der mechanischen Beerntung der Baumwolle eine große Rolle ist aber auch in anderen Kulturen wie z.B. im Weinbau zur Erleichterung der Ernte von Interesse. Eine
35

5 Entlaubung der Pflanzen kann auch vorgenommen werden,
um die Transpiration der Pflanzen vor dem Verpflanzen
herabzusetzen.

10 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpul-
ver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lös-
liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Kon-
zentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur und synthetische
Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-
stellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-
flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
20 Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel kön-
nen z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslö-
sungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel
25 kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol,
Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und
chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlor-
benzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, alipha-
tische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine,
30 z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle,
Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und
Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyliso-
butylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel,
wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
35

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
5 Z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen
10 in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als
15 Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate;
20 als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfatablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige,
25 körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

30 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan,
35 Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen
0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

10 Bei der Anwendung als Herbizide können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

15 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur
20 Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Als Mischpartner kommen auch in Frage:

25 Harnstoffe (z.B. Methabenzthiazuron, Chlortuluron, Isoproturon), Sulfonylharnstoffe (z.B. Chloraufuron), Triazine (z.B. Atrazin, Terbutryazin, Cyanazin), Triazinone (z.B. Ethiozin, Metribuzin), Triazindione (z.B. Amethydione), Diphenylether (z.B. Bifenox), Benzonitrile (z.B. Ioxymil, Bromoxymil), Phenoxyalkancarbonsäuren
30 (z.B. 2,4 D, 2,4 DP, MCPA, MCPP etc.), Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren (z.B. Haloxyfop, Diclofop, Fenoxaprop).

35

Le A 24 889-Ausland

5 (R)-2-[4-(3,5-Dichlor-pyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propion-
säure-(t:dimethylsilyl)-methylester, Imidazolinone (z.B.
Imazamethabenz), Bentazon, Pyridate, Phenmedipham,
Ethofumesate, Chloridazon und Triallate.

10 Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch
synergistische Wirkung.

15 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen,
wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden,
Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und
Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formu-
lierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen be-
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösun-
gen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und
Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht
in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen,
Streuen.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als
auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

30 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet
werden.

35 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren
Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art
des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die

5 Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro
Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg
pro ha.

10 Bei der Anwendung als Wachstumsregulatoren können die
erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den Formulierungen eben-
falls in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vor-
liegen, wie Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbi-
zide, sowie in Mischungen mit Düngemitteln und anderen
Wachstumsregulatoren.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulie-
rungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie
gebrauchsfertige Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emul-
sionen, Schäume, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lös-
liche Pulver, Stäubemittel und Granulate, angewendet wer-
20 den. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch
Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben,
Verschäumen, Bestreichen usw.. Es ist ferner möglich, die
Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubrin-
gen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff
25 selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saat-
gut der Pflanzen behandelt werden.

30 Bei der Anwendung als Wachstumsregulatoren können die
Aufwandmengen in einem größeren Bereich variiert werden.
Im allgemeinen verwendet man pro Hektar Bodenfläche 0,01
bis 50 kg, bevorzugt 0,05 bis 10 kg an Wirkstoff.

35

5 Für die Anwendungszeit gilt, daß die Anwendung der Wachstumsregulatoren in einem bevorzugten Zeitraum vorgenommen wird, dessen genaue Abgrenzung sich nach den klimatischen und vegetativen Gegebenheiten richtet.

10 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

15

20

25

30

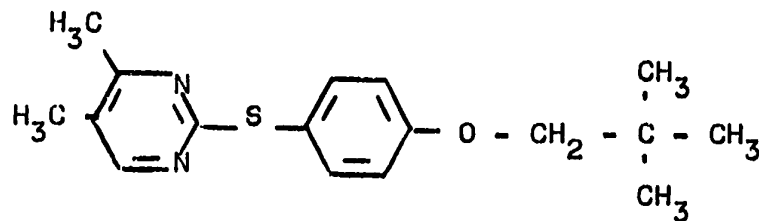
35

Le A 24 889-Ausland

Ausführungsbeispiele

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

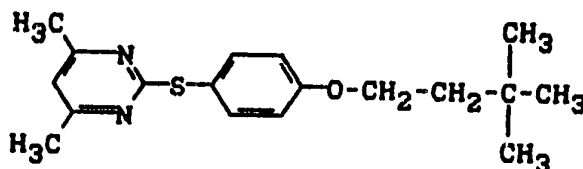


Verfahren (A)

3,43 g (17,5 mmol) 4-Neopentyloxy-thiophenol werden in 20 ml N-Methylpyrrolidon unter Stickstoff mit 1,12 g (20 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid versetzt, 15 Minuten verrührt und nach Zugabe von 2,5 g (17,5 mmol) 4,5-Dimethyl-2-chlorpyrimidin unter Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie (DC) auf 110 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in 100 ml Wasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgeseugt und mit Cyclohexan/Essigester 3:1 an Kieselgel chromatographiert. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhält man 2,85 g (53,9 % der Theorie) 4-(4,5-Dimethyl-2-pyrimidylthio)phenylneopentylether vom Schmelzpunkt 69 °C.

Beispiel 2

5



10

Verfahren (B)

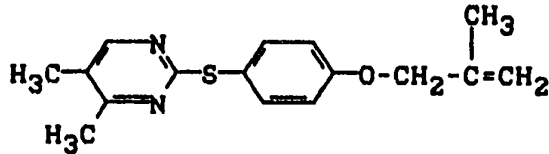
4,64 g (20 mmol) 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol
werden in 20 ml N-Methyl-pyrrolidon unter Stickstoff-
atmosphäre mit 2,73 g (24 mmol) Kalium-tert.-butylat
versetzt, 5 Minuten verrührt und nach Zugabe von 3,96 g
(22 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butyl-mesylat 6 Stunden auf
150°C erhitzt. Die Lösung wird in 100 ml 1N Natrium-
hydroxid-Lösung eingerührt, 3 x mit Toluol extrahiert
und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase
wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit
Cyclohexan/Essigester 3:1 an Kieselgel
chromatographiert. Nach Kristallisation aus n-Hexan bei
-20°C erhält man 2,64 g (41,7 % der Theorie) 4-(4,6-
Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenyl-3,3-dimethyl-1-
butylether vom Schmelzpunkt 57°C.

30

35

Beispiel 3

5



10

Verfahren (B)

4,64 g (20 mmol) 4-(4,5-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol
 werden in 30 ml absolutem Acetonitril mit 1,24 g
 15 (24 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid, 15 Minuten ver-
 rührt und nach Zugabe von 2,44 ml (25 mmol) Methallyl-
 chlorid unter DC-Kontrolle auf 60° C erhitzt. Die Lösung
 wird in 150 ml 1N Natriumhydroxid-Lösung eingerührt,
 3 x mit Methylenchlorid extrahiert und mit Magnesium-
 20 sulfat getrocknet. Die organische Phase wird im Vakuum
 eingedampft. Man erhält 4,8 g (89,5 % der Theorie) 4-
 (4,5-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenyl-methallylether als
 blaßgelbes Öl.

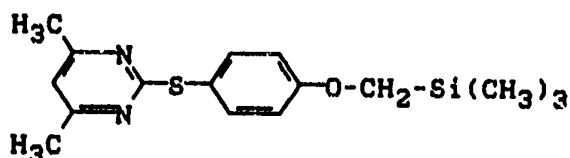
25

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.9 (d, 3H, C=C),
 2.15 (s; 3H, Pyrimidin 5-CH₃), 2.38, (s, 6H, Pyrimi-
 25 din 4-CH₃) / 4.47 (s, 2H, O-CH₂) /
 30 5.05 ("dm", 2H, CH₂-C=CH₂) /
 6.95, 7.55 (AA'BB'm, 4-H, Phenyl-H), 8.14 (s, 1H, Pyri-
 midin 6-H)

35

Beispiel 4

5



10

Verfahren (B)

Zu 4,64 g (20 mmol) 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-
phenol in 30 ml absolutem Acetonitril gibt man 1,23 g
15 (22 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid und verrührt die
Lösung 10 Minuten lang. Nach Zugabe von 2,8 ml (20 mmol)
Chlormethyl-trimethylsilan erhitzt man unter DC-Kon-
trolle auf 60° C. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum
eingedampft. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essig-
20 ester 2:1 chromatographiert und das verbleibende Produkt
aus n-Hexan kristallisiert. Man erhält 2,17 g (27,8 %
der Theorie) 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenyl-
methyl-trimethylsilylether vom Schmelzpunkt 75° C.

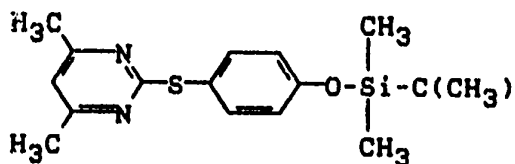
25

30

35

Beispiel 5

5



10

Verfahren (B)

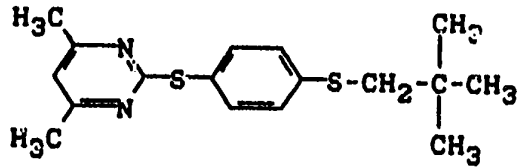
3,31 g (22 mmol) Dimethyl-tert.-butyl-silylchlorid
werden in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit
15 3,66 ml (24 mmol) Diazabicycloundecen (DBU) versetzt.
Dazu gibt man eine Suspension von 4,64 g (20 mmol)
4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-phenol in 50 ml abso-
ludem Methylenchlorid. Nach 1 Stunde wird die Lösung in
eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen, die
20 Methylenchlorid-Phase abgetrennt und mit 1N Natrium-
hydroxid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit
Natriumsulfat wird die Lösung im Vakuum eingedampft, und
der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält
4,49 g (65 % der Theorie) 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidyl-
25 thio)-phenyl-dimethyl-tert.-butyl-silylether vom
Schmelzpunkt 61°C.

30

35

Beispiel 6

5



10

Verfahren (A)

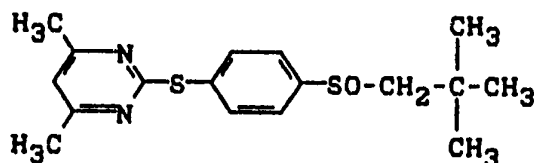
4,03 g (19 mmol) 4-(Neopentylthio)-thiophenol werden in
20 ml N-Methylpyrrolidon unter Stickstoff vorgelegt, mit
1,35 g (24 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid versetzt,
15 Minuten verrührt und nach Zugabe von 2,7 g (19 mmol)
4,6-Dimethyl-2-chlor-pyrimidin unter DC-Kontrolle auf
110°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Wasser
eingerührt und 5 x mit n-Hexan extrahiert. Die orga-
nische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und
im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in Cyclohexan-
Essigester 3:1 chromatographiert. Nach Kristallisation
aus n-Hexan erhält man 3,08 g (50,9 % der Theorie) 4-
(4,6-Dimethyl-2-pyrimidylthio)-neopentylthiophenylether
vom Schmelzpunkt 40°C.

30

35

Beispiel 7

5



10

Verfahren (A)

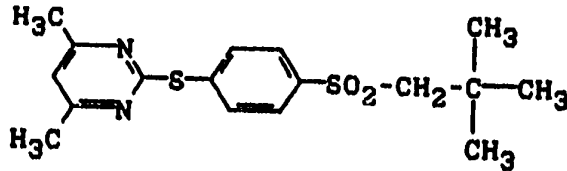
3,88 g (17 mmol) 4-(Neopentylsulfoxy)-thiophenol werden
 in 20 ml N-Methylpyrrolidon unter Stickstoff mit 1,12 g
 15 (20 mmol) gepulvertem Kaliumhydroxid versetzt, 15
 Minuten verrührt und nach Zugabe von 2,42 g (17 mmol)
 4,6-Dimethyl-2-chlor-pyrimidin unter DC-Kontrolle auf
 110°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 100 ml
 Wasser eingerührt und 3 x mit Toluol extrahiert. Die
 20 organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet
 und im Vakuum destilliert. Der Rückstand wird mit Cyclo-
 hexan/Essigester 2:1 an Kieselgel chromatographiert. Man
 erhält 2,75 g (48,4 % der Theorie) 4-(4,6-Dimethyl-2-
 pyrimidylthio)-neopentylsulfoxy-phenylether als hoch-
 25 viskoses Öl.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 2.36
 (s, 6H, Pyrimidin 4-CH₃ und 6-CH₃), 2.58 (AB, 1H,
 SO-CHH-C(CH₃)₃), 2.85 (AG, 1H, SO-CHH-C(CH₃)₃), 6.75 (s,
 30 1H, Pyrimidin 5-H), 7.63, 7.78 (AA',BB'm, 4H- Phenyl-
 H).

35

Beispiel 8

5



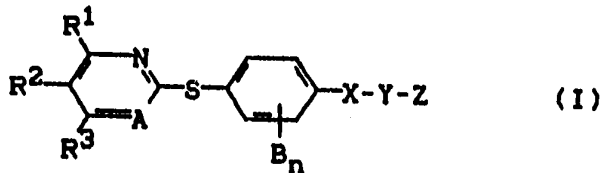
Verfahren (C)

15 5,36 g (30 mmol) 4,6-Dimethyl-2-mercapto-pyrimidin-
hydrochlorid werden in 20 ml N-Methylpyrrolidon unter
Stickstoff mit 3,7 g (66 mmol) gepulvertem Kalium-
hydroxid versetzt, 15 Minuten verrührt und nach Zugabe
von 7,4 g (30 mmol) 4-(Neopentylsulfonyl)-chlorbenzol
unter DC-Kontrolle auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen
wird die Reaktionsmischung in 150 ml Wasser eingerührt
20 und 3 x mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird
mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destil-
liert. Nach Chromatographie mit Cyclohexan/Essigester
2:1 und Kristallisation aus Toluol/n-Hexan erhält man
1,79 g (17 % der Theorie) 4-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidyl-
thio)-phenyl-neopentyl-sulfon vom Schmelzpunkt 98°C.

25

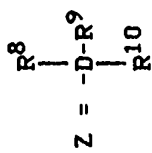
Nach den in den vorausgehenden Beispielen und in der Be-
schreibung angegebenen Methoden lassen sich die in den
folgenden Tabellen formelmäßig aufgeführten Verbindungen
der Formel (I) herstellen:

30



35

Tabelle 1



Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /°C
9	CH ₃	H	H	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58
10	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₃	01
11	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
12	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
13	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	
14	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ F	
15	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	45
16	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	
17	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃	37
18	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	48
19	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-OCH ₃	38
20	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₂	CH ₂ -O-CH ₂	
21	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	C ₂ H ₅	-CH ₂ -O-CH ₂	-CH ₂ -O-CH ₂	
22	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-	
23	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂	
24	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	F	F	F	42
25	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
26	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	01
27	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
28	CH ₃	H	CH ₃	CH	3-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
29	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
30	CH ₃	H	CH ₃	CH	3-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	52
31	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61

-64-

264 840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
32	CH ₃	H	CH ₃	CH	3-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	01
33	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	S	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	01
34	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	SO	CH ₂	O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	01
35	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	SO ₂	CH ₂	?	CH ₃	CH ₃	CH ₃	52
36	CH ₃	H	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	55
37	CH ₃	H	H	N	-	0	S	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93
38	CH ₃	H	H	N	-	0	SO ₂	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	54
39	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	58
40	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₃	58
41	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	46
42	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	33
43	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58
44	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	63
45	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ F	88
46	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	82
47	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	73
48	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	32
48a	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	01
49	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-CH ₃	54
50	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	66
51	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	72
52	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	i-C ₃ H ₇	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	98
53	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -O-	77
54	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	CH ₃	53
55	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CO-CH ₃	106
56	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	C(CH ₃) ₃	OH	66
57	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	F	F	F	57

Table 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
58	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃	71
59	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70
60	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	C(CH ₃) ₂	C	H	F	H	63
61	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	Si(CH ₃) ₂	C	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	61
62	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	Si(CH ₃) ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61
63	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	126
64	CH ₃	CH ₃	H	N	3-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61
65	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	73
66	CH ₃	CH ₃	H	N	3-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	92
67	CH ₃	CH ₃	H	N	2-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	53
68	CH ₃	CH ₃	H	N	3-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	100
69	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	S	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	63
70	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	SO	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	55
71a	C ₂ H ₅	CH ₃	H	N	-	0	SO ₂	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	101
72	C ₂ H ₅	CH ₃	H	N	-	0	SO ₂	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65
73	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	80
74	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50
75	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	3-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	61
76	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
77	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	3-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
78	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	2-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
79	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	3-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

1661

264840

Table 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
80	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	55
81	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	-	0	S	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60
82	CH ₃	C ₂ H ₅	H	N	-	0	SO ₂	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	62
83	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₂ -S-CH ₃	Ö1
84	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ö1
85	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	62
86	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	28
87	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	39
88	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	39
89	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ F	39
90	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	76
91	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	76
92	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	98
93	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	63
94	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-C ₂ H ₅	43
95	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-i-C ₃ H ₇	
96	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-i-C ₄ H ₉	
97	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-CH ₃	38
98	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-C ₂ H ₅	63
99	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	72
								CH ₂	C	C ₂ H ₅	-CH ₂ -O-CH ₂ -		64

Table 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
100	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -O-CH ₂ -	-CH ₂ -O-CH ₂ -	84
101	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-	01
102	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂	80
103	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	167
104	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	31
105	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	101
106	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	COCH ₃	COCH ₃	94
107	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	F	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	52
108	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	F	F	46
109	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	C(CH ₃) ₂	C	H	CH ₃	CH ₃	68
110	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	C(CH ₃) ₂	C	H	CH ₃	H	01
111	CH ₃	H	CH ₃	N	-	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	01
112	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₂	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	43
113	CH ₃	H	CH ₃	N	3-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65
114	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60
115	CH ₃	H	CH ₃	N	3-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	69
116	CH ₃	H	CH ₃	N	2-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74
117	CH ₃	H	CH ₃	N	3-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50
118	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	S	CH ₂	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃	103
119	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₃	
120	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
121	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
122	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
123	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ F	
124	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	74
125	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	
126	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	
127	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-CH ₃	53
128	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-C ₂ H ₅	58
129	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -O-iC ₃ H ₇	
130	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	82
131	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	102
132	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	C ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ -O-CH ₂ -	84
133	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -O-	
134	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	-O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	
135	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	F	F	F	74
136	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	Si	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
137	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
138	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
139	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	3-CH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
140	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
141	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	3-Cl	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93
142	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	96
143	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	3-OCH ₃	1	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
144	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	S	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
				N	-	0	SO	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

169

264840

Table 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt / °C
159	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H	-C(CH ₃) ₃	62
160	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Öl
161	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
162	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Racemat Öl
163	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₃ H ₇	S-Enantiomer Öl
164	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	Öl
165	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂ OCH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Öl
166	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	56
167	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₂ H ₅	48
168	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Racemat 51
169	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	C ₃ H ₇	40
170	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Öl
171	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	26
172	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	OCCH ₃	64
173	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	31
174	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	56
175	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	44
176	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	OC ₃ H ₇ -n	Öl
177	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ -C ₃ H ₇ -i	Öl



! NO !

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt / °C
178	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-CH ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃ OCH ₃	Öl
179	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₂ -CH=CH-CH ₂ -	97
180	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-(CH ₂) ₃ -	-O-(CH ₂) ₃ -	66
181	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-(CH ₂) ₃ -	-O-(CH ₂) ₃ -	81
182	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-(CH ₂) ₄ -	-O-(CH ₂) ₄ -	103
183	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-O-CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	Öl
184	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH ₂ -CH-CH ₃ -	-O-CH ₂ -CH-CH ₃ -	59
185	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH=CH-(CH ₂) ₂ -	-O-CH=CH-(CH ₂) ₂ -	39
186	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH-(CH ₂) ₃ -	-O-CH-(CH ₂) ₃ -	50
187	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-C-O-CH ₂ -	-O-C-O-CH ₂ -	Öl
188	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	101
189	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	C ₂ H ₅	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -	112
190	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CHCH ₃	C	C ₂ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	45
191	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CHCH ₃	C	H	CH ₃	CH ₃	Öl
192	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CHC ₂ H ₅	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60
193	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CHCH ₂ OCH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	38
194	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Öl
194a	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	-O-CH ₃	40

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /°C
195	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	-CH-CH ₃ OCH ₃	37
196	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Öl
197	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		Öl
198	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		67
199	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CF ₃	Öl
200	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Öl
201	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Öl
202	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	OCH ₃	58
203	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	61
204	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-C ₃ H ₇ -i	

- 72 -

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt / °C
205	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-C ₃ H ₇	Öl
206	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-CH ₂ CH ₂ -C ₃ H ₇ -i	Öl
207	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	CH ₃	O-CH ₂ CH ₂ CH-CH ₃ OCH ₃	Öl
208	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		-(CH ₂) ₅ -	84
209	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		-(CH ₂) ₂ -CH=CH-CH ₂	73
210	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		-O-(CH ₂) ₃ -	75
211	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		-O-(CH ₂) ₄ -	43
212	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		-O-CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	120
213	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃		-O-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Öl
214	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃		-O-CH=CH-(CH ₂) ₂ -	37
215	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃		-O-CH(OCH ₃)-(CH ₂) ₃ -	61
216	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Öl

123.

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
217	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -		83
218	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	C ₂ H ₅	-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₂ -O-CH ₂ -		74
219	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	-O-CH ₂ -		78
220	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-		93
221	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -O-		66
222	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -O-		73
223	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	52
224	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	H	CH ₃	CH ₃	01
225	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-		01
226	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-		01
227	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	CH ₃	-O-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-O-		77
228	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHC ₂ H ₅	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	39
229	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₂ -OCH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	01

- 74 -

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)



Exp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt/°C
230	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	69
231	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Ö1
232	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	CH ₃	-O-(CH ₂) ₄ -		50
233	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	52
234	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CHC ₂ H ₅	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	80
235	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₂ -CH-CH ₃	C	CH ₃	CH ₃	CH ₃	52
236	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H	-CH-CH ₃ OCH ₃	
237	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
238	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H		

Tabelle 1 (Fortsetzung)



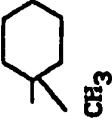






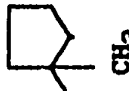
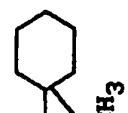


Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁶	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /°C
239	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
240	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
241	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
242	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
243	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	δ1
244	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
245	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
246	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /° C
247	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-CH ₃	1	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
248	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
249	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	61
250	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
251	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H		
252	CH ₃	H	CH ₃	CH	2-Cl	1	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
253	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	CH ₃	CH ₂ -S-CH ₃	61
254	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H	CH-CH ₃ OCH ₃	
255	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		65
256	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		61
257	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		

264840




Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /° C
258	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
259	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
260	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
261	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	δ1
262	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
263	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
264	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
265	CH ₃	CH ₃	H	N	2-CH ₃	1	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	

1 481

264840

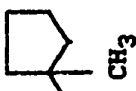
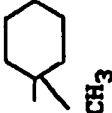


Table 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ^c	R ¹⁰	Schmelzpunkt /°C
266	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
267	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	Ø1
268	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
269	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
270	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
271	CH ₃	CH ₃	H	N	2-Cl	1	O	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
272	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	O	CH ₂	C	H	H	CH ₂ C(OCH ₃) ₂ CH ₃	67
273	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	O	CH ₂	C	H	H	C(OCH ₃) ₂ CH ₃	
274	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	O	CH ₂	C	H	H	-CHO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O- CH ₃	
275	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	O	CH ₂	C	H	H		

79

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt / °C
276	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
277	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	C	H	H		
278	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	80
279	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	81
280	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
281	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
282	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
283	CH ₃	H	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
284	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	

264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)





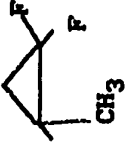



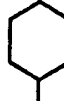


Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /°C
285	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	65
286	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
287	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
288	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
289	CH ₃	H	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	-87-
290	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	51
291	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	O	CH ₂	C	H	H		
292	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	O	CH ₂	C	H	H		
293	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	O	CH ₂	C	H	H		264 840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt /° C
294	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	0	CH ₂	C	H	H		
295	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	H	0	0	CH ₂	C	H	H		
296	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
297	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	Öl
298	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
299	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
300	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CH ₂	C	H	H		
301	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-CH ₃	1	0	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	
302	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	0	CH ₂	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	

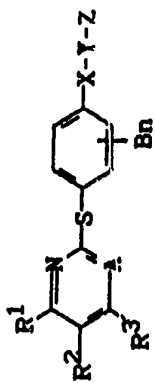
264840

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	D	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Schmelzpunkt / °C
302	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₃	01
304	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	
305	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
306	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CH ₂	C	H	H		
307	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	2-Cl	1	O	CHCH ₃	C	H	H	CH(CH ₃) ₂	1 33 1

264 840

Tabelle la



Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	Z	Schmelzpunkt /°C
312	CH ₃	CH ₃	H	X	-	0	0	CH ₂		67
313	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂		48
314	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂		103
315	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂		67

Tabelle 1a (Fortsetzung)

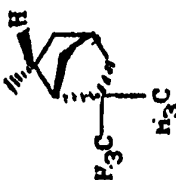
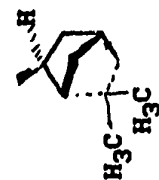
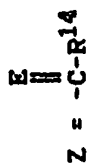
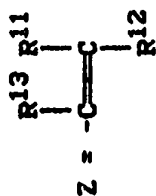
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	Z	Schmelzpunkt /°C
316	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	 cis	98
317	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	 trans	57

Tabelle 2



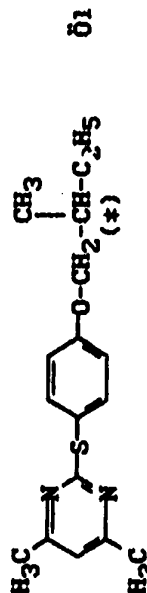
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	E	R ¹⁴	Schmelzpunkt °C
145	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	0	-C(CH ₃) ₃	64
146	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	0	-C(CH ₃) ₃	64
147	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	0	-C(CH ₃) ₃	67
308	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	0	CH ₃	72
309	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CHCH ₃	0	CH ₃	78
310	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	C(CH ₃) ₂	0	CH ₃	96
311	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	C(CH ₃) ₃	0	C ₂ H ₅	42

Tabelle 3



Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	A	B	n	X	Y	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	Schmelzpunkt / °C
148	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₃	
149	CH ₃	H	CH ₃	CH	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₂ F	
150	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	56
151	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	H	CH ₂ -O-CH ₂ -i-C ₃ H ₇	CH ₂ F	δ1
152	CH ₃	CH ₃	H	N	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₂ F	δ1
153	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	H	CH ₂ -O-CH ₂ -i-C ₃ H ₇	CH ₂ F	δ1
154	CH ₃	H	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₂ F	δ1
156	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₃	
157	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	-	0	0	CH ₂	H	H	CH ₂ F	

Bsp. 158



S-Enantiomer

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0.95 (t, 3H, CH₂CH₃)/1.02 (d, 3H, CH-CH₃)/ 1.3, 1.57 (2 ABm, 2H, CH₂CH₃)/1.89 (m, 1H, CH-CH₃)/2.34 (s, 6H, Pyrimidin, 4-CH₃ und 6-CH₃)/3.81 (ABq, 2H, O-CH₂)/6.67

(S, 1H, Pyrimidin 5-H)/6.92, 7.51 (AA', BB', m, 4H, Ar-H)

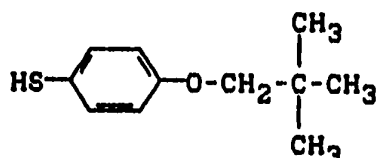
264 840

- 87 -

5 Ausgangsprodukte

Beispiel II-1

10



Verfahren (D)

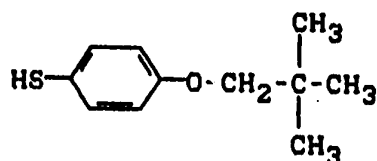
15

71,4 g (0,4 Mol) p-Neopentyloxy-anilin werden in 150 ml
halbkonzentrierter Salzsäure suspendiert und
bei 0° C werden 27,6 g (0,4 Mol) Natriumnitrit in 170 ml
Wasser zutropft. Die Diazoniumsalzlösung wird zu einer
20 auf 70° C erwärmten Mischung aus 64 g (0,4 Mol) Kalium-
xanthogenat und 53 g (0,5 Mol) Natriumcarbonat in 450 ml
Wasser getropft und anschließend 1 Stunde bei 70° C nach-
gerührt. Das entstandene Öl wird in Ether aufgenommen
und eingengt. Der Rückstand wird mit 56 g (1 Mol) Kali-
25 umhydroxid in 400 ml 80 %igem Ethanol aufgenommen und 2
Stunden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß er-
hitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird
der Rückstand unter Eiskühlung mit 600 ml Wasser ver-
setzt und anschließend wird die Reaktionsmischung fil-
30 triert. Das Filtrat wird mit 125 ml 20 %iger Schwefel-
säure auf pH 2 gebracht. Das entstandene Öl wird in
Ether aufgenommen, getrocknet, eingengt und im Hoch-

35

5 vakuum destilliert. Man erhält 39,2 g (50 % der Theorie)
4-neopentyloxy-thiophenol vom Siedepunkt 73-75°C/
0,2 mbar mit einem gaschromatographisch bestimmten Ge-
halt von 97 %.

10 Beispiel II-1



15 Verfahren (E)

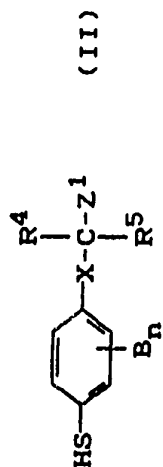
60 g (0,9 g-atom) Zinkstaub werden in 70 ml Ethanol zum
Sieden erhitzt und 5 g (0,02 mol) p-Neopentyloxy-benzol-
sulfochlorid sowie 1 ml konzentrierte Salzsäure zum
20 Starten der Reaktion zugefügt. Dann wird die Reaktions-
mischung durch weiteres Eintragen von 55,4 g (0,21 mol)
p-Neopentyloxybenzolsulfochlorid am Sieden gehalten und
noch 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von
105 ml konzentrierter Salzsäure wird erneut 3 Stunden
25 unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit
200 ml Petrolether verrührt, die organische Phase
abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und
destilliert. Man erhält 23,9 g (53 % der Theorie) 4-
Neopentyloxy-thiophenol mit einem Siedepunkt von
30 57°C/0,07 mbar.

Analog Beispiel (II-1) und den allgemeinen Angaben zur
Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der
Formel (II):

35

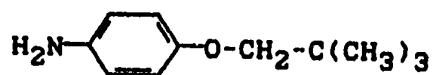
Le A 24 889-Ausland

Tabelle 4



Bsp.	B	n	x	R ⁴	R ⁵	Z ¹	Siedepunkt / Druck
II-2	-	0	0	H	CH ₃	-C(CH ₃) ₃	80° C / 0,2 mbar
II-3	3-CH ₃	1	0	H	H	-C(CH ₃) ₃	78° C / 0,2 mbar
II-4	3-CH ₃	1	0	H	H	-C(CH ₃) ₃	93-95° C / 0,13 mbar
II-5	3-Cl	1	0	H	H	-C(CH ₃) ₃	97° C / 0,2 mbar
II-6	2-Cl	1	0	H	H	-C(CH ₃) ₃	98-102° C / 0,05 mbar
II-7	-	0	S	H	H	-C(CH ₃) ₃	86° C / 0,07 mbar

5 Beispiel VIII-1



10

276 g (1,32 mol) 4-Neopentyloxy-nitrobenzol werden in 1900 ml Methanol vorgelegt und mit 30 g Raney-Nickel bei 70°C und 80 bar hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wird die Reaktionsmischung filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 202 g (85 % der Theorie) 4-Neopentyloxy-anilin mit einem Siedepunkt von 78°C/0,07 mbar und einem Schmelzpunkt von 36-39°C.

15
20 Analog Beispiel VIII-1 lassen sich die folgenden Verbindungen erhalten:

25

30

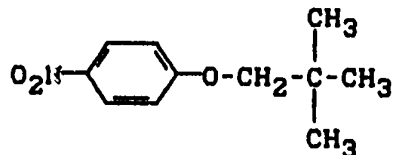
35

Beispiel	Struktur	Siedepunkt/Druck
5		
VIII-2		98-100° C/0,06 mbar
10 VIII-3		88-93° C/0,07 mbar
VIII-4		107-110° C/0,07 mbar
15 VIII-5		88-92° C/0,05 mbar
20 VIII-6		85-87° C/0,07 mbar
VIII-7		88-92° C/0,05 mbar
25		
30		
35		

Le A 24 889-Ausland

Beispiel X-1

5



10

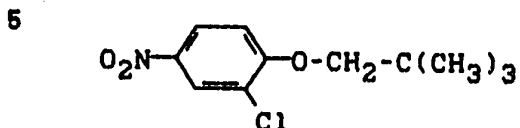
Zu einer Lösung von 92,4 g (1,05 Mol) Neopentanol und
156,5 g (1 Mol) 4-Chlor-nitrobenzol in 800 ml Dimethyl-
15 sulfoxid werden bei Raumtemperatur 64,5 g (1,15 Mol)
gepulvertes Kaliumhydroxid eingetragen. Anschließend
wird die Reaktionsmischung 3 Stunden bei 80°C nach-
geführt. Dann wird sie auf 3l Eiswasser gegossen. Das
Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert. Die
20 organische Phase wird 2 x mit Wasser gewaschen, mit
Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach
Destillation im Vakuum erhält man 127,3 g (59 % der
Theorie) 4-Neopentyloxy-nitrobenzol mit einem Siedepunkt
von 102-110°C/0,05 mbar und einem Schmelzpunkt von 38-
25 40°C.

Analog Beispiel X-1 erhält man die folgenden Verbin-
dungen:

30

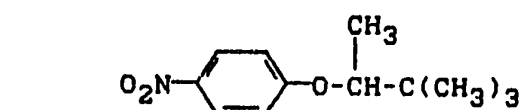
35

Beispiel X-2



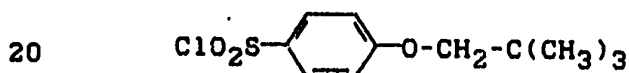
Schmelzpunkt: 73-75° C

10 Beispiel X-3



15 Siedepunkt 110° C/0,26 mbar

Beispiel IX-1



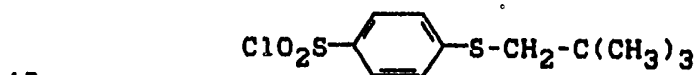
98,6 g (0,6 mol) Neopentylloxbenzol werden in 200 ml Chloroform gelöst und bei 0-5° C 167,8 g (1,44 mol) Chlorsulfonsäure zugetropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung rührt man bei Raumtemperatur, bis diese vollständig beendet ist. Dann gießt man die Reaktionsmischung auf 500 g Eis, trennt die Chloroformphase ab, wäscht diese mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und engt ein. Es verbleiben 87 g einer violetten Masse, die durch Aufnehmen in 600 ml Petrolether bei 50° C und filtrieren über eine 6 cm Kieselgelsäule gereinigt wird.

35

Das Filtrat engt man auf ca. 200 ml ein und kühlt auf
5 -20° C ab. Durch Absaugen der Kristalle erhält man 68,3 g
(43 % der Theorie) 4-Neopentylox-benzolsulfochlorid vom
Schmelzpunkt 80-82° C.

10 Analog Beispiel IX-1 erhält man:

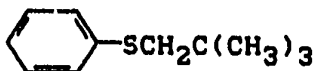
Beispiel IX-2



Schmelzpunkt: 88-91° C.

Ausgangsprodukt zu Beispiel IX-2:

20



25

Neopentyl-phenyl-thioether wird in Analogie zur Her-
stellung des Ausgangsproduktes zu Beispiel VII-1 aus
Thiophenol erhalten. Ausbeute 85 %, Siedepunkt 92-96° C/
6 mbar.

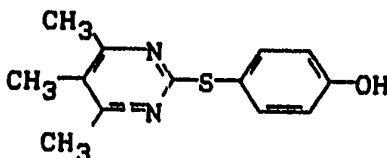
30

35

Le A 24 889-Ausland

Beispiel IV-1

5



10

42,2 g (0,64 mol) ca. 85 %iges gepulvertes Kaliumhydroxid werden in 384 ml N-Methylpyrrolidin-2-on vorgelegt und unter Stickstoff bei 60°C 80,6 g (0,64 mol) 4-Mercaptophenol zugetropft. Dann werden bei 100°C 100 g (0,64 mol) 2-Chlor-4,5,6-trimethylpyrimidin in 128 ml N-methyl-pyrrolidin-2-on zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei 100°C nachgerührt, bis dünn-schichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz festzustellen ist. Bei 10 mbar werden etwa 2/3 des Lösungsmittels abdestilliert und der Rückstand in 2l Eiswasser eingerührt. Das Produkt wird abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bei 50°C/10 mbar getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 128 g (81 % der Theorie) 2-(p-Hydroxyphenylthio)-4,5,6-trimethylpyrimidin mit einem Schmelzpunkt von 182-186°C.

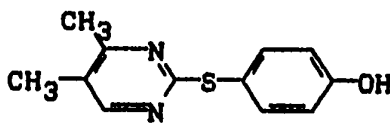
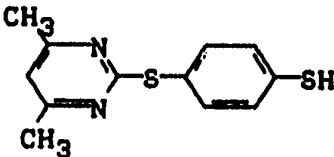
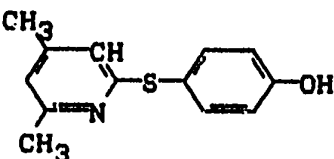
15

20

25

30 Analog zu Beispiel IV-1 erhält man die folgenden Verbindungen:

35

Beispiel	Struktur	Schmelzpunkt
5		
IV-2		169-171° C
10		
IV-3		93-95° C
15		
IV-4*		202-205° C

*) Reaktionstemperatur 150° C

20

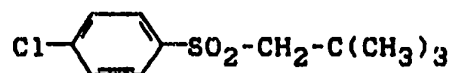
25

30

35

Beispiel VII-1

5



10

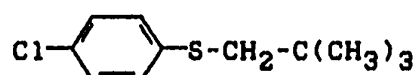
42,9 g (0,2 Mol) p-Neopentylthio-chlorbenzol werden in 100 ml Aceton gelöst, mit 2 g Tetrabutylammoniumchlorid versetzt und 100 mg $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ in 200 ml Wasser zugefügt. Nach Zugabe von 50 ml (0,44 Mol) ca. 30 %ige H_2O_2 -Lösung wird die Reaktionsmischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Aceton abdestilliert und der Rückstand abgesaugt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester 1:1 chromatographiert. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhält man 25,2 g (51 % der Theorie) p-Neopentylsulfonyl-chlorbenzol vom Schmelzpunkt 67°C .

15

20

Ausgangsprodukt für Beispiel VII-1

25



30

20,1 g (0,31 mol) ca. 85 %iges gepulvertes Kaliumhydroxid werden in 200 ml Glykolmonomethylether vorgelegt und eine Lösung von 43,3 g (0,3 mol) p-Chlorthiophenol

35

5 in 100 ml Glykolmonomethylether wird unter Stickstoff
zugetropft. Es wird 10 Minuten bei Raumtemperatur
nachgerührt, dann werden 72,4 g (0,3 mol) p-Toluol-
sulfonsäureneopentylester als Schmelze zugetropft. Die
Reaktionsmischung wird langsam auf Siedetemperatur
erhitzt und weitere 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt.
10 Dann wird auf 2l Eiswasser gegossen, das Produkt in
Petrolether aufgenommen, die organische Phase mit
Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und im Vakuum
destilliert. Man erhält 52,3 g (81 % der Theorie) 4-
15 Chlorphenyl-neopentylthioether mit einem Siedepunkt von
62-63°C / 0,03 mbar.

20

25

30

35

Anwendungsbeispiele

5

Beispiel A

Post-emergence-Test

10 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der ange-
gebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge
Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf
die gewünschte Konzentration.

20 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen,
welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils
gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausge-
bracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird
so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils ge-
wünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei
25 Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert
in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbe-
handelten Kontrolle.

Es bedeuten:

30 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

35

Le A 24 889-Ausland

5 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen
gemäß der Herstellungsbeispiele 1, 4, 6, 11, 39, 45, 48,
57, 58, 69, 71, 73, 85, 89, 93, 96, 99, 107, 109, 120
und 143 eine sehr gute herbizide Wirkung gegen mono- und
dikotyle Unkräuter bei sehr guter Nutzpflanzenver-
träglichkeit, insbesondere für Weizen.

10

Weiterhin zeigt in diesem Test beispielsweise die Ver-
bindung gemäß Herstellungsbeispiel (2) insbesondere in
Zuckerrüben eine selektive Wirkung gegen Unkräuter wie
beispielsweise Amaranthus, Galinsoga oder Polygonum.

15

20

25

30

35

5 Beispiel B

Entlaubung und Austrocknung der Blätter bei Baumwolle

Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Polyoxyethylen-Sorbitan-
Monolaurat

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebe-
15 nen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und füllt mit
Wasser auf die gewünschte Konzentration auf.

Baumwollpflanzen werden im Gewächshaus bis zur vollen
Entfaltung des 5. Folgeblattes angezogen. In diesem
20 Stadium werden die Pflanzen tropfnaß mit den Wirkstoff-
zubereitungen besprüht. Nach 1 Woche werden der Blatt-
fall und das Austrocknen der Blätter im Vergleich zu
den Kontrollpflanzen bonitiert. Es bedeuten:

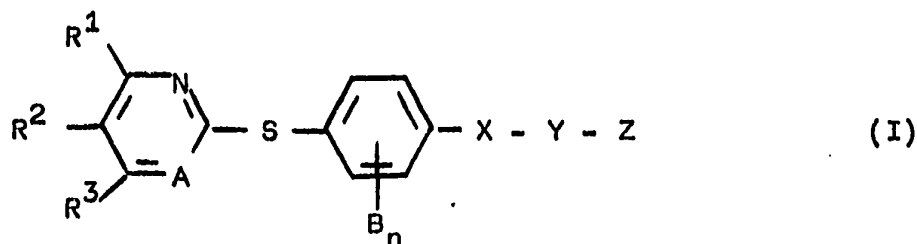
- 25 0 kein Austrocknen der Blätter, kein Blattfall
+ leichtes Austrocknen der Blätter, geringer
Blattfall
++ starkes Austrocknen der Blätter, starker
Blattfall
30 +++ sehr starkes Austrocknen der Blätter, sehr star-
ker Blattfall

Eine deutliche Wirksamkeit im Vergleich zur unbehan-
delten Kontrolle zeigen in diesem Test beispielsweise
35 die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 4, 6
und 89.

Le A 24 889-Ausland

Patentansprüche

1. Herbizide und pflanzenwucheregulierende Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen Gehalt an einem 2-Pyridylthio-arylether der Formel I



in welcher

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl oder Halogenalkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,

Y für eine $\begin{array}{c} \cdot \\ \text{C} \\ \cdot \\ \text{R}^4 \end{array}$ -Gruppe oder eine $\begin{array}{c} \cdot \\ \text{Si} \\ \cdot \\ \text{R}^6 \end{array}$ -Gruppe

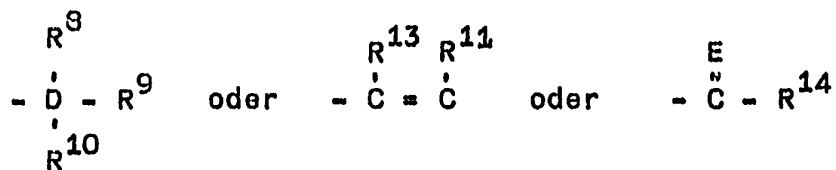
steht

wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl oder Halogenalkyl steht,

R⁶ und R⁷ jeweils für Alkyl stehen,

Z für einen Rest



steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen;

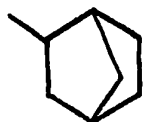
R⁹ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthio oder Halogenalkyl steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylthioalkyl, Nitriloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Formyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, durch Amino oder Alkylamino substituiertes Alkyl, gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes Cycloalkyl, offenkettiges oder cyclisches Acetal oder offenkettiges

oder cyclisches Thioacetal steht oder

R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3-8 gliedrigen Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder Stickstoff als Ringglieder und welcher eine Oxo-Gruppe enthalten kann und der durch Halogen, Alkyl, Alkoxy und/oder Alkoxyalkyl substituiert sein kann und welcher eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten kann oder

R^8 , R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten Rest der Struktur



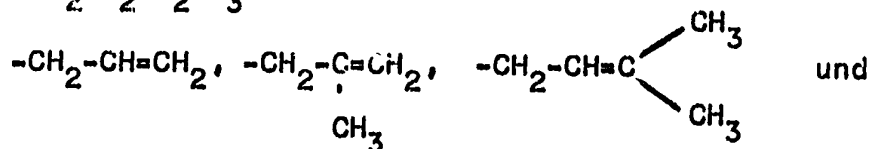
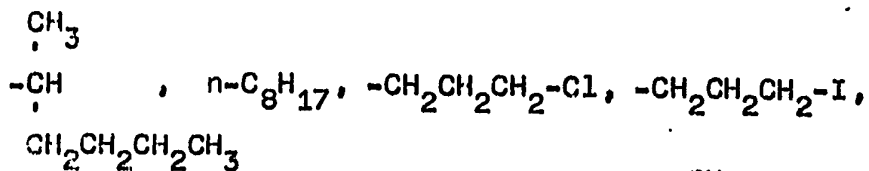
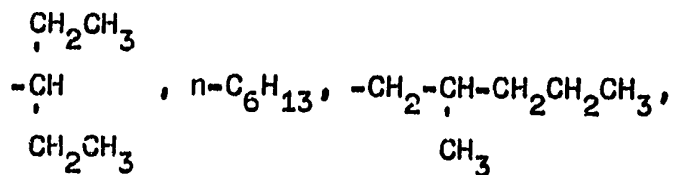
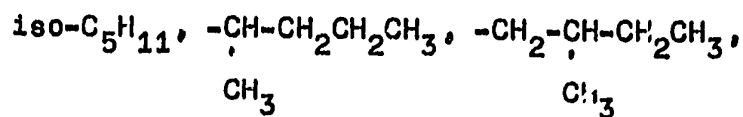
stehen,

E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl stehen,

mit der Maßgabe, daß, wenn R^1 und R^3 für Methyl, R^2 für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff und n für O stehen, Y und Z zusammen nicht für die Reste:

$-C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $iso-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $iso-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$,



$\text{-(CH}_2)_4\text{-CH=CH}_2$ stehen, neben Streck- und/oder oberflächenaktiven Mitteln aufweisen.

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthalten sind, in welcher

R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl stehen,

A für eine -CH- Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl oder Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,

n für eine Zahl 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,

Y für eine $\begin{matrix} R^5 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{matrix}$ -Gruppe oder eine $\begin{matrix} R^7 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ -Gruppe

steht, wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder Halogen-C₁-C₄-alkyl stehen und

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils für Methyl oder Ethyl stehen,

Z für einen Rest

$\begin{matrix} R^8 \\ | \\ -D-R^9 \\ | \\ R^{10} \end{matrix}$, $\begin{matrix} R^{13} \\ | \\ -C- \\ | \\ R^{12} \end{matrix}$ = $\begin{matrix} R^{11} \\ | \\ C- \\ | \\ R^{12} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} E \\ || \\ -C- \\ | \\ R^{14} \end{matrix}$ steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen-C₁-C₆-alkyl stehen,

R⁹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio oder Halogen-C₁-C₆-alkyl steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Nitrilo-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Formyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkinyl, Amino, C₁-C₄-Alkenylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, durch Amino oder C₁-C₄-Alkylamino substituiertes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl und/oder Halogen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, offenkettiges Acetal, cyclisches Acetal mit 5 oder 6 Ringgliedern, offenkettiges Thioacetal oder cyclisches Thioacetal mit 5 oder 6 Ringgliedern steht oder

R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5 oder 6-gliedrigen Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch 1 oder 2 Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoffatome als Ringglieder und welcher eine Oxo-Gruppe enthalten kann und der durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl substituiert sein kann und welcher eine oder mehrere, insbesondere eine bis zwei Doppelbindungen enthalten kann oder

R⁸, R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder einfach ungesättigten Rest der Struktur

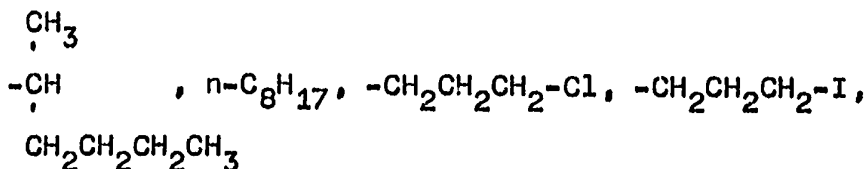
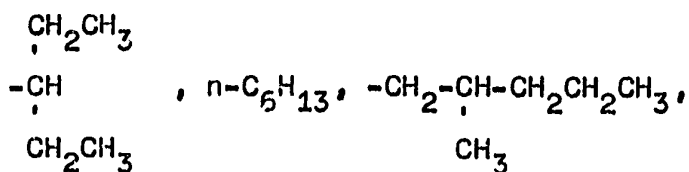
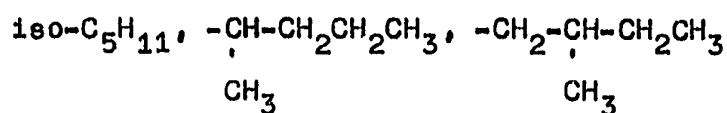
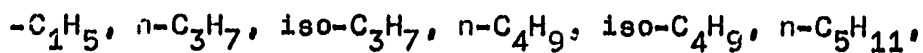


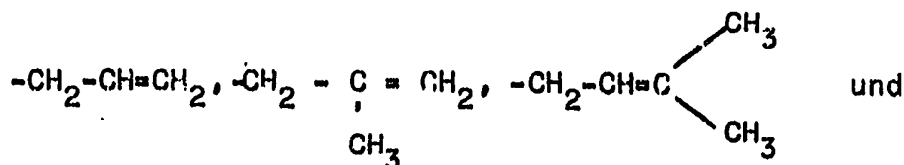
stehen,

E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen-C₁-C₆-alkyl stehen,

mit der Maßgabe, daß, wenn R¹ und R³ für Methyl, R² für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff und n für O stehen, Y und Z zusammen nicht für die Reste:





$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ stehen.

3. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthalten, in welcher

R^1 und R^3 für Methyl stehen,

R^2 für Wasserstoff steht,

A für Stickstoff steht,

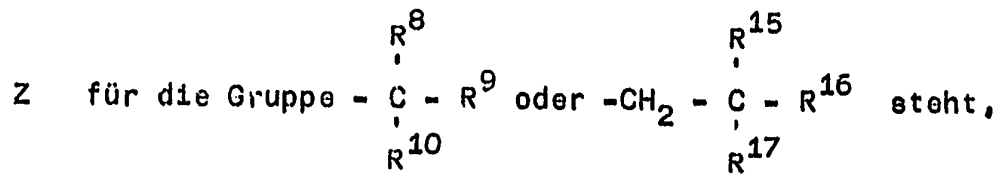
n für 0 steht,

X für Sauerstoff steht,

Y für die Gruppe $-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-$ steht, wobei



R^4 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl oder Ethoxyethyl steht,



wobei

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl stehen,

R^{10} für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert.-Butoxy, Halogen- C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl oder C_1-C_4 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl steht und

R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy stehen oder

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec-, oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec-, oder tert.-Butylthio und

R¹⁷ für Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio, n-, iso-, sec- oder tert.-Butylthio steht oder

R¹⁵ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder iso-Propylthio steht und

R¹⁶ und R¹⁷ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen.

4. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) gemäß Anspruch 1 enthalten, in welcher

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, wobei jedoch R¹ und R³ nicht gleichzeitig für Methyl stehen, wenn R² für Wasserstoff, A für Stickstoff, X für Sauerstoff und n für 0 stehen,

A für eine -CH-Gruppe oder ein Stickstoffatom steht,

B für Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Methyl, Ethyl,

Methoxy, Ethoxy, Halogen-C₁-C₂-alkyl oder Halogen-C₁-C₂-alkoxy steht, wobei B gleich oder verschieden sein kann,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

X für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxy oder Sulfonyl steht,

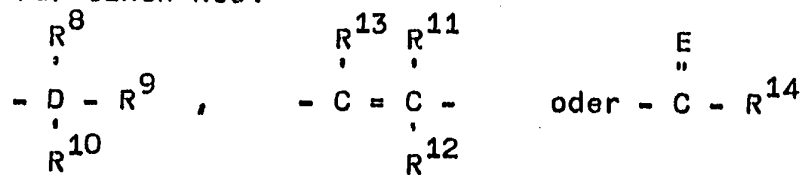
Y für eine $\begin{matrix} R^5 \\ | \\ C \\ | \\ R^4 \end{matrix}$ - Gruppe oder $\begin{matrix} R^7 \\ | \\ Si \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ - Gruppe steht,

wobei

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl oder Halogen-C₁-C₂-alkyl stehen,

R⁶ und R⁷ jeweils für Methyl stehen,

Z für einen Rest



steht, wobei

D für Kohlenstoff oder Silicium steht,

R⁸, R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl oder Halogen-C₁-C₄-alkyl steht,

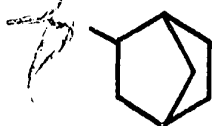
R⁹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen-C₁-C₄-alkyl steht,

R¹⁰ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Hydroxy, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, Nitrilo-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Formyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, Halogen-C₂-C₄-alkenyl, Halogen-C₂-C₄-alkinyl, Amino, C₁-C₂-Alkylamino, Di-C₁-C₂-alkylamino, jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Fluor und/oder Chlor substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, offenkettiges Acetal, cyclisches Acetal mit 5 oder 6 Ringgliedern, offenkettiges Thioacetal oder cyclisches Thioacetal mit 5 oder 6 Ringgliedern steht oder

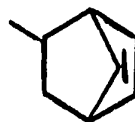
R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen Ring bilden, der außer Kohlenstoff auch 1 oder 2

Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoffatome als Ringglieder und der eine Oxo-Gruppe enthalten kann und der durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl oder Ethoxyethyl substituiert sein kann und welcher eine oder zwei Doppelbindungen enthalten kann oder

R^8 , R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Rest der Struktur



oder



stehen,

E für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_2 -Alkyl oder Halogen- C_1 - C_2 -alkyl stehen,

5. Verfahren zur Herstellung von herbiziden und pflanzenwucheregulierenden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 mit Streck- und/oder oberflächenaktiven Mitteln mischt,

6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Mittel, die 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 enthalten, auf die Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung der Mittel, die 2-Pyri(mi)dylthio-arylether der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 enthalten, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Unkräutern und/oder als Pflanzenwachstumsregulatoren eingesetzt werden.