



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 715 A5

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

5(51) A 01 N 43/74
C 07 D 265/10
C 07 D 265/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 339 947 1	(22)	20.04.90	(44)	12.09.91
(31)	341741	(32)	21.04.89	(33)	US
	341742		21.04.89		

- (71) siehe (73)
(72) Geffken, Detlef; Rayner, Dennis R.; Adams Jr., John B., US
(73) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, Delaware 19898, US
(74) Patentanwälte v. Fünér, Ebbinghaus und Finck, Mariahilfplatz 2-3, W - 8000 München 90, DE

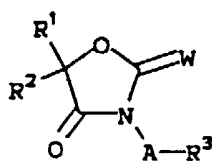
(54) Fungizide Oxazolidinone

(55) Oxazolidinone; Thioxooxazolidinone; Oxazolidindione; Heterocyclen; Pflanzenkrankheiten; landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung; Verfahren; Anwendung

(57) Die Erfindung betrifft Oxazolidinone und Verfahren zu ihrer Anwendung für die Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten. In landwirtschaftlich nutzbaren Zusammensetzungen kommen Thioxooxazolidinone, Oxazolidindione und verwandte Heterocyclen zum Einsatz.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten bei Pflanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es umfaßt die Behandlung der zu schützenden Stelle mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I



I

worin:

A gleich O oder NR⁴ ist;

W gleich O oder S ist;

R¹ H; C₁-C₆-Alkyl; C₁-C₆-Haloalkyl; C₃-C₆-Cycloalkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₂-C₆-Alkynyl; C₂-C₆-Alkoxyalkyl; C₁-C₃-Alkyl, substituiert mit C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl, ist, wobei dieser Phenyl- oder Benzylring am Ring mit R⁶ substituiert ist, und das benzyliche Kohlenstoffatom mit R⁷ substituiert ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 Gruppen, die aus R⁶ ausgewählt werden; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, Furyl, substituiert mit R⁶; Pyridyl, substituiert mit einem der folgenden:

R⁶, mit R⁶ substituiertes Phenoxy oder mit R⁶ substituiertes Phenylthio;

C₁-C₂-Alkyl, substituiert mit Phenoxy oder Phenylthio, wobei dieses Phenoxy oder Phenylthio am Ring mit R⁶ substituiert ist; C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl, und

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoff, an welchen sie gebunden sind, zusammen genommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N-R⁷ oder S enthält) mit 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, in denen der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist, und der carbocyclische Ring mit 1 oder 2 R⁵-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R¹⁰; Benzyl, substituiert am benzylichen Kohlenstoff mit einer Gruppe, die aus R⁷ ausgewählt wird, und substituiert am Phenylring mit R¹⁰; Naphthyl, substituiert mit R¹⁰; zusätzlich kann R³ Thienyl sein, substituiert mit R¹⁰, Furyl, substituiert mit R¹⁰, Pyrimidyl, substituiert mit R¹⁰, oder Pyridazyl, substituiert mit R¹⁰; oder R³ kann C₂-C₁₀-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl sein;

R⁴ Wasserstoff ist; Formyl; C₂-C₄-Alkylcarbonyl; C₂-C₄-Haloalkylcarbonyl; C₂-C₄-Alkoxyalkylcarbonyl; C₂-C₄-Alkoxy carbonyl; C₂-C₅-Alkylaminocarbonyl; C₁-C₄-Alkylsulfonyl; C₁-C₄-Alkyl; C₄-C₆-Cycloalkyl; Phenylaminocarbonyl, wobei das Phenyl mit R¹⁰ substituiert ist, und R⁴ kann C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl sein oder

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Pyroolring zu bilden, der mit R¹⁰ substituiert ist, wobei die Ringe mit einem R¹⁰-substituierten Benzolring verschmolzen sein können;

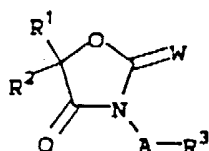
R⁵ Wasserstoff ist; Halogen; C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₁₂-Haloalkyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₃-C₁₂-Alkenyl; C₃-C₁₂-Haloalkenyl; C₃-C₁₂-Alkenyloxy; C₃-C₁₂-Alkynyl; C₃-C₁₂-Haloalkynyl; C₃-C₁₂-Alkylthio; C₁-C₁₂-Haloalkylthio; C₁-C₁₂-Haloalkoxy; C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl; C₁-C₁₂-Haloalkylsulfonyl; Nitro; Phenyl, mit R⁶ substituiert; Phenoxy, mit R⁶ substituiert; Phenylthio, mit R⁶ substituiert; Cyan; C₃-C₁₂-Alkynyloxy; C₂-C₁₂-Alkoxyalkyl; C₂-C₁₂-Alkoxyalkoxy; Phenoxy methyl, mit R⁶ am Phenylring substituiert; Benzyloxy, mit R⁶ am Phenylring substituiert; Phenethyloxy, mit R⁶ am Phenylring substituiert; Phenethyl, mit R⁶ am Phenylring substituiert; Benzyl, mit R⁶ am Phenylring substituiert; C₂-C₁₂-Carboalkoxy; C₅-C₆-Cycloalkyl; NMe oder NR⁸R⁹;

R⁶ Wasserstoff ist; 1 bis 2 Halogen; C₁-C₄-Alkyl; Trifluormethyl; C₁-C₄-Alkoxy; Methylthio; Nitro; Phenoxy; C₂-C₆-Cycloalkoxy oder C₅-C₆-Cycloalkyl;

R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R⁸ H oder C₁-C₄-Alkyl ist;

- R^9 H ist; Phenyl, mit H substituiert; 1 bis 2 Halogen; CF_3 , C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy und R^{10} 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF_3 ; CF_3O ; NO_2 ; CO_2Me ; Halogen; C_1 - C_5 -Alkyl; C_1 - C_5 -Alkoxy oder CN, vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C_1 ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist, vorausgesetzt, daß R^3 Phenyl, substituiert mit R^5 und R^6 , ist, wenn A Sauerstoff ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 A gleich NR^4 ist;
 R^1 C_1 - C_4 -Alkyl ist; C_1 - C_3 -Haloalkyl; Vinyl; Ethynyl oder Methoxymethyl;
 R^2 Phenyl, substituiert mit R^5 und R^6 , ist; C_5 - C_7 -Cycloalkyl; Thienyl, mit R^6 substituiert, oder Pyridyl, mit R^6 substituiert;
 R^3 Phenyl, substituiert mit R^{10} , ist und
 R^4 H; C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 R^1 C_1 - C_4 -Alkyl oder Vinyl ist;
 R^2 Phenyl, substituiert mit R^5 und R^6 , ist;
 R^3 Phenyl, substituiert mit 1 bis 2 Halogen, Methyl oder Methoxy, ist;
 R^4 Wasserstoff oder Methyl ist;
 R^5 Wasserstoff ist; Halogen; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Haloalkyl; C_1 - C_6 -Alkoxy; Benzyloxy; F_3CO ; F_2HCO ; C_1 - C_6 -Haloalkoxy; Phenoxy, substituiert mit R^6 ; vorausgesetzt, daß R^5 , wenn es nicht H oder F ist, paraständig zur Verknüpfungsstelle an den Ring ist;
 R^6 Wasserstoff ist; 1 bis 2 F oder Cl; Methyl oder Methoxy und
 R^7 Wasserstoff ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 R^1 CH_3 ist;
 R^4 Wasserstoff oder Methyl ist;
 R^5 H; F; Cl; CH_3 ; C_1 - C_6 -Alkoxy oder Phenoxy, substituiert mit Halogen, CH_3 , CH_3O oder NO_2 , ist;
 R^6 H oder F ist und
 R^{10} F; H oder CH_3 ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung aus der Klasse ausgewählt wird, die besteht aus
 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-Methyl-5-phenyl-3-(N'-phenyl-N'-methylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-[4-(4-Bromphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-[4-(3-Fluorphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-(2,4-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer;
 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer;
 5-(2,5-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer;
 5-(2-Fluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer oder
 5-[4-(3-Fluorphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer
 und deren Gemischen.
6. Verbindung der Formel IA,



IA

dadurch gekennzeichnet, daß

A O oder NR^4 ist;

W O oder S ist;

R^1 H ist; C_1 - C_6 -Alkyl; C_1 - C_6 -Haloalkyl; C_3 - C_6 -Cycloalkyl; C_2 - C_6 -Alkenyl; C_2 - C_6 -Alkynyl; C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl; C_1 - C_3 -Alkyl, substituiert mit C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl, wobei der Phenyl-

oder Benzylring am Ring mit R⁶ substituiert ist, und der benzyliche Kohlenstoff mit R⁷ substituiert ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 Gruppen, die aus R⁶ ausgewählt werden; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, Furyl, substituiert mit R⁶; Pyridyl, substituiert mit einem der folgenden:

R⁶, mit R⁶ substituiertes Phenoxy oder mit R⁶ substituiertes Phenylthio;

C₁-C₂-Alkyl, substituiert mit Phenoxy oder Phenylthio, wobei dieses Phenoxy oder Phenylthio am Ring mit R⁶ substituiert ist; C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl, und

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoff, an welchen sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N-R⁷ oder S enthält) mit 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, in denen der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist, und der carbocyclische Ring mit ein oder zwei R⁵-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R¹⁰; Benzyl, substituiert am benzylichen Kohlenstoff mit einer aus R⁷ ausgewählten Gruppe, und substituiert am Phenylring mit R¹⁰; Naphthyl, mit R¹⁰ substituiert; zusätzlich kann R³ Thienyl sein, substituiert mit R¹⁰, Furyl, substituiert mit R¹⁰, Pyridyl, substituiert mit R¹⁰, Pyrimidyl, substituiert mit R¹⁰ oder Pyridazol, substituiert mit R¹⁰, oder R³ kann C₂-C₁₀-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl sein;

R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R⁸ H oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R⁹ H; mit H substituiertes Phenyl; 1 bis 2 Halogen; CF₃; C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy ist und R¹⁰ 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF₃; CF₃O; NO₂; CO₂Me; Halogen; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy oder CN; vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C₁ ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist;

vorausgesetzt, daß

(1) R³ Phenyl, substituiert mit R⁵ oder R⁶, ist, wenn A gleich O ist;

(2) R¹ nicht Wasserstoff, Methyl oder Benzyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist;

(3) R² nicht Methyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist, wenn R¹ Wasserstoff, Methyl oder Cyclohexyl ist, und

(4) R¹ und R² sich nicht verbinden, um -(CH₂)₅- zu bilden.

7. Verbindung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß

A NR⁴ ist;

R¹ C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₃-Haloalkyl; Vinyl; Ethynyl oder Methoxymethyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist; C₅-C₇-Cycloalkyl; Thienyl, substituiert mit R⁶, oder Pyridyl, substituiert mit R⁶;

R³ Phenyl, substituiert mit R¹⁰, ist und

R⁴ H; C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkylcarbonyl ist;

vorausgesetzt, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist.

8. Verbindung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß

R¹ C₁-C₄-Alkyl oder Vinyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit 1 bis 2 Halogen, Methoxy oder Methyl ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

R⁵ Wasserstoff; Halogen; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Haloalkyl; C₁-C₆-Alkoxy; Benzyloxy; F₃CO; F₂HCO; C₁C₆-Haloalkoxy; Phenoxy, substituiert mit R⁶, ist; vorausgesetzt, daß R⁵, wenn es nicht H oder F ist, paraständig zur Verknüpfungsstelle an den Ring ist;

R⁶ Wasserstoff, 1 bis 2 F oder Cl; Methyl oder Methoxy ist und

R⁷ Wasserstoff ist;

vorausgesetzt, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist.

9. Verbindung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß

R¹ CH₃ ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

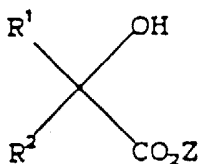
R⁵ H; F; Cl; CH₃; C₁-C₆-Alkoxy oder Phenoxy, substituiert mit Halogen, CH₃, CH₃O oder NO₂, ist;

R⁶ H oder F ist und

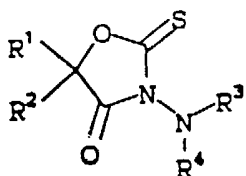
R¹⁰ F; H oder CH₃ ist;

vorausgesetzt, daß R² kein unsubstituiertes Phenyl ist.

10. Verbindung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus der Klasse ausgewählt wird, die besteht aus
 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-Methyl-5-phenyl-3-(N'-phenyl-N'-methylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-(4-(4-Bromphenoxy)phenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-[4-(3-Fluorphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer;
 5-(2,4-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer;
 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer;
 und deren Gemischen.
11. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 6 und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
12. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 7 und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
13. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 8 und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
14. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 9 und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
15. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 10 und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
16. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten bei Pflanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu schützende Stelle mit einer wirksamen Menge einer Kombination einer Verbindung der Formel I mit Cymoxanil behandelt wird.
17. Landwirtschaftlich nutzbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt eine fungizid wirksame Menge einer Kombination einer Verbindung nach Anspruch 6 und von Cymoxanil und wenigstens eines der folgenden: oberflächenaktives Mittel, festes Verdünnungsmittel oder flüssiges Verdünnungsmittel.
18. Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Amino-2-thioxooxazolidon-4-onen der Formel I, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem organischen Lösungsmittel folgende Reaktionen ausgeführt werden: (1) Reagieren eines 2-Hydroxycarbonsäureesters der Formel II mit einer Base, (2) Reagieren des Reaktionsproduktes von (1) mit Kohlendisulfid, (3) Reagieren des Reaktionsproduktes von (2) mit einem Acylierungsmittel und (4) Reagieren des Reaktionsproduktes von (3) mit einem substituierten Hydrazin, gefolgt von der Gewinnung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch, worin Formel II gleich



Formel I gleich



Z Alkyl (C₁-C₁₂); Alkenyl (C₃-C₄); Cycloalkyl (C₃-C₁₂); Cycloalkylalkyl (C₆-C₇); Alkoxyalkyl (C₂-C₄); Benzyl ist;

R¹ H ist; Alkyl (C₁-C₆); Haloalkyl (C₁-C₆); Cycloalkyl (C₃-C₆); Alkenyl (C₂-C₆); Alkynyl (C₂-C₆); Alkoxyalkyl (C₂-C₆); Alkyl (C₁-C₃), substituiert mit Cycloalkyl (C₃-C₆); Phenyl oder Benzyl, substituiert am Ring mit R⁶ ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 aus R⁶ ausgewählten Gruppen; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶; Furyl, substituiert mit R⁶; Pyridyl, substituiert mit R⁶, Phenoxy oder Phenylthio; Alkyl (C₁-C₆); C₅-C₇-Cycloalkyl;

R¹ und R² in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N-R⁷ oder S enthält) mit 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, wobei der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist; der carbocyclische Ring mit 1 bis 2 R⁵-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R⁸; Benzyl, substituiert am benzyliischen Kohlenstoff mit R⁷ und/oder dem Phenylring mit R⁸; Naphthyl, substituiert mit R⁸; Thienyl, substituiert mit R⁸; Furyl, substituiert mit R⁸; Pyridyl, substituiert mit R⁸; Pyridazol, substituiert mit R⁶; Pyrimidyl, substituiert mit R⁸; Alkyl (C₂-C₁₀); Cycloalkyl (C₅-C₇);

R⁴ H ist; Formyl; Alkylcarbonyl (C₂-C₄); Haloalkylcarbonyl (C₂-C₄); Alkoxyalkylcarbonyl (C₂-C₄); Alkoxy carbonyl (C₂-C₄); Alkylaminocarbonyl (C₂-C₅); Alkylsulfonyl (C₁-C₄); Alkyl (C₁-C₄); Alkenyl (C₃-C₄); Alkynyl (C₃-C₄); Cycloalkyl (C₄-C₆); Phenylaminocarbonyl, worin Phenyl mit R⁸ substituiert ist;

R³ und R⁴ in Verbindung mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Pyrrolring zu bilden, wobei diese Ringe mit einem R⁸-substituierten Benzolring verschmolzen sein können;

R⁵ H ist; Halogen; Alkyl (C₁-C₆); Haloalkyl (C₁-C₄); Alkoxy (C₁-C₆); Alkenyloxy (C₃-C₄); Alkylthio (C₁-C₅); Haloalkylthio (C₁-C₄); Haloalkoxy (C₁-C₄); Alkylsulfonyl (C₁-C₄); Haloalkylsulfonyl (C₁-C₄); Nitro; Phenyl, substituiert mit R⁶; Phenoxy, substituiert mit R⁶; Phenylthio, substituiert mit R⁶; Zyan, Alkynyloxy (C₃-C₄); Alkoxyalkyl (C₂-C₆); Alkoxyalkoxy (C₂-C₆); Phenoxy methyl, mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Benzoyloxy, mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Phenethyloxy, mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Benzyl mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Phenethyl mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Carboalkoxy (C₂-C₆); Cycloalkyl (C₅-C₆);

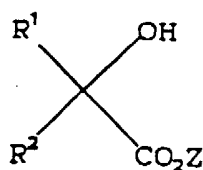
R⁶ H; Halogen (1 bis 2); Methyl; Trifluormethyl; Alkoxy (C₁-C₄); Methylthio; Nitro ist;

R⁷H oder Alkyl (C₁-C₄) ist;

R⁸ 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF₃; CF₃O; NO₂; CO₂Me; Halogen; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy oder CN; vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C₁ ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist;

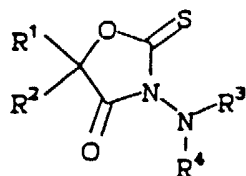
vorausgesetzt, daß R³ Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶ ist, wenn A Sauerstoff ist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Base ein Alkalimetalloxid, -hydroxid oder -hydrid ist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Lösungsmittel ein Ether, Ester, Amid, Nitril oder eine 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel II ist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Lösungsmittel der 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel II, Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon ist.
22. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Acylierungsmittel Chlorameisensäureester ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Acylierungsmittel Ethylchlorameisensäureester oder Methylchlorameisensäureester ist.
24. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das substituierte Hydrazin die Formel H₂NNR³R⁴ hat, wobei



Formel II gleich

Formel I gleich



Z Alkyl ist (C₁-C₁₂); Alkenyl (C₃-C₄); Cycloalkyl (C₃-C₁₂); Cycloalkylalkyl (C₆-C₇); Alkoxyalkyl (C₂-C₄); Benzyl;

R¹ H ist; Alkyl (C₁-C₆); Haloalkyl (C₁-C₆); Cycloalkyl (C₃-C₆); Alkenyl (C₂-C₆); Alkynyl (C₂-C₆); Alkoxyalkyl (C₂-C₆); Alkyl (C₁-C₃), substituiert mit Cycloalkyl (C₃-C₆); Phenyl oder Benzyl, am Ring mit R⁶ substituiert;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 aus R⁶ ausgewählten Gruppen; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶; Furyl, substituiert mit R⁶; Phenoxy oder Phenylthio; Alkyl (C₁-C₆); C₅-C₇-Cycloalkyl;

R¹ und R² in Verbindung mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N-R⁷ oder S enthält) mit 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, wobei der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist; der carbocyclische Ring mit 1 bis 2 R⁵-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R⁸; Benzyl, am benzyliischen Kohlenstoff mit R⁷ und/oder dem Phenylring mit R⁸ substituiert; Naphthyl, mit R⁸ substituiert; Thienyl, mit R⁸ substituiert; Furyl, mit R⁸ substituiert; Pyridyl, mit R⁸ substituiert; Pyridazyl, mit R⁶ substituiert; Pyrimidyl, mit R⁸ substituiert; Alkyl (C₂-C₁₀); Cycloalkyl (C₅-C₇);

R⁴ H ist; Formyl; Alkylcarbonyl (C₂-C₄); Haloalkylcarbonyl (C₂-C₄); Alkoxyalkylcarbonyl (C₂-C₄); Alkoxy carbonyl (C₂-C₄); Alkylaminocarbonyl (C₂-C₅); Alkylsulfonyl (C₁-C₄); Alkyl (C₁-C₄); Alkenyl (C₃-C₄); Alkynyl (C₃-C₄); Cycloalkyl (C₄-C₆); Phenylaminocarbonyl, worin Phenyl mit R⁸ substituiert ist;

R³ und R⁴ in Verbindung mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Pyrrolring zu bilden, wobei die Ringe mit einem R⁸-substituierten Benzolring verschmolzen sein können;

R⁵ H ist; Halogen; Alkyl (C₁-C₆); Haloalkyl (C₁-C₄); Alkoxy (C₁-C₆); Alkenyloxy (C₃-C₄); Alkylthio (C₁-C₅); Haloalkylthio (C₁-C₄); Haloalkoxy (C₁-C₄); Alkylsulfonyl (C₁-C₄); Haloalkylsulfonyl (C₁-C₄); Nitro; Phenyl, mit R⁶ substituiert; Phenoxy, mit R⁶ substituiert; Phenylthio, mit R⁶ substituiert; Cyan; Alkynyloxy (C₃-C₄); Alkoxyalkyl (C₂-C₆); Alkoxyalkoxy (C₂-C₆); Phenoxy methyl mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Benzyloxy, mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Phenethyloxy, mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Benzyl mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Phenethyl mit durch R⁶ substituiertem Phenyl; Carbalkoxy (C₂-C₆); Cycloalkyl (C₅-C₆);

R⁶ H; Halogen (1 bis 2); Methyl; Trifluormethyl; Alkoxy (C₁-C₄); Methylthio; Nitro;

R⁷ H oder Alkyl (C₁-C₄) ist;

R⁸ 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF₃; CF₃O; NO₂; CO₂Me; Halogen; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy oder CN; vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C₁ ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist;

vorausgesetzt, daß R³ Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶ ist, wenn A Sauerstoff ist.

25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß das substituierte Hydrazin Phenylhydrazin oder 4-Fluorphenylhydrazin ist.

26. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z ein C₁-C₄-Alkyl ist;

R¹ Methyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit R⁶, ist und

R⁴ Wasserstoff ist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z Methyl oder Ethyl ist, R¹ Methyl ist und R² Phenyl, 2,4-Difluorphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-Bromphenyl oder (3-Fluorphenoxy)phenyl ist.

28. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Base Kalium-t-butoxid ist, das Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist, das Acylierungsmittel Ethylchlorameisensäureester ist, das

substituierte Hydrazin Phenylhydrazin ist, Z Methyl ist, R¹ Methyl ist, R² Phenyl ist, R³ Phenyl ist und R⁴ Wasserstoff ist.

29. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 Reaktion 1 bei -80°C bis 100°C durchgeführt wird;
 Reaktion 2 bei -20°C bis 100°C durchgeführt wird;
 Reaktion 3 bei -20°C bis 50°C durchgeführt wird und
 Reaktion 4 bei -20°C bis 100°C durchgeführt wird;

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine neuartige Anwendungsmethode von Verbindungen der Struktur I als Fungizide für den Schutz von Pflanzen vor Krankheiten.

Verfahren für die Herstellung der Verbindungen, welche in dieser Erfindung beschrieben werden, werden in den folgenden Referenzen offengelegt:

Geffken, D., *Z. Naturforsch.*, 1983, **38b**, 1008,

Geffken, D., Zinner, G., *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 2246,

Geffken, D., *Arch. Pharm.*, 1982, **315**, 802,

Geffken, D., *Z. Naturforsch.*, 1987, **42b**, 1202.

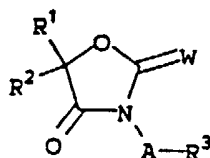
Eine besondere Anwendung für die Verbindungen wird in den oben genannten Referenzen nicht beschrieben.

Ein neues Verfahren für die Herstellung dieser Verbindungen wird in dieser Anmeldung auch offenbart.

Verbindungen im Zusammenhang mit I werden allgemein als Medikamente, Agrochemikalien und mikrobizide Mittel in JP-PS 61/200978-A und als allgemeine Biozide in EP-PS 249338-A offenbart. Diese Offenbarungsschriften umfassen aber nicht Verbindungen der vorliegenden Erfindung, noch sehen sie den Einsatz von Verbindungen dieser Erfindung als Fungizide vor, die besonders wirksam für den Schutz von Feldfrüchten vor Krankheiten sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung umfaßt eine Methode zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten bei Pflanzen, welche umfaßt, den zu schützenden Ort mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I zu behandeln



worin:

A gleich O oder NR⁴ ist;

W gleich O oder S ist;

R¹ gleich H; C₁-C₆-Alkyl; C₁-C₆-Haloalkyl; C₃-C₆-Cycloalkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₂-C₆-Alkynyl; C₂-C₆-Alkoxyalkyl; C₁-C₃-Alkyl, substituiert mit C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl, worin dieser Phenyl- oder Benzylring am Ring mit R⁶ substituiert ist und der benzyliche Kohlenstoff mit R⁷ substituiert ist, ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 aus R⁶ ausgewählten Gruppen; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶; Furyl, substituiert mit R⁶; Pyridyl, substituiert mit einem der folgenden:

R⁶, mit R⁶ substituiertem Phenoxy oder mit R⁶ substituiertem Phenylthio;

C₁-C₂-Alkyl, substituiert mit Phenoxy oder Phenylthio, wobei dieses Phenoxy oder Phenylthio am Ring mit R⁶ substituiert ist;

C₁-C₆-Alkyl oder

C₅-C₇-Cycloalkyl, und

R¹ und R² mit dem Kohlenstoff, an welchen sie gebunden sind, zusammengenommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N-R⁷ oder S enthält) von 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, wobei der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist, und der carbocyclische Ring mit 1 oder 2 R⁵-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R¹⁰; Benzyl, am benzylichen Kohlenstoff substituiert mit einer Gruppe, die aus R⁷ ausgewählt wird, und am Phenylring substituiert mit R¹⁰; Naphthyl, substituiert mit R¹⁰; zusätzlich kann R³ Thienyl, substituiert mit R¹⁰, Furyl, substituiert mit R¹⁰, oder Pyridazyl, substituiert mit R¹⁰, sein, oder R³ kann C₂-C₁₀-Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl sein;

R⁴ Wasserstoff ist; Formyl; C₂-C₄-Alkylcarbonyl; C₂-C₄-Haloalkylcarbonyl; C₂-C₄-Alkoxyalkylcarbonyl; C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl;

C₂-C₅-Alkylaminocarbonyl; C₁-C₄-Alkylsulfonyl; C₁-C₄-Alkyl; C₄-C₆-Cycloalkyl; Phenylaminocarbonyl, wobei das Phenyl mit R¹⁰ substituiert ist; und R⁴ C₃-C₄-Alkenyl oder C₃-C₄-Alkynyl sein kann; oder R³ und R⁴ mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammen genommen werden können, um einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Pyrrolring, der mit R¹⁰ substituiert ist, zu bilden, wobei die Ringe mit einem R¹⁰-substituierten Benzolring verschmolzen werden können;

R⁵ Wasserstoff ist; Halogen; C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Haloalkyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₃-C₁₂-Alkenyl; C₃-C₁₂-Haloalkenyl; C₃-C₁₂-Alkenyloxy; C₃-C₁₂-Alkynyl; C₃-C₁₂-Haloalkynyl; C₃-C₁₂-Alkylthio; C₁-C₁₂-Haloalkylthio; C₁-C₁₂-Haloalkoxy; C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl; C₁-C₁₂-Haloalkylsulfonyl; Nitro; Phenyl, substituiert mit R⁶; Phenoxy, substituiert mit R⁶; Phenylthio, substituiert mit R⁶; Cyan; C₃-C₁₂-Alkynyloxy; C₂-C₁₂-Alkoxyalkyl; C₂-C₁₂-Alkoxyalkoxy; Phenoxy-methyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert;

Benzyloxy, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Phenethyloxy, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Phenethyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Benzyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert; C₂-C₁₂-Carboalkoxy; C₅-C₆-Cycloalkyl; NMe₂ oder NR⁸R⁹; R⁶ Wasserstoff ist; 1 bis 2 Halogen; C₁-C₄-Alkyl; Trifluormethyl; C₁-C₄-Alkoxy; Methylthio; Nitro; Phenoxy; C₂-C₆-Cycloalkyloxy oder C₅-C₆-Cycloalkyl;

R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R⁸ H oder C₁-C₄-Alkyl ist;

R⁹ H ist; Phenyl, mit H substituiert; 1 bis 2 Halogen; CF₃; C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy und

R¹⁰ 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF₃; CF₃O; NO₂; CO₂Me; Halogen; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy oder CN;

vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C₁ ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist;

vorausgesetzt, daß R³ Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist, wenn A Sauerstoff ist.

Auf Grund der größten fungiziden Aktivität und/oder der Einfachheit der Synthese bevorzugt werden:

2. Die Methode von Bevorzugt 1, worin A gleich NR⁴ ist;

R¹ C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₃-Haloalkyl; Vinyl; Ethynyl oder Methoxymethyl ist;

R² Phenyl, mit R⁵ und R⁶ substituiert; C₅-C₇-Cycloalkyl; Thienyl, mit R⁶ substituiert, oder Pyridyl, mit R⁶ substituiert, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit R¹⁰, ist und

R⁴ H; C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkylcarbonyl ist.

3. Die Methode von Bevorzugt 2, worin

R¹ C₁-C₄-Alkyl oder Vinyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit 1-2 Halogen, Methyl oder Methoxy, ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

R⁵ Wasserstoff ist; Halogen; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Haloalkyl; C₁-C₆-Alkoxy; Benzyloxy; F₃CO; F₂HCO; C₁-C₆-Haloalkoxy; Phenoxy, mit R⁶ substituiert; vorausgesetzt, daß R⁵, wenn es nicht H oder F ist, paraständig zur Verknüpfungsstelle zum Ring ist;

R⁶ Wasserstoff; 1 bis 2 F oder Cl; Methyl oder Methoxy ist und

R⁷ Wasserstoff ist.

4. Die Methode von Bevorzugt 3, worin

R¹ CH₃ ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

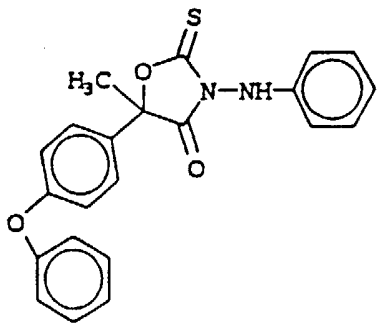
R⁵ H; F; Cl; CH₃; C₁-C₆-Alkoxy oder Phenoxy, substituiert mit CH₃, CH₃O oder NO₂, ist;

R⁶ H oder F ist und

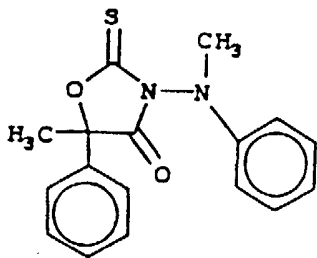
R¹⁰ F; H oder CH₃ ist.

Auf Grund der größten fungiziden Aktivität und/oder Einfachheit der Synthese werden besondere Methoden bevorzugt unter Verwendung von:

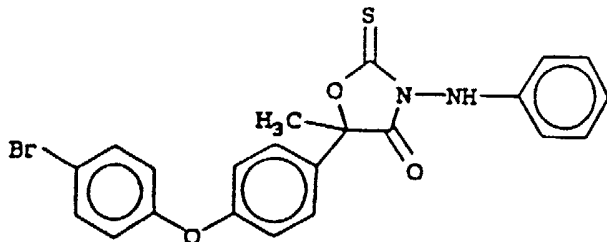
(1) 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2-thio-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



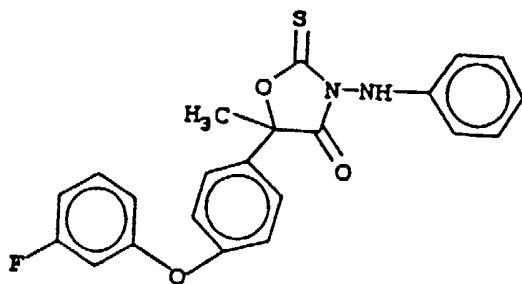
(2) 5-Methyl-5-phenyl-3-(N'-phenyl-N'-methylamino)-2-thio-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



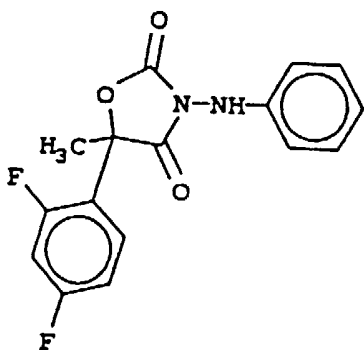
(3) 5-[4-(4-Bromphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thio-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



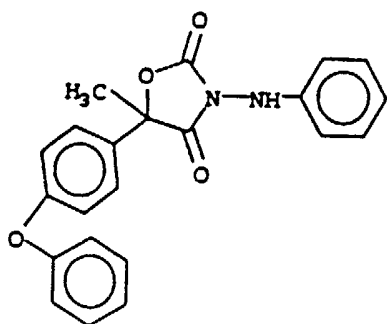
- (4) 5-[4-(3-Fluorphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thio-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



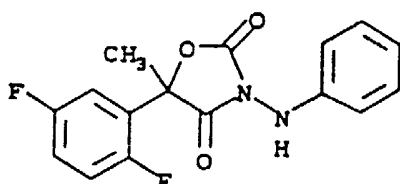
- (5) 5-(2,4-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



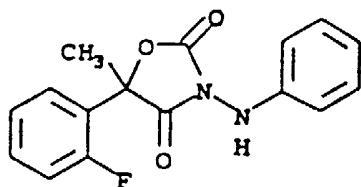
- (6) 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



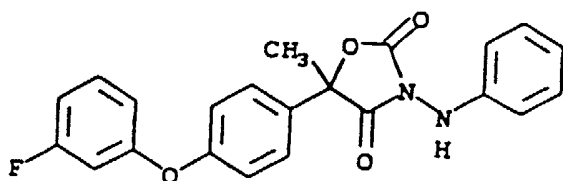
- (7) 5-(2,5-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



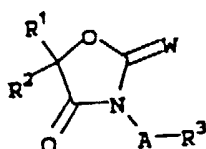
- (8) 5-(2-Fluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



- (9) 5-4-(3-Fluorphenoxy)phenyl-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



5. diese Erfindung umfaßt auch neuartige Verbindungen mit der Formel IA



IA

worin:

A gleich O oder NR⁴ ist;

W gleich O oder S ist;

R¹ H ist; C₁–C₆-Alkyl; C₁–C₆-Haloalkyl; C₃–C₆-Cycloalkyl; C₂–C₆-Alkenyl; C₂–C₆-Alkynyl; C₂–C₆-Alkoxyalkyl; C₁–C₃-Alkyl, substituiert mit C₃–C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl, worin dieser Phenyl- oder Benzylring am Ring mit R⁶ substituiert ist und der benzyllische Kohlenstoff mit R⁷ substituiert ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; Naphthyl, substituiert mit 1 bis 2 aus R⁶ ausgewählten Gruppen; Thienyl, substituiert mit R⁵ und R⁶; Furyl, substituiert mit R⁶; Pyridyl, substituiert mit einem der folgenden:

R⁶, mit R⁶ substituiertem Phenoxy oder mit R⁶ substituiertem Phenylthio;

C₁–C₂-Alkyl, substituiert mit Phenoxy oder Phenylthio, wobei dieses Phenoxy oder Phenylthio am Ring mit R⁶ substituiert ist;

C₁–C₆-Alkyl oder

C₅–C₇-Cycloalkyl, und

R¹ und R² zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, zusammen genommen werden können, um einen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring (der O, N–R⁷ oder S enthält) von 5 bis 7 Ringatomen zu bilden, in welchem der heterocyclische Ring mit einem R⁵-substituierten Benzolring oder einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann, wobei das Heteroatom nicht an das Spirozentrum gebunden ist, und der carbocyclische Ring mit 1 oder 2 R⁶-substituierten Benzolringen oder mit einem R⁶-substituierten Thiophenring verschmolzen sein kann;

R³ Phenyl ist, substituiert mit R¹⁰; Benzyl, substituiert am benzyllischen Kohlenstoff mit einer aus R⁷ ausgewählten Gruppe und substituiert am Phenylring mit R¹⁰; Naphthyl, substituiert mit R¹⁰; zusätzlich kann R³ Thienyl sein, substituiert mit R¹⁰; Furyl, substituiert mit R¹⁰; Pyridyl, substituiert mit R¹⁰; Pyrimidyl, substituiert mit R¹⁰, oder Pyridazol, substituiert mit R¹⁰; oder R³ kann C₂–C₁₀-Alkyl oder C₅–C₇-Cycloalkyl sein;

R⁴ Wasserstoff ist; Formyl; C₂–C₄-Alkylcarbonyl; C₂–C₄-Haloalkylcarbonyl; C₂–C₄-Alkoxyalkylcarbonyl; C₂–C₄-Alkoxycarbonyl; C₂–C₅-Alkylaminocarbonyl; C₁–C₄-Alkylsulfonyl; C₁–C₄-Alkyl; C₄–C₆-Cycloalkyl; Phenylaminocarbonyl, worin das Phenyl mit R¹⁰ substituiert ist, und R⁴ kann C₃–C₄-Alkenyl oder C₃–C₄-Alkynyl sein oder

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, können zusammen genommen werden, um einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Pyrrolring zu bilden, der mit R¹⁰ substituiert ist, wobei die Ringe mit einem R¹⁰-substituierten Benzolring verschmolzen werden können;

R⁵ Wasserstoff ist; Halogen; C₁–C₁₂-Alkyl; C₁–C₁₂-Haloalkyl; C₁–C₁₂-Alkoxy; C₃–C₁₂-Alkenyl; C₃–C₁₂-Halogenalkenyl; C₃–C₁₂-Alkenyloxy; C₃–C₁₂-Alkynyl; C₃–C₁₂-Haloalkynyl; C₃–C₁₂-Alkylthio; C₁–C₁₂-Haloalkylthio; C₁–C₁₂-Haloalkoxy; C₁–C₁₂-Alkylsulfonyl; C₁–C₁₂-Haloalkylsulfonyl; Nitro; Phenyl, mit R⁶ substituiert; Phenoxy, mit R⁶ substituiert; Phenylthio, mit R⁶ substituiert; Cyan; C₃–C₁₂-Alkynyloxy; C₂–C₁₂-Alkoxyalkyl; C₂–C₁₂-Alkoxyalkoxy; Phenoxyethyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Benzyloxy, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Phenethyloxy, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Phenethyloxy, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Phenethyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert; Benzyl, am Phenylring mit R⁶ substituiert; C₂–C₁₂-Carboalkoxy; C₅–C₆-Cycloalkyl; NMe₂ oder NR⁹R⁹;

R⁶ Wasserstoff ist; 1 bis 2 Halogen; C₁–C₄-Alkyl; Trifluormethyl; C₁–C₄-Alkoxy; Methylthio; Nitro; Phenoxy; C₂–C₆-Cycloalkoxy oder C₅–C₆-Cycloalkyl;

R⁷ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl ist;

R⁸ H oder C₁–C₄-Alkyl ist;

R⁹ H; mit H substituiertes Phenyl; 1–2 Halogen; CF₃; C₁–C₂-Alkyl oder C₁–C₂-Alkoxy ist und

R¹⁰ 0 bis 2 Gruppen ist, die ausgewählt werden aus H; CF₃, CF₃O; NO₂; CO₂Me; Halogen; C₁–C₅-Alkyl; C₁–C₅-Alkoxy oder CN; vorausgesetzt, daß eine der Alkyl- oder Alkoxygruppen nicht größer als C₁ ist, wenn der Phenylring disubstituiert ist; vorausgesetzt, daß

(1) R³ Phenyl, substituiert mit R⁵ oder R⁶, ist, wenn A gleich O ist;

(2) R¹ kein Wasserstoff, Methyl oder Benzyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist;

(3) R² nicht Methyl, Isopropyl oder Cyclohexyl ist, wenn R¹ Wasserstoff, Methyl oder Cyclohexyl ist, und

(4) R¹ und R² sich nicht miteinander verbinden, um –(CH₂)₅– zu bilden.

Auf Grund der größten fungiziden Aktivität und/oder der Einfachheit der Synthese werden bevorzugt:

6. Eine Verbindung der Formel IA, worin

A gleich NR⁴ ist;

R¹ C₁–C₄-Alkyl; C₁–C₃-Haloalkyl; Vinyl; Ethynyl oder Methoxymethyl ist;

R² Phenyl ist, substituiert mit R⁵ und R⁶; C₅–C₇-Cycloalkyl; Thienyl, substituiert mit R⁶, oder Pyridyl, substituiert mit R⁶;

R³ Phenyl, substituiert mit R¹⁰, ist, und

R⁴ H, C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₃-Alkylcarbonyl ist;

vorausgesetzt, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist.

7. Eine Verbindung der Formel IA, worin

R¹ C₁–C₄-Alkyl oder Vinyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit 1 bis 2 Halogen, Methyl oder Methoxy ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

R⁵ Wasserstoff ist; Halogen; C₁–C₄-Alkyl; C₁–C₄-Haloalkyl; C₁–C₆-Alkoxy; Benzyloxy; F₃CO; F₂HCO; C₁–C₆-Haloalkoxy; Phenoxy,

substituiert mit R⁶; vorausgesetzt, daß R⁵, wenn es nicht H oder F ist, paraständig zur Verknüpfungsstelle an den Ring ist;
 R⁶ Wasserstoff; 1 bis 2 F oder Cl; Methyl oder Methoxy ist und
 R⁷ Wasserstoff ist;
 vorausgesetzt, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² unsubstituiertes Phenyl ist.

8. Eine Verbindung der Formel IA, worin

R¹ gleich CH₃ ist;

R⁴ Wasserstoff oder Methyl ist;

R⁶ H; F; Cl; CH₃; C₁-C₆-Alkoxy oder Phenoxy, substituiert mit Halogen, CH₃, CH₃O oder NO₂, ist;

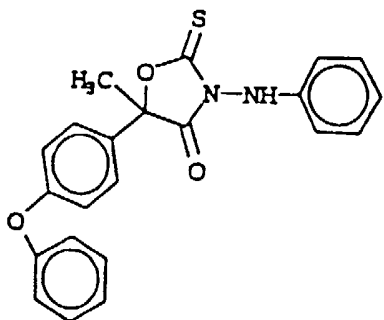
R⁶ H oder F ist und

R¹⁰ F; H oder CH₃ ist;

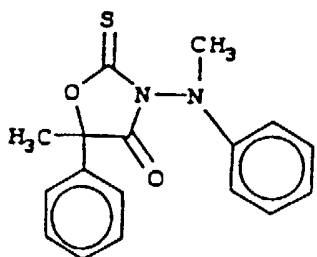
vorausgesetzt, daß R² nicht unsubstituiertes Phenyl ist.

Auf Grund der größten fungiziden Aktivität und/oder Einfachheit der Synthese werden die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt:

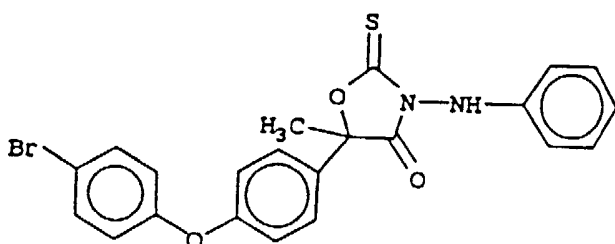
(1) 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



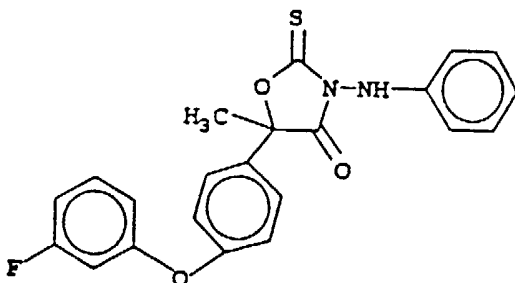
(2) 5-Methyl-5-phenyl-3-(N'-phenyl-N'-methylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S) Enantiomer.



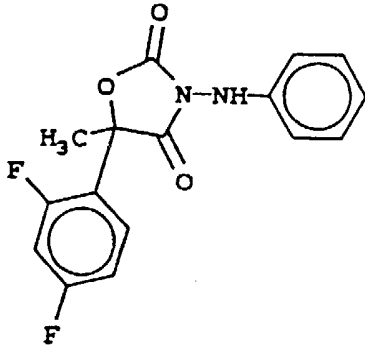
(3) 5-[4-(4-Bromphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



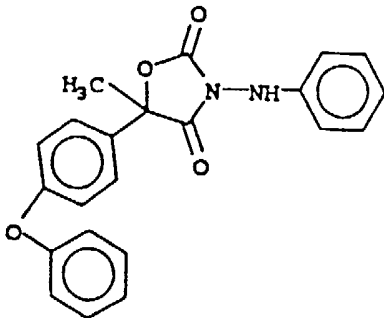
(4) 5-[4-(3-Fluorphenoxy)phenyl]-5-methyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und dessen (S)-Enantiomer.



(5) 5-(2,4-Difluorphenyl)-5-methyl-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



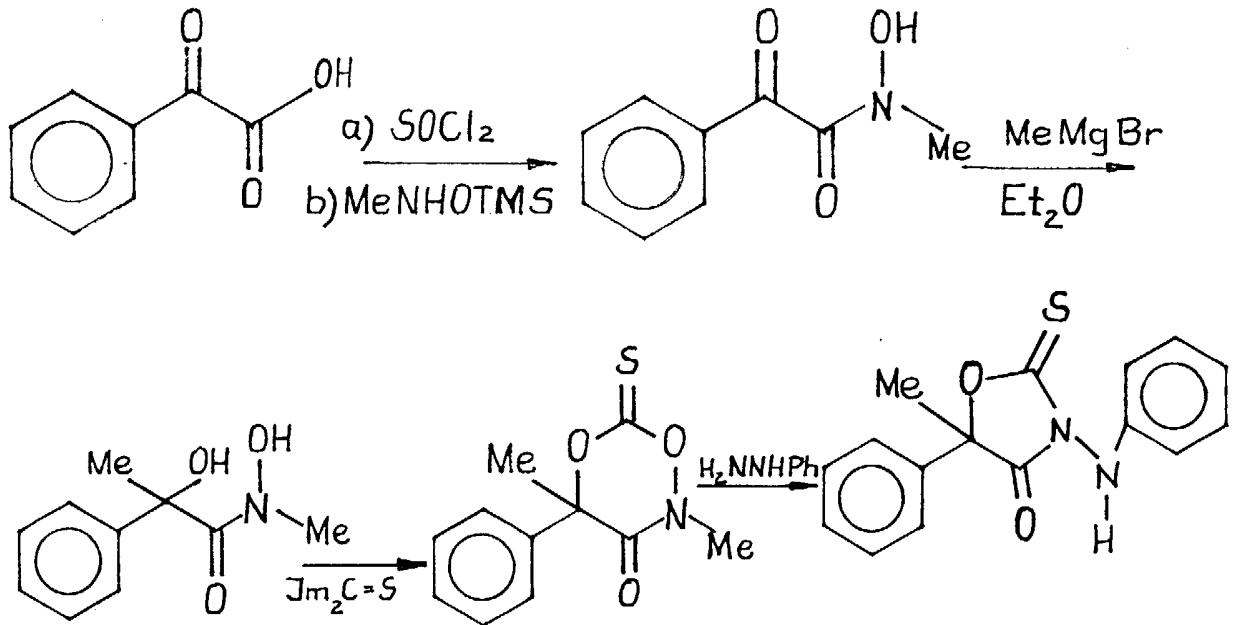
(6) 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidindion und dessen (S)-Enantiomer.



Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Synthese

Die Verbindungen der Erfindung können nach der unten ausgeführten Route für 5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon hergestellt werden:

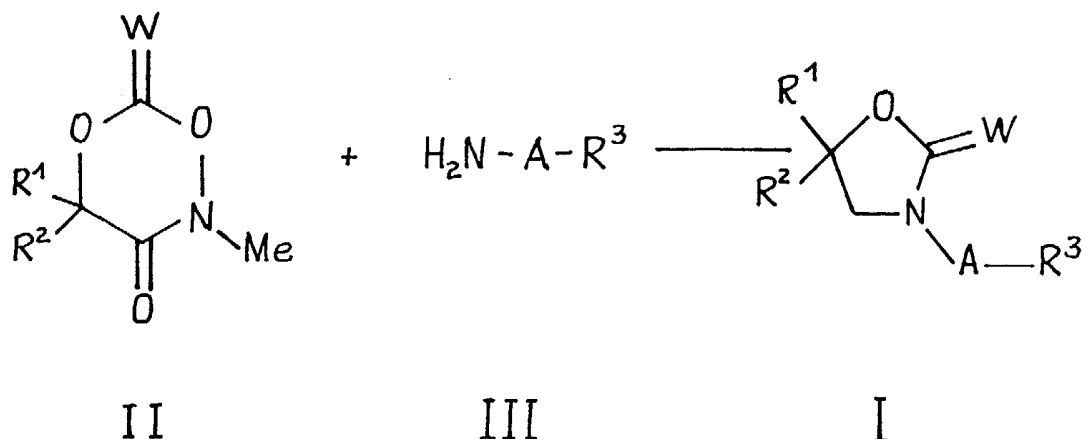


Einzelheiten dieser Verfahren und verwandter Verfahren werden in den folgenden Gleichungen beschrieben.

Fachleute werden erkennen, daß Verbindungen der Formel I in Gleichung 1 ein Chiralitätszentrum aufweisen, wenn R¹ und R² verschieden sind. Diese Erfindung bezieht sich auf racemische Gemische und auf reine Enantiomere. Obwohl bei einer gegebenen Verbindung der Formel I ein Enantiomer eine überlegene fungizide Aktivität haben kann, fehlt dem anderen Enantiomer die Aktivität nicht, noch beeinträchtigt er die Aktivität des stärkeren Enantiomers.

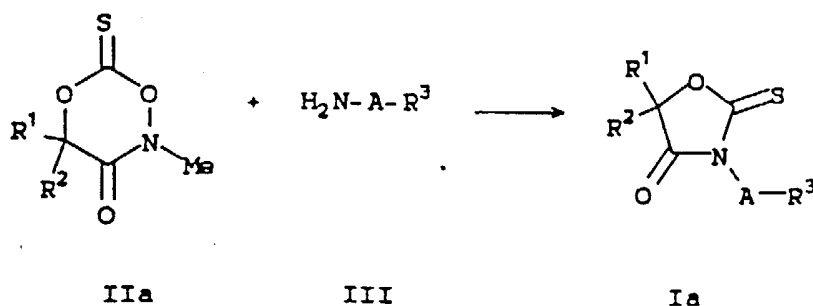
Wie in der Gleichung 1 gezeigt wird, können Verbindungen der Formel I hergestellt werden durch Behandlung von Heterocyclen des Typs II mit einem geeigneten Amin III.

Gleichung 1



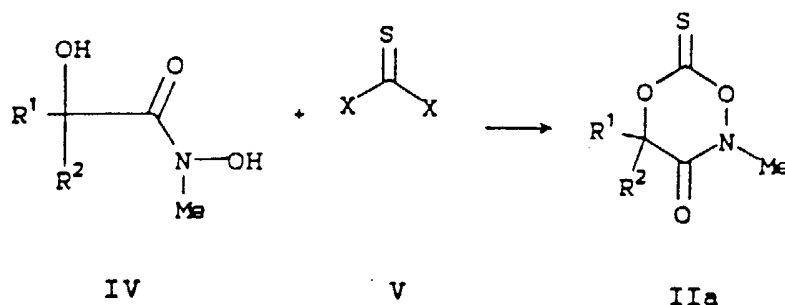
Die Reaktionen können bei 0°C bis 50°C in einem inertem Lösungsmittel, wie Methylchlorid, THF oder Benzol, durchgeführt werden. Detaillierte experimentelle Verfahren werden in den unten angeführten Referenzen offenbart. Verbindungen, die durch Formel I beschrieben werden, bei welchen W gleich S ist, können so hergestellt werden, wie das in Gleichung 2 veranschaulicht wird.

Gleichung 2



Die Behandlung von Thioxodioxazinonen IIa mit Hydroxylaminen (A = O) oder Hydrazinen (A = NR⁴) in einem inertem Lösungsmittel, wie Methylchlorid, Benzol oder THF, bei Temperaturen zwischen -10°C und 35°C ergibt die Thioxooxazolidinone Ia (Geffken, D., Z. Naturforsch, 1983, 38b, 1008). Die Thioxodioxazinone IIa werden nach der Gleichung 3 ausgeführten Methode hergestellt.

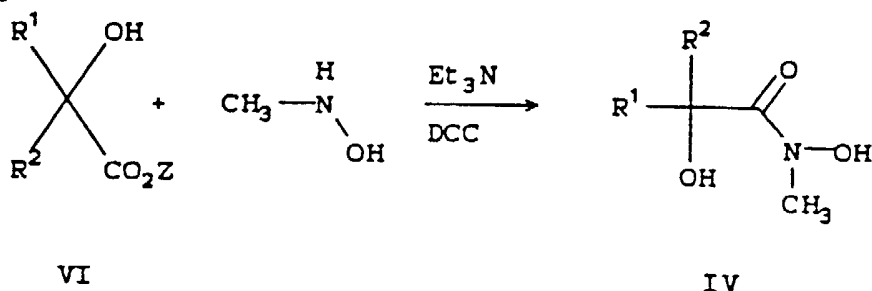
Gleichung 3



Die Hydroxamsäuren IV werden mit einem Schwefelungsmittel V, wie Thiophosgen, bei Anwesenheit einer Base oder von 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (X = Imidazol) reagiert, um die Thioxodioxazinone IIa zu ergeben. Die Reaktionen werden bei -20°C bis 25°C in einem inertem Lösungsmittel durchgeführt. (Geffken, D., Z. Naturforsch, 1983, 38b, 1008) Die Produkte sind im allgemeinen bei Umgebungstemperatur instabil und werden daher unmittelbar nach dem Isolieren mit dem gewünschten Amin III reagiert.

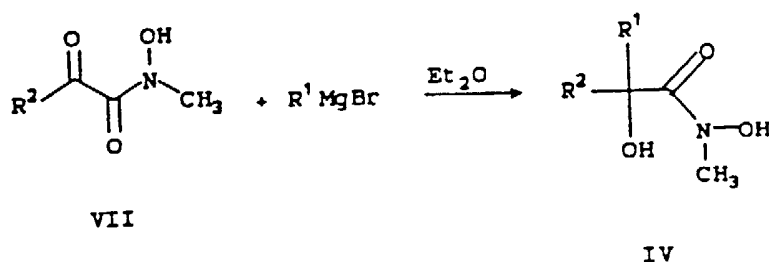
Die Herstellung der Hydroxylamine (Castellino, A. J., Raport, H., J. Org. Chem., 1984, 49, 1348) (III, A = O) und Hydrazine (J. Timberlake, J. Stowell, The Chemistry of the Hydrazol, Azo and Azoxy Groups (Die Chemie der Hydrazo-, Azo- und Azoxygruppen) (S. Patai, Hsg.) John Wiley and Sons, Ltd., London (1975), S. 69; Demers, J. P., Klaubert, D. J., Tetrahedron Lett., 1987 (4933) (III, A = NR⁴) kann von Fachleuten nach den in der Literatur beschriebenen Methoden ausgeführt werden. Die Synthese der erforderlichen Hydroxamsäuren IV kann nach verschiedenen bekannten Methoden ausgeführt werden. Wie in der Gleichung 4 gezeigt wird, ergibt die Kondensation einer α -Hydroxycarbonsäure VI (Z = H) mit N-Methylhydroxylammoniumchlorid die gewünschten Hydroxamsäuren IV. (Geffken, D., Kampf, H., J. Chem. Ztg., 1979, 103, 19) Triethylamin wird üblicherweise als zugesetzte Base verwendet und 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Dehydratisierungsmittel eingesetzt.

Gleichung 4



2-Hydroxykarbonsäuren können in kommerziellen Quellen erworben oder generell aus Ketonen oder Aldehyden durch Bildung von Cyanhydrinen und anschließende Hydrolyse hergestellt werden, wie das in Fachkreisen bekannt ist. Beispielsweise beschreibt *Org. Syn. Coll.*, Bd. IV, 58 (1968) die Herstellung von Atrolactinsäure aus Acetophenon. Ester können aus den 2-Hydroxycarbonsäuren nach Methoden hergestellt werden, die in Fachkreisen bekannt sind. Als Alternative dazu können Aryl- α -hydroxycarbonsäureester durch Behandlung von Pyruvatestern mit nucleophilen metallhaltigen organischen Reagentien, wie Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium, hergestellt werden, wie das in der Fachliteratur beschrieben wird (Salomon, R. G., Pardo, S. N., Ghosh, S., *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 4692). Das „Dictionary of Organic Compounds“ (Wörterbuch organischer Verbindungen), Bd. 3, 4. Aufl. (1965), S. 1791 (Oxford Univ. Press), führt Atrolactinsäure und Ester auf. Alternative Methoden zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV sind in der Fachliteratur bekannt. Wie in der Gleichung 5 veranschaulicht wird, können α -Hydroxyhydroxamsäuren IV auch durch Behandlung von α -Ketohydroxamsäuren VII mit einem Überschuß eines Grignarschen Reagens¹ synthetisiert werden. (Geffken, D., Burchardt, A., *Arch. Pharm.*, 1988, 321, 311.) Die Reaktionen werden in Ether am Rückfluß für die Dauer von 2 bis 6 Stunden durchgeführt.

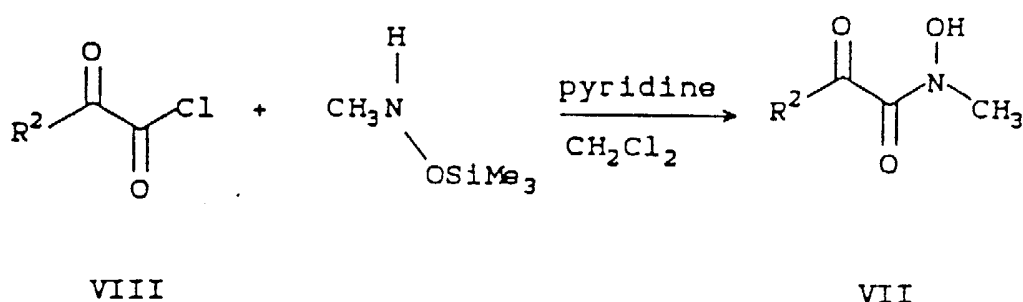
Gleichung 5



Dieses Verfahren ist dann am besten geeignet, wenn R^2 der Hydroxamsäuren VII eine nichtenolisierbare Gruppe, beispielsweise Phenyl, ist.

Die α -Ketohydroxamsäuren VII können durch Kondensation der Gloxylsäurechloride VIII, die von den entsprechenden Carbonsäuren abgeleitet wurden (Geffken, D., Burchardt, A., *Arch. Pharm.*, 1988, 321, 311), mit O-Trimethylsilyl-N-Methylhydroxylamin hergestellt werden (Geffken, D., Burchardt, A., *Arch. Pharm.*, 1988, 321, 311) (Gleichung 6).

Gleichung 6

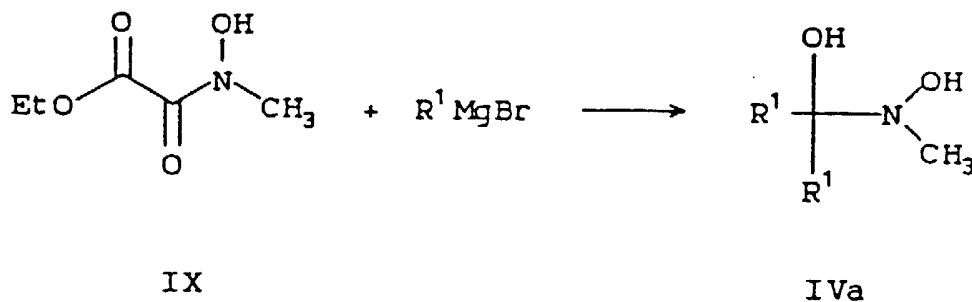


Diese Reaktionen können in einem Gemisch aus Pyridin und Methylenchlorid bei 0°C bis 25°C durchgeführt werden.

Die Ausgangs- α -Ketocarbonsäuren VIII werden entweder von kommerziellen Quellen gekauft oder durch Oxydation des entsprechenden Methylketons mit Selen(IV)-oxid gewonnen. (Hallmann, G., Haegele, K., *Annalen*, 1963, 662, 147).

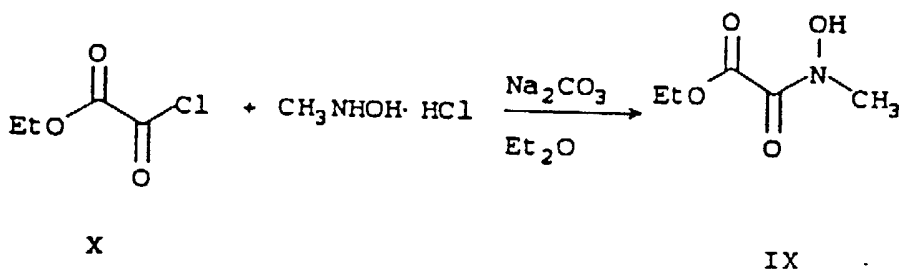
Eine dritte Methode zur Herstellung von α -Hydroxyhydroxamsäuren IV ist eine spezielle Methode für Beispiele, in denen $\text{R}^1 = \text{R}^2$ (IVa). Diese Methode, die in der Gleichung 7 veranschaulicht wird, beinhaltet den Zusatz eines Überschußes eines Grignardschen Reagens¹, im typischen Fall von fünf Äquivalenten, zu einer Lösung der Hydroxamsäuren IX in Ether. (Geffken, D., *Arch. Pharm.*, 1987, 320, 382.) Die Reaktionen werden normalerweise am Rückfluß ausgeführt.

Gleichung 7



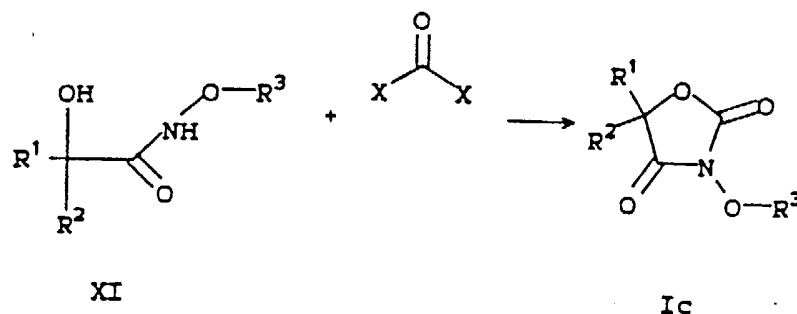
Die Ausgangs-Hydroxamsäuren IX werden durch Behandlung von Ethyloxalylchlorid X mit N-Methylhydroxylammoniumchlorid hergestellt. Natriumcarbonat wird als Säurereinigungsmittel zugesetzt (Gleichung 8). (Geffken, D., *Arch. Pharm.*, 1987, 320, 382.)

Gleichung 8



Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen W und A gleich 0 sind (Ic), werden nach den in der Gleichung 9 gezeigten Methoden hergestellt.

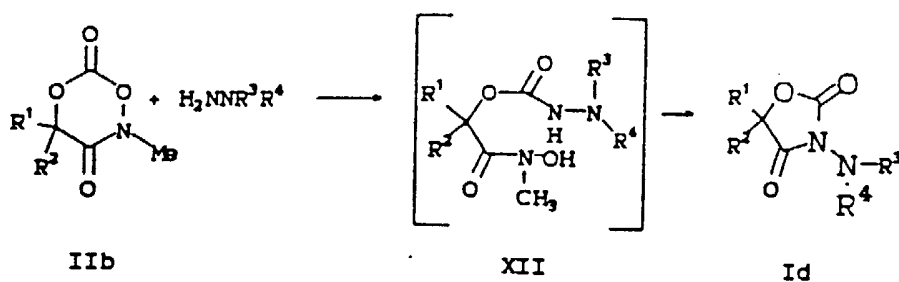
Gleichung 9



Der Zusatz eines Carbonylierungsmittels, z.B. von Phosgen (X = Cl), 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (X = Imidazol) oder Oxalylchlorid, zu Hydroxamsäuren des Typs XI ergibt Dioxotetrahydrooxazole Ic. Die Cyclisierungen können in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise Benzol oder Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C durchgeführt werden. Experimentelle Einzelheiten für Reaktionen dieses Typs wurden ebenso an anderer Stelle gegeben wie für die Herstellung der Ausgangs-Hydroxamsäuren XI. (Geffken, D., Zinner, G., *Chem. Ber.*, 1973, 106, 2246.)

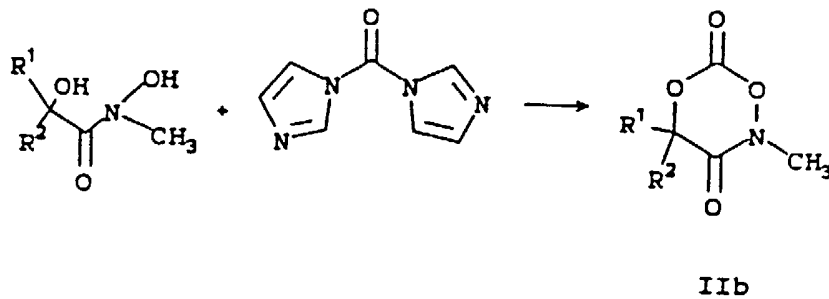
Verbindungen der Formel I, bei denen W gleich O ist und A NR⁴ ist (Id) werden durch Behandlung von Hydroxamsäuren IIb mit verschiedenen Hydrazinen synthetisiert, wie es die Gleichung 10 veranschaulicht. In Abhängigkeit von der Art der Substituenten an IIb und dem reagierenden Hydrazin, können die N-Aminocarbamat-Zwischenprodukte XII isoliert oder nicht isoliert werden. In Fällen, in denen der Ringschluß unter den Reaktionsbedingungen nicht spontan erfolgt, induziert die Behandlung von XII mit Triethylamin in einem inerten Lösungsmittel (wie THF) bei Temperaturen zwischen 25°C und 80°C die Cyclisierung zu Id. (Geffken, D., *Arch. Pharm.*, 1982, 315, 802; Geffken, D., *Synthesis*, 1981, 38.)

Gleichung 10



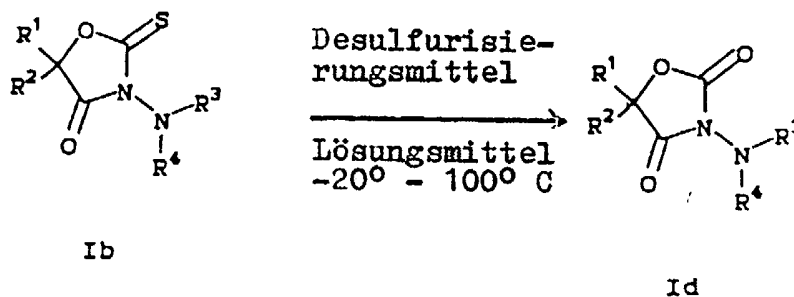
Die Dioxazindione IIb werden leicht aus der entsprechenden α -Hydroxyhydroxamsäure durch Behandlung mit 1,1'-Carbonyldiimidazol hergestellt (Gleichung 11). Die Cyclisierung erfolgt in einem inerten Lösungsmittel, wie Methylenechlorid, und ist bei 25°C in weniger als einer Minute abgeschlossen. (Geffken, D., Arch. Pharm., 1982, 315, 802; Geffken, D., Synthesis, 1981, 38.)

Gleichung 11



Neben den oben beschriebenen Methoden können Oxazolidindione, die durch Formel I beschrieben werden, wobei W gleich O ist, durch Desulfurisieren der Thioxooxazolidinone hergestellt werden, wie das in Gleichung 12 gezeigt wird.

Gleichung 12



Ein allgemeines Verfahren für die Herstellung der Oxazolidindione wird unten beschrieben. Das Thioxooxazolidinon (Ib) wird in einem wasservermischbaren, organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dioxan, Tetrahydrofuran usw., aufgelöst. Bevorzugt werden Methanol und Aceton. Die Lösung wird mit einem Desulfurierungsmittel, wie wäßrigem OXONE® (KHSO₅), wäßrigem Silbernitrat, Bleichmittel (NaOCl), verschiedenen Peroxiden und Persäuren oder anderen Reagentien, von denen Fachleuten bekannt ist, daß sie Schwefel oxydieren, behandelt. Bevorzugt werden wäßriges OXONE® und wäßriges Silbernitrat. Das Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen zwischen etwa -20°C und etwa 100°C gerührt, bis die Reaktion abgeschlossen ist.

Das Produkt kann durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und durch Waschen mit Wasser in einem wasser-nichtmischbaren Lösungsmittel, wie Methylenechlorid oder Ether, gereinigt werden. Trocknen, Verdampfen des Lösungsmittels, gefolgt von einer weiteren Reinigung durch Rekrystallisation oder Chromatographie, ergeben reine Oxazolidindione, Id.

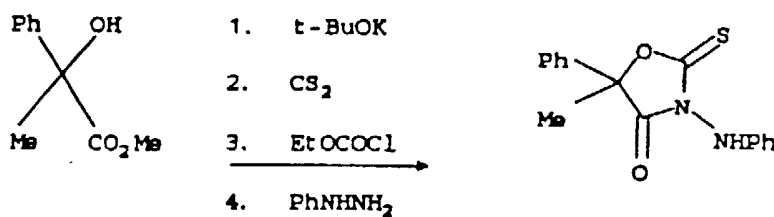
Ein neuartiges Verfahren zur zügigen Herstellung von Thioxooxazolidinonen Ib mit guter Ausbeute wird hier ebenfalls offenbart. Das Verfahren umfaßt vier sequentielle Reaktionen:

- (1) Reaktion eines 2-Hydroxycarbonsäureesters mit einer Base;
- (2) Reaktion des Produktes aus Reaktion (1) mit Kohlendisulfid;
- (3) Reaktion des Produktes aus Reaktion (2) mit einem Acylierungsmittel und
- (4) Reaktion des Produktes aus Reaktion (3) mit einem substituierten Hydrazin.

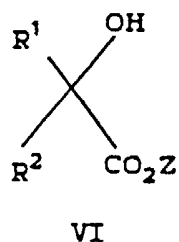
Diese Folge von Reaktionen kann zweckmäßig in einem einzigen Reaktionsgefäß ohne Isolierung der chemischen Zwischenprodukte erfolgen.

Das Verfahren wird in der Gleichung 13 für den speziellen Fall der Herstellung von 5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon und in der Gleichung 14 für den allgemeinen Fall dargestellt.

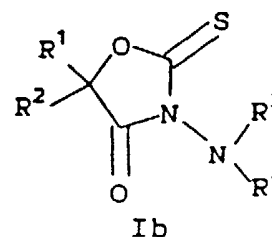
Gleichung 13



Gleichung 14



1. Base
 2. CS₂
 3. Acylierungsmittel
-
4. H₂NNR³R⁴



Die Herstellung der α -Hydroxyester VI in der Gleichung 14 wird oben behandelt. Die Estergruppe kann Alkyl (C₁-C₁₂), Alkenyl (C₃-C₄), Cycloalkyl (C₃-C₁₂), Cycloalkylalkyl (C₆ bis C₇), Alkoxyalkyl (C₂-C₄) oder Benzyl sein. Auf Grund der Einfachheit der Synthese, der niedrigeren Kosten oder des größeren Nutzens werden Ester bevorzugt, bei denen Z ein C₁-C₄-Alkyl ist.

Thioxooxazolidinone Ib, die nach dieser Methode hergestellt und aus Gründen der Einfachheit der Synthese, der niedrigeren Kosten oder des größeren Nutzens bevorzugt werden, sind Verbindungen, bei denen

R¹ Methyl ist;

R² Phenyl, substituiert mit R⁵ und R⁶, ist;

R³ Phenyl, substituiert mit R¹⁰, ist und

R⁴ Wasserstoff ist.

Fachleuten dürfte es selbstverständlich sein, daß bei jedem der Reaktionsschritte in der Gleichung 14 die optimale Kombination von Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Stöchiometrie, Lösungsmittel(n) und ähnlichen von dem exakten Produkt, das hergestellt wird, sowie von der relativen Bedeutung dieser Faktoren und den Ergebnissen des einzelnen Anlagenfahrers abhängig ist. Beispielsweise:

Sollte die Reaktionszeit ausreichend sein, um die gewünschte Reaktion zu bewirken; sollte die Reaktionstemperatur ausreichend sein, um die gewünschte Reaktion in der gewünschten Zeit ohne unangemessene Zersetzung oder Nebenreaktionen zu bewirken; sollte die Stöchiometrie der Reaktionsmittel im allgemeinen den theoretischen Werten entsprechen, was im Interesse der Wirtschaftlichkeit liegt, mit den Abweichungen, die zur Kompensation von Verdampfungs- oder anderen Verlusten notwendig sind, und kann das (können die) Lösungsmittel so ausgewählt werden, daß z. B. die Reaktionsbestandteile eine beachtliche Löslichkeit haben, um relativ schnelle Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen.

Im Reaktionsschritt 1 sind brauchbare Basen die, welche zur Deprotonierung der Hydroxylgruppe ohne unannehmbare Nebenwirkungen in der Lage sind. Dazu gehören die tertiären Alkoxide, Hydride und Hydroxide von Alkalimetallen. Im Interesse einer höheren Löslichkeit, Reaktivität, Einfachheit oder Sicherheit der Anwendung, höherer Ausbeute oder Wirtschaftlichkeit werden dabei die tertiären Kaliumalkoxide, wie Kalium-tert.-butoxid und Kalium-tert.-amylat, bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Kalium-tert.-butoxid.

Brauchbare Lösungsmittel sind die 2-Hydroxycarbonsäureester selbst und generell die nichthydroxylichen Lösungsmittel, einschließlich Ether (z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Dimethoxyethan), Ester (z. B. Methyl- und Ethylacetat), Amide (z. B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, 1-Methyl-2-pyrrolidon) und ähnliche und Gemische, welche eines oder mehrere dieser Lösungsmittel enthalten. Bevorzugt werden von diesen Lösungsmitteln die, bei denen eine beachtliche Löslichkeit der Reaktionsmittel erreicht wird.

Die Temperatur kann zwischen etwa -80°C und etwa +100°C variieren, wobei etwa -20°C bis +80°C bevorzugt werden und etwa -5°C bis +50°C besonders bevorzugt sind. Umgebungstemperatur ist eine zweckmäßige Temperatur zur Ausführung der Reaktion.

Die erforderliche Reaktionszeit ist bei löslichen Reaktionsmitteln kurz. Bei Eis- bis Umgebungstemperaturen werden nicht mehr als einige Minuten, z. B. 0,5 bis 15 Minuten, gebraucht.

In Reaktionsschritt 2 wird Kohlendisulfid (CS₂) mit dem Produkt aus Schritt 1 bei etwa -20°C bis +100°C, vorzugsweise -10°C bis +50°C, für die Dauer von etwa 5 s bis zu etwa 24 Stunden, vorzugsweise für etwa 5 bis 30 Minuten, in Kontakt gebracht. Die Reaktion erfolgt bei löslichen Reaktionsmitteln schnell. Umgebungstemperatur ist eine zweckmäßige Temperatur zur Ausführung der Reaktion.

In Reaktionsschritt 3 wird ein Acylierungsmittel, das zur Bildung eines Mischanhydrids mit dem Produkt aus Reaktionsschritt 2 in der Lage ist, mit dem Produkt aus Reaktionsschritt 2 in Kontakt gebracht. Zu diesen Acylierungsmitteln gehören Chlorameisensäureester, z. B. Methylchlorameisensäureester, Ethylchlorameisensäureester, Propylchlorameisensäureester, Butylchlorameisensäureester und Benzylchlorameisensäureester, und andere Acylierungsmittel. Bevorzugte Acylierungsmittel sind Methyl- und Ethylchlorameisensäureester. Die Reaktion verläuft schnell und ist bei löslichen Reaktionsmitteln in etwa 5 Sekunden bis zu einer Stunde abgeschlossen. Die meisten Reaktionen sind in etwa 1 bis 30 Minuten abgeschlossen. Die Temperatur kann zwischen etwa -20°C und +50°C betragen. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen etwa -10°C und +25°C. Eis- bis Umgebungstemperaturen sind ein zweckmäßiger Temperaturbereich für die Ausführung dieser Reaktion.

In Reaktionsschritt 4 wird das substituierte Hydrazinreaktionsmittel mit dem Produkt aus Reaktionsschritt 3 in Kontakt gebracht. Das substituierte Hydrazin kann als freie Base oder als ein Gemisch des sauren Salzes mit einem zugesetzten Säurereinigungsmittel, wie einer tertiären Aminbase (z. B. Triethylamin, N,N-Diisopropyl-N-ethylamin), verwendet werden. Die Reaktion verläuft schnell, bei löslichen Reaktionsmitteln werden nicht mehr als einige Minuten für den Abschluß gebraucht. Die Reaktionszeiten können 10 Sekunden bis zu etwa einem Tag betragen, vorzugsweise etwa 1 Minute bis zu 8 Stunden. Die Reaktionstemperaturen können zwischen etwa -20°C und +100°C liegen. Eis- bis Umgebungstemperaturen sind ein geeigneter Bereich für die Durchführung der Reaktion.

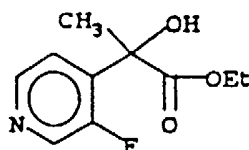
Das Produkt aus Schritt 4 kann durch Verdampfung des Reaktionslösungsmittels isoliert werden, und es kann, wenn das gewünscht wird, durch Auflösen in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (z. B. Kohlenstofftetrachlorid, Butylchlorid, Ether), Waschen mit Wasser, Mineralsäure und Base, gefolgt vom Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels, dem sich wiederum Kristallisation oder Chromatographie nach Wunsch anschließen, gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Verbindungen, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden können, werden in den folgenden Beispielen und Tabellen beschrieben und sollen nur exemplarisch, nicht allumfassend, sein.

Beispiel 1

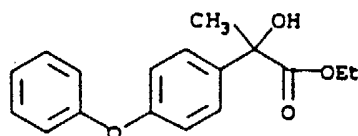
Ethyl-2-(3-Fluorpyrid-4-yl)lactat



Eine Portion zu 27 ml einer kommerziell erhältlichen 2,03 M Lithiumdiisopropylamid-THF/Heptan-Lösung (Lithco) wurde mit 50 ml trockenem THF verdünnt, unter Stickstoff auf -60°C abgekühlt und gerührt, während eine Lösung von 4,3 ml (4,8 g, 50 mmol) 3-Fluorpyridin in 10 ml trockenem THF mit einer Geschwindigkeit zugegeben wurde, durch welche das Gemisch unter -55°C gehalten wurde. Die resultierende Aufschlämmung wurde bei -60°C weitere 30 Minuten gerührt, und dann wurde unter fortgesetztem Rühren und Kühlen eine Lösung von 6,0 ml (6,4 g, 55 mmol) Ethylpyruvat in 30 ml trockenem THF so schnell wie möglich zugesetzt, während eine Innentemperatur von -60°C aufrechterhalten wurde. Man ließ die resultierende dünne Aufschlämmung auf -10°C ansteigen und verdünnte sie dann mit jeweils 200 ml Wasser und Ether. Die wäßrige Phase wurde durch den Zusatz von 1 N wäßriger HCl auf einen pH-Wert von 7 eingestellt, die Etherphase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase wurde mit zwei 100-ml-Portionen Ether extrahiert, und die kombinierten Etherphasen wurden mit drei 100-ml-Portionen Wasser und 10 ml Sole gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, so daß 5,8 g eines dunkelbraunen Öls zurückblieben. Chromatographie über Kieselgel, wobei mit Methylchlorid-Methanol im Verhältnis 99:1 eluiert wurde, ergab 3,7 g (35%) der Titelverbindung als einen blaßgelben, festen Stoff: Schmelzpunkt 56°C – 60°C ; IR (Nujol-Technik); 2600–3400, 1755, 1730 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3 , 200 MHz) 1,2 (3H, t, J = 7), 1,8 (3H, s), 3,9 (1H, s), 4,3 (2H, q, J = 7), 7,5 (1H, d von d, J = 5, 7), 8,4–8,5 (2H, m).

Beispiel 2

Ethyl-2-(4-phenoxyphenyl)lactat



Ein 250-ml-Kolben, der mit magnetischer Rührvorrichtung, Wasserkondensator, 125-ml-Tropftrichter, Thermometer und Stickstoffeinlaß ausgestattet war, wurde mit 2,7 g (110 mmol) Magnesiummetall beschickt und mit einer Heizpistole unter einer starken Stickstoffspülung getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde der Trichter mit einer Lösung von 17,5 ml (24,9 g, 100 mmol) 4-Bromdiphenylether in 67 ml trockenem THF beschickt, und 10 ml ließ man in den Kolben laufen. Unter Rühren begann spontan die Grignard-Synthese, und der Rest der Bromidlösung wurde über 15 Minuten zugesetzt, wobei die Innentemperatur bei 67°C – 68°C gehalten wurde. Nach Abschluß des Zusatzes blieb die Temperatur 5 Minuten lang bei 68°C , dann begann sie zu fallen und erreichte nach 45 Minuten 30°C .

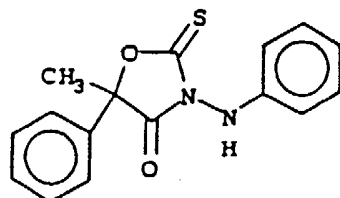
In der Zwischenzeit wurden ein 250-ml-Kolben, eine magnetische Rührvorrichtung und ein 125-ml-Tropftrichter, die ofengetrocknet worden waren, heiß unter Stickstoff montiert und abkühlen lassen. Dann wurde ein Tieftemperaturthermometer hinzugefügt, der Kolben wurde mit einer Lösung von 11,5 ml (12,2 g, 105 mmol) Ethylpyruvat in 66 ml trockenem THF beschickt, und die Lösung des Grignardschen Reagens' wurde mit einer Spritze in den Tropftrichter übertragen. Die Pyruvatlösung wurde auf -10°C abgeschreckt, und man ließ die Grignard-Lösung über 15 Minuten unter gutem Rühren und Kühlen einlaufen, um eine Innentemperatur von -5°C bis -10°C aufrechtzuerhalten.

Die resultierende Lösung wurde gerührt und mit 50 ml Wasser behandelt, gefolgt von 50 ml gesättigtem wäßrigem Ammoniumchlorid, was zwei klare Phasen ergab. Diese wurden getrennt, und die obere Phase wurde einer Dreheindampfung unterzogen, um den größten Teil des THF zu entfernen. Der Zusatz von 50-ml-Portionen von Wasser und Methylchlorid ergab zwei klare Phasen.

Diese wurden getrennt, die wäßrige Phase wurde mit weiteren 25 ml Methylchlorid gewaschen, und die kombinierten organischen Phasen wurden mit Wasser und Sole gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, so daß 23,8 g eines gelb-orangen Öls zurückblieben. Durch Kugelrohr-Destillation bei $140^{\circ}\text{C}/0,1\text{--}0,2\text{ mm}$ für die Dauer von 60 Minuten wurden flüchtige Verunreinigungen entfernt, so daß 17,1 g (60%) des Produktes als ein klares, orangenes Öl zurückblieben: n_D^{26} 1,5555; IR (klar) 3490, 1725 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3 , 200 MHz) 1,3 (3H, t, J = 7), 1,8 (3H, s), 3,8 (1H, breites s), 4,2 (2H, m), 6,9–7,0 (4H, m), 7,1 (1H, t, J = 7), 7,3 (2H, t, J = 7), 7,5 (2H, d, J = 9).

Beispiel 3

Herstellung von 5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon



Eine Lösung von Methylatrolactat (7,64 g, 0,0424 mol) in Tetrahydrofuran (80 ml) wurde gerührt und in einem Eisbad gekühlt, und Kalium-tert.-butoxid (4,76 g, 0,0424 mol) wurden zugesetzt. Das Eisbad wurde weggenommen, und das Gemisch wurde 10 Minuten lang gerührt. Das Verfahren ergab eine klare, gelbe Lösung bei 21°C.

Kohlendisulfid (2,8 ml, 0,046 mol) wurde zugesetzt und bewirkte die Bildung einer orangenen Farbe sowie einen Temperaturanstieg auf 32°C. Die Lösung wurde in einem Eisbad 10 Minuten lang gekühlt, was ein Absinken der Temperatur auf 4°C bewirkte.

Der eisgekühlten Lösung wurde Ethylchlorameisensäureester (4,1 ml, 0,043 mol) zugesetzt, was die Bildung eines trüben, gelben Gemischs und einen Temperaturanstieg auf 12°C bewirkte. Das Gemisch wurde unter Köhlen im Eisbad 5 Minuten lang gerührt, bis die Temperatur auf 5°C sank.

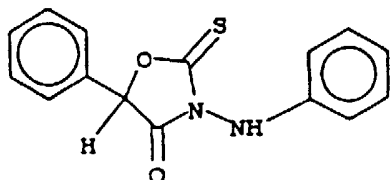
Phenylhydrazin (97%, 4,5 ml, 0,044 mol) wurde zugesetzt. Die Temperatur stieg auf 24°C, während das Kühlbad weiter eingesetzt wurde. Nachdem die Temperatur auf 20°C gefallen war, wurde das Gemisch 10 Minuten gerührt, anschließend wurde es unter vermindertem Druck zu einem Öl eingedampft.

Das Öl wurde mit 1-Chlorbutan und Wasser gemischt, und die Schichten wurden getrennt. Die organische Schicht wurde mit 1 N HCl, Wasser und gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Lösung wurde getrocknet (Magnesiumsulfat), filtriert und unter vermindertem Druck zu einem Öl eingedampft. Das Öl wurde aus Kohlenstofftetrachlorid/Hexan (~40 ml/20 ml) kristallisiert, was das Produkt (7,40 g, 58,5% des theoretischen Wertes) als einen hellgelben, festen Stoff ergab, Schmelzpunkt 104°C bis 105°C. Das Produkt wurde durch Rekristallisation aus Kohlenstofftetrachlorid/Hexan mit 93% Ausbeute weiter gereinigt.

Bei einer anderen Herstellung des gleichen Produkts wurde Kohlenstofftetrachlorid anstelle von 1-Chlorbutan während der Aufarbeitung eingesetzt. Die Kristallisation aus der Kohlenstofftetrachloridlösung durch Verdünnung mit Hexan ergab das Produkt mit einer Ausbeute von 54%. Die Rekristallisation aus Isopropanol/Wasser ergab das Produkt als einen weißen, festen Stoff, Schmelzpunkt 108°C–109°C mit einer Ausbeute von 92%.

Beispiel 4

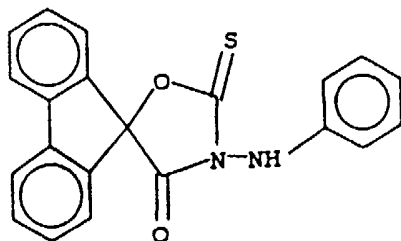
Herstellung von 5-Phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon



Eine gerührte Lösung von Kalium-tert.-butoxid (11,22 g, 0,1 mol) in Tetrahydrofuran (100 ml), die bei 0°C bis –5°C gehalten wurde, wurde portionsweise mit einer Lösung von Methylmandelat (16,62 g, 0,1 mol) in Tetrahydrofuran (70 ml) behandelt, was eine orange-rote Lösung ergab. Nach 4 Minuten wurde Kohlendisulfid (6,04 ml, 0,1 mol) zugesetzt. Nach 5 Minuten bei 0°C bis –5°C wurde die orangene Lösung auf –30°C gekühlt und mit Ethylchlorameisensäureester (9,5 ml, 0,1 mol) behandelt. Nach 2 Minuten wurde die Lösung auf –10°C erwärmt. Nach fünf Minuten bei –10°C wurde die Lösung auf –30°C gekühlt und mit 97%igem Phenylhydrazin (10,1 ml, 0,1 mol) behandelt. Die gelbe Lösung wurde auf 25°C erhitzt, und nach 10 Minuten wurde das Gemisch unter vermindertem Druck zu einem trüben Öl eingedampft. Das Öl wurde mit Wasser und 1-Chlorbutan gemischt, die Schichten wurden getrennt, und die organische Lösung wurde mit 1 N HCl, Wasser (zweimal) und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die getrocknete (Magnesiumsulfat) Lösung wurde unter vermindertem Druck zu einem gelb-orangen Öl eingedampft, und das Öl wurde in Chloroform aufgelöst. Ein Kieselgelfiltrieren der Chloroformlösung, gefolgt vom Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck, ergab ein grünes Öl, das fest zu werden begann. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus 1-Chlorbutan. Dieses Verfahren ergab das Produkt als 9,9 g (35% des theoretischen Wertes) eines weißen, festen Stoffs, Schmelzpunkt 140°C–141°C. Das Infrarotspektrum (Nujol-Suspensionstechnik) zeigte die charakteristische Absorption bei 3295 cm⁻¹ (N-H) und 1760 cm⁻¹ (Imid C=).

Beispiel 5

Herstellung von 3'-(Phenylamino)-2'-thioxospiro(9H-fluoren-9,5'-oxazolidin)-4'-on

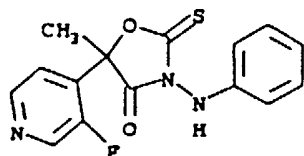


Eine Lösung von 9-Hydroxy-9-fluorencarbonsäure, Methylester (8,91 g, 0,0371 mol) in Tetrahydrofuran (89 ml) wurde mit Kalium-tert.-butoxid (4,16 g, 0,0371 mol) behandelt. Nach 6 Minuten wurde die Lösung in einem Eisbad gekühlt und Kohlendisulfid (2,3 ml, 0,038 mol) zugesetzt. Nach 7 Minuten wurde der kalten Lösung Ethylchlorameisensäureester (3,6 ml, 0,038 mol) zugesetzt. Nach 7 Minuten wurde 97%iges Phenylhydrazin (3,9 ml, 0,038 mol) zugesetzt. Nach 3 Minuten wurde das Gemisch unter vermindertem Druck zu einem gelben Sirup eingedampft. Der Sirup wurde mit 1-Chlorbutan und Wasser behandelt, und die organische Schicht wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser, 1 N HCl und Wasser gewaschen. Die getrocknete Lösung (über Magnesiumsulfat) wurde filtriert und unter vermindertem Druck zu einem Öl eingedampft. Das Öl wurde aus Kohlenstofftetrachlorid/Hexan kristallisiert, und das feste Produkt wurde durch Sieden mit Isopropanol (ohne den gesamten Feststoff aufzulösen), Köhlen und Filtrieren gereinigt. Das Produkt wurde als 3,56 g (27% des theoretischen Wertes) eines analysenreinen, weißen festen Stoffs gewonnen, Schmelzpunkt 187°C–189°C.

Analyse berechnet für $C_{21}H_{14}N_2O_2S$: C: 70,37, H: 3,94, N: 7,82%. Analyse ermittelt: C: 70,28, H: 4,19, N: 7,68%. Das Infrarotspektrum (Nujol-Suspensionstechnik) zeigte Absorption bei 3275 cm^{-1} (N-H) und 1770 cm^{-1} (Imid C=O).

Beispiel 6

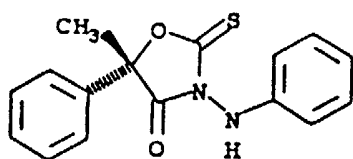
5-(3-Fluorpyrid-4-yl)-5-methyl-3-phenylamino-2-thioxo-4-oxazolidinon



Eine Lösung von 3,2 g (15 mmol) Ethyl-2-(3-fluorpyrid-4-yl)-lactat in 20 ml THF wurde gerührt und in einem Eiswasserbad gekühlt, während portionsweise 1,6 g (15 mmol) festes Kalium-tert.-butoxid zugesetzt wurden. Dann wurde das Kühlbad weggenommen, es wurde 1,0 ml (1,2 g, 15,5 mmol) Kohlendisulfid zugesetzt, das Gemisch wurde 10 Minuten gerührt, das Kühlen wurde wieder aufgenommen, 1,4 ml (1,6 g, 15 mmol) Ethylchlorameisensäureester wurden zugesetzt, das Gemisch wurde 10 Minuten gerührt, 1,5 ml (15 mmol) Phenylhydrazin wurden zugesetzt, die resultierende Aufschlämmung wurde gerührt und auf Zimmertemperatur kommen gelassen, weitere 20 ml THF wurden zugesetzt und das Gemisch wurde weitere 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde dann durch Drehverdampfung entfernt, der Rückstand wurde zwischen 1-Chlorbutan und Wasser aufgeteilt, und die organische Phase wurde abgetrennt, mit 0,1 N wäßriger HCl, Wasser, gesättigtem wäßrigen Natriumhydrogencarbonat, Wasser und Sole gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, so daß 3,7 g eines grünen Gummis zurückblieben. Chromatografie über Kieselgel, wobei mit Methylenchlorid/Methanol im Verhältnis von 98:2 eluiert wurde, ergab 1,7 g (35%) der Titelverbindung als einen halbfesten Stoff. Kristallisation aus Ethylacetat-Hexanen im Verhältnis von 1:1 ergab blaßgelbe Kristalle: Schmelzpunkt $165\text{--}169^\circ\text{C}$; IR (Nujol-Technik) $3200, 3130, 1780\text{ cm}^{-1}$; NMR (CDCl_3 , 200 MHz) 2,2 (3H, s), 6,4 (1H, s), 6,8 (2H, d, J = 8), 7,0 (1H, t, J = 8), 7,3 (2H, t, J = 8), 7,5 (1H, t, J = 6), 8,6 (2H, m). Die Anwendung eines ähnlichen Verfahrens bei Ethyl-2-(2-fluorpyrid-3-yl)acetat ergab 5-(2-Fluorpyrid-3-yl)-5-methyl-3-phenylamino-2-thioxo-4-oxazolidinon, Schmelzpunkt $130^\circ\text{C}\text{--}135^\circ\text{C}$.

Beispiel 7

(S)-5-Methyl-5-phenyl-3-phenylamino-2-thioxo-4-oxazolidinon



Eine Lösung von 1,0 g (6,0 mmol) (S)-Atrolactinsäure in 7 ml Methanol wurde in einem Eiswasserbad gekühlt und gerührt, während 0,70 ml (1,15 g, 9,6 mmol) Thionylchlorid tropfenweise zugesetzt wurden. Das resultierende Gemisch wurde bei Zimmertemperatur eine Stunde lang gerührt, dann unter vermindertem Druck eingeeengt und ergab 1,1 g Methyl-(S)-atrolactat, $n_D^{25} 1,5096$.

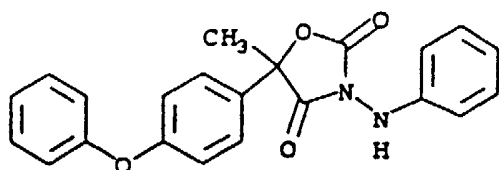
Dieses Material wurde in 10 ml THF aufgelöst, und die Lösung wurde gerührt und in einem Eiswasserbad gekühlt, während 0,68 g (6,1 mmol) festes Kalium-tert.-butoxid in einer Portion zugesetzt wurde. Die resultierende Aufschlämmung wurde bei Zimmertemperatur 40 Minuten lang gerührt, dann wurden 0,40 ml (0,51 g, 6,7 mmol) Kohlendisulfid zugesetzt, was eine Lösung ergab. Die Eiswasserkühlung wurde wieder aufgenommen und nach 10 Minuten wurden 0,58 ml (0,66 g, 6,1 mmol) Ethylchlorameisensäureester zugesetzt, was eine Aufschlämmung ergab.

Nach weiteren 5 Minuten wurden 0,60 ml (0,66 g, 6,1 mmol) Phenylhydrazin zugesetzt, die Kühlung wurde weggenommen und man ließ das Gemisch auf Zimmertemperatur kommen. Der größte Teil des THF wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rest wurde zwischen Wasser und 1-Chlorbutan aufgeteilt, und die organische Phase wurde nacheinander mit 1 N wäßriger HCl, Wasser, gesättigtem wäßrigen Natriumhydrogencarbonat und Sole gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, so daß 1,4 g eines Öls zurückblieben. Die Chromatografie über Kieselgel, wobei mit Methylenchlorid-Hexanen im Verhältnis 70:30 eluiert wurde, ergab 0,89 g (50%) der Titelverbindung als ein Öl, das beim Stehenlassen langsam erstarrte. Kristallisation aus 1-Chlorbutan-Hexanen im Verhältnis von 5:3 ergab farblose Nadeln: Schmelzpunkt $81^\circ\text{C}\text{--}85^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{23} +70,1$ (c = 0,52, EtOH); IR (Nujol-Technik) $3250, 1775\text{ cm}^{-1}$; NMR (CDCl_3 , 200 MHz) 2,05 (3H, s), 6,37 (1H, s), 6,73 (2H, d, J = 8), 7,02 (1H, t, J = 8), 7,24 (2H, t, J = 8), 7,4–7,5 (3H, m), 7,5–7,6 (2H, m).

Die Anwendung eines ähnlichen Verfahrens bei (R)-Atrolactinsäure ergibt (R)-3-(Phenylamino)-5-phenyl-5-methyl-2-thioxo-4-oxazolidinon: Schmelzpunkt $81^\circ\text{C}\text{--}85^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{D23} -70,5$ (c = 0,52, EtOH).

Beispiel 8

Herstellung von 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-(phenylamino)-2,4-oxazolidinon

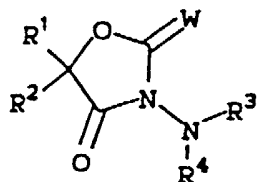


Eine Lösung von 5-Methyl-5-(4-phenoxyphenyl)-3-phenylamino-2-thioxooxazolidin-4-on (2 g, 0,0051 mol) in 50 ml Aceton (0,1 M) wurde bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von KHSO_5 (OXONE®, 4,72 g, 0,0154 mol) in 20 ml Wasser behandelt. Die weiße Aufschlämmung wurde zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 50°C gehalten, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und

filtriert. Der Rückstand wurde mit frischem Aceton gewaschen, und die Filtrate wurden unter vermindertem Druck eingedampft, bis alles Aceton ausdestilliert war. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgelöst und mit Wasser und Sole gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet (MgSO₄), filtriert und eingedampft, um das rohe Produkt zu ergeben. Rekrystallisation aus 1-Chlorbutan und Petrolether ergab 1,68g (88% des theoretischen Wertes) des reinen Produktes als einen weißen, festen Stoff mit einem Schmelzpunkt von 140°C–142°C.

Die Tabellen I und II auf den folgenden Seiten zeigen fungizide Verbindungen, die vorteilhaft nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt werden können. Diese Tabellen stellen nur eine Veranschaulichung der Erfindung dar, sie sind nicht als allumfassend zu betrachten.

Tabelle I

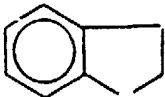
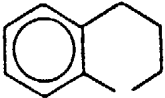
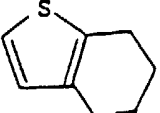
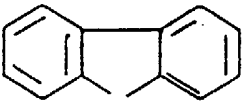


Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
1	S	Me	Ph	Ph	H	109 ¹⁾
2	S	Me	Ph	Ph	H	87 ²⁾
3	S	Me	Ph	Ph	H	87 ³⁾
4	S	H	Ph	Ph	H	142
5	S	Et	Ph	Ph	H	96
6	S	n-Hexyl	Ph	Ph	H	
7	S	n-Butyl	Ph	Ph	H	100
8	S	CF ₃	Ph	Ph	H	
9	S	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Ph	Ph	H	
10	S	Cyclopropyl	Ph	Ph	H	98
11	S	Cyclobutyl	Ph	Ph	H	Öl
12	S	Cyclohexyl	Ph	Ph	H	
13	S	Vinyl	Ph	Ph	H	107
14	S	Allyl	Ph	Ph	H	113
15	S	Acetylenyl	Ph	Ph	H	
16	S	Propargyl	Ph	Ph	H	
17	S	Methoxymethyl	Ph	Ph	H	
18	S	Cyclopropylmethyl	Ph	Ph	H	
19	S	Benzyl	Ph	Ph	H	116
20	S	4'-Methoxybenzyl	Ph	Ph	H	
21	S	4'-Nitrobenzyl	Ph	Ph	H	
22	S	4'-Trifluor-methylbenzyl	Ph	Ph	H	
23	S	4'-Methylbenzyl	Ph	Ph	H	
24	S	2',4'-Dichlorbenzyl	Ph	Ph	H	
25	S	4'-Fluorbenzyl	Ph	Ph	H	
26	S	Me	4-n-Octylphenyl	Ph	H	
27	S	Me	4-(2-Octenyloxy)phenyl	Ph	H	
28	S	Me	4-(2-Propenyl)phenyl	Ph	H	
29	S	Me	4-(2-Octenyl)phenyl	Ph	H	
30	S	Me	4-n-Octylthiophenyl	Ph	H	
31	S	Me	4-(1,1-Dichlorallyl)phenyl	Ph	H	
32	S	Me	4-(2-Butynyl)phenyl	Ph	H	
33	S	H	Me	Ph	H	117
34	S	H	t-Bu	Ph	H	98
35	S	H	i-Pr	Ph	H	107
36	S	H	Cyclohexyl	Ph	H	90
37	S	Me	Me	Ph	H	132

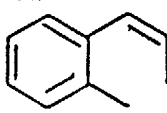
1) racemisches Gemisch, 2) (R)-Enantiomer, 3) (S)-Enantiomer

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
38	S	Benzyl	Me	Ph	H	99
39	S	Me	Phenoxyethyl	Ph	H	77
40	S	Me	n-Hexyl	Ph	H	
41	S	Me	Cyclohexyl	Ph	H	Öl
42	S	Me	4-Chlorphenyl	Ph	H	156
43	S	Me	3-Chlorphenyl	Ph	H	105
44	S	Me	2-Chlorphenyl	Ph	H	170
45	S	Me	4-Fluorphenyl	Ph	H	150
46	S	Me	3-Fluorphenyl	Ph	H	108
47	S	Me	4-Bromphenyl	Ph	H	115
48	S	Me	3,5-Dichlorphenyl	Ph	H	
49	S	Me	3,4-Dichlorphenyl	Ph	H	143
50	S	Me	2,4-Dichlorphenyl	Ph	H	161
51	S	Me	2-Fluorphenyl	Ph	H	123
52	S	Et	2-Fluorphenyl	Ph	H	130
53	S	H	2-Fluorphenyl	Ph	H	
54	S	Vinyl	2-Fluorphenyl	Ph	H	102
55	S	Me	2-Fluorphenyl	4-Fluorphenyl	H	128
56	S	Me	2-Fluorphenyl	2-Methylphenyl	H	129
57	S	Me	2-Fluorphenyl	4-Methylphenyl	H	140
58	S	Me	2-Fluorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	H	148
59	S	Me	2-Fluorphenyl	Ph	Me	134
60	S	Me	2,3-Difluorphenyl	Ph	H	120
61	S	Me	2,5-Difluorphenyl	Ph	H	119
62	S	Me	3,5-Difluorphenyl	Ph	H	135
63	S	Me	2,6-Difluorphenyl	Ph	H	137
64	S	Me	3,4-Difluorphenyl	Ph	H	97
65	S	Me	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	127
66	S	Et	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
67	S	H	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
68	S	Vinyl	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
69	S	Me	2,4-Difluorphenyl	Ph	Me	128
70	S	Me	2,4-Difluorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	H	185
71	S	Me	2,4-Difluorphenyl	4-Fluorphenyl	H	136
72	S	Me	2,4-Difluorphenyl	4-Methylphenyl	H	134
73	S	Me	2,4-Difluorphenyl	2-Methylphenyl	H	
74	S	H	2-Methylphenyl	Ph	H	121
75	S	Me	2-Methylphenyl	Ph	H	115
76	S	Me	4-Methylphenyl	Ph	H	108
77	S	Me	2,5-Dimethylphenyl	Ph	H	
78	S	Me	4-t-Butylphenyl	Ph	H	124
79	S	Me	4-Cyclohexylphenyl	Ph	H	160
80	S	Me	3-Trifluormethylphenyl	Ph	H	133
81	S	Me	3-Nonafluorbutylphenyl	Ph	H	
82	S	Me	2-Methoxyphenyl	Ph	H	
83	S	Me	4-Methoxyphenyl	Ph	H	156

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
84	S	Me	4-Ethoxyphenyl	Ph	H	64
85	S	Me	4-n-Pentyloxyphenyl	Ph	H	79
86	S	Me	4-Allyloxyphenyl	Ph	H	
87	S	Me	3-Methylthiophenyl	Ph	H	
88	S	Me	4-Trifluormethylthiophenyl	Ph	H	
89	S	Me	4-Trifluormethoxyphenyl	Ph	H	
90	S	Me	2-Cyanophenyl	Ph	H	
91	S	Me	4-Cyanophenyl	Ph	H	
92	S	Me	2-n-Pentyloxyphenyl	Ph	H	146
93	S	Me	3-n-Pentyloxyphenyl	Ph	H	67
94	S	Me	4-Dimethylaminophenyl	Ph	H	
95	S	Me	4-(N-Methyl-N-phenylamino)phenyl	Ph	H	
96	S	Me	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	115
97	S	Et	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	
98	S	H	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	
99	S	Me	4-Phenoxyphenyl	Ph	Me	75
100	S	Me	4-Phenoxyphenyl	2-Methylphenyl	H	139
101	S	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Methylphenyl	H	
102	S	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Fluorphenyl	H	
103	S	Me	3-Phenoxyphenyl	Ph	H	Öl
104	S	Me	2-Phenoxyphenyl	Ph	H	156
105	S	Me	4-(4-Chlorphenoxy)phenyl	Ph	H	114
106	S	Me	4-(4-Bromphenoxy)phenyl	Ph	H	111
107	S	Me	4-(4-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	137
108	S	Me	4-(3-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	88
109	S	Me	4-(2-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	
110	S	Me	4-(4-Nitrophenoxy)phenyl	Ph	H	61
111	S	Me	4-(4-Methylphenoxy)phenyl	Ph	H	
112	S	Me	4-(2-Methylphenoxy)phenyl	Ph	H	Öl
113	S	Me	4-Benzoyloxyphenyl	Ph	H	157
114	S	Me	2-Fluor-4-phenoxyphenyl	Ph	H	114
115	S	Me	4-Carbomethoxyphenyl	Ph	H	
116	S	Me	4-Carbophenoxyphenyl	Ph	H	
117	S	Me	3-Pyridyl	Ph	H	
118	S	Me	4-Pyridyl	Ph	H	
119	S	Me	4-Fluor-3-pyridyl	Ph	H	
120	S	Me	3-Fluor-2-pyridyl	Ph	H	
121	S	H	3-(3,5-Dichlorphenoxy)phenyl	Ph	H	130
122	S	H	3-(3-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Ph	H	Öl
123	S	H	3-Phenoxyphenyl	Ph	H	136
124	S	Me	4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Ph	H	
125	S	Me	4-(4-Methoxyphenoxy)phenyl	Ph	H	Öl
126	S	Me	4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl	Ph	H	121
127	S	Me	4-Methansulfonylphenyl	Ph	H	
128	S	Me	4-Nitrophenyl	Ph	H	170
129	S	Me	3-Trifluormethylphenyl	Ph	H	134
130	S	Me	4-Phenylthiophenyl	Ph	H	144

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
131	S	Me	4-Phenylphenyl	Ph	H	172
132	S	Me	2-Naphthyl	Ph	H	152
133	S	Me	1-Naphthyl	Ph	H	139
134	S	Me	2-Thienyl	Ph	H	
135	S	Me	5-Chlor-2-thienyl	Ph	H	
136	S	Me	4,5-Dichlor-2-thienyl	Ph	H	132
137	S	Me	5-Methoxy-2-thienyl	Ph	H	
138	S	Me	3-Methoxy-2-thienyl	Ph	H	
139	S	Me	3-Thienyl	Ph	H	121
140	S	Me	2,5-Dichlor-3-thienyl	Ph	H	146
141	S	Me	2,5-Dimethyl-3-thienyl	Ph	H	88
142	S	Me	2-Phenoxy-3-thienyl	Ph	H	
143	S	Me	2-Nitro-4-thienyl	Ph	H	
144	S	Me	3-Methoxy-4-thienyl	Ph	H	
145	S	Me	2-Furyl	Ph	H	
146	S	Me	3-Furyl	Ph	H	
147	S	Me	2-Pyridyl	Ph	H	
148	S	Me	5-Fluor-3-pyridyl	Ph	H	
149	S	Me	2-Fluor-3-pyridyl	Ph	H	134
150	S	Me	2-Fluor-4-pyridyl	Ph	H	
151	S	Me	3-Fluor-4-pyridyl	Ph	H	168
152	S	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		Ph	H	Öl
153	S	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		3,5-Dichlor-phenyl	H	184
154	S	-CH ₂ CH ₂ NMeCH ₂ CH ₂ -		Ph	H	
155	S	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -		Ph	H	
156	S			Ph	H	168
157	S			Ph	H	
158	S			Ph	H	
159	S	Me	4-Carboxy-methoxyphenyl	Ph	H	
160	S	Me	4-Benzylphenyl	Ph	H	104
161	S			Ph	H	189
162	S	Me	Ph	3,5-Dichlor-phenyl	H	142
163	S	Cyclopropyl	Ph	3,5-Dichlor-phenyl	H	133
164	S	Me	Phenoxyethyl	3,5-Dichlor-phenyl	H	146
165	S	Me	Ph	2,6-Dichlor-phenyl	H	157
166	S	Me	4-Phenoxyphenyl	2,6-Dichlor-phenyl	H	118
167	S	Me	Phenoxyethyl	2,6-Dichlor-phenyl	H	122

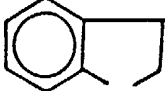
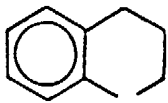
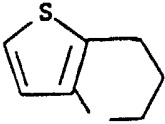
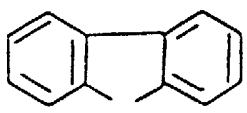
Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
168	S	H	t-Bu	2,6-Dichlor-phenyl	H	87
169	S	Me	Ph	4-Fluorphenyl	H	71
170	S	Me	4-Fluorphenyl	4-Fluorphenyl	H	91
171	S	Me	4-Cyclohexylphenyl	4-Fluorphenyl	H	155
172	S	Me	Phenylthiomethyl	4-Fluorphenyl	H	68
173	S	Me	Ph	3-Fluorphenyl	H	70
174	S	Me	Ph	4-Chlorphenyl	H	
175	S	Me	Ph	3-Chlorphenyl	H	132
176	S	Me	Ph	2-Chlorphenyl	H	121
177	S	Me	Ph	2-Fluorphenyl	H	Öl
178	S	Me	Ph	2,5-Difluor-phenyl	H	Öl
179	S	Me	Ph	2-Bromphenyl	H	120
180	S	Me	Ph	4-Methyl-phenyl	H	142
181	S	Me	4-Fluorphenyl	4-Methyl-phenyl	H	106
182	S	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Methyl-phenyl	H	146
183	S	Me	Phenylthiomethyl	4-Methyl-phenyl	H	89
184	S	Me	Phenoxy-methyl	4-Methyl-phenyl	H	155
185	S	Me	2,5-Dichlor-3-thienyl	4-Methyl-phenyl	H	145
186	S	Me	Ph	2,6-Dimethyl-phenyl	H	101
187	S	Me	Ph	4-t-Butyl-phenyl	H	125
188	S	Me	Ph	3-Methyl-phenyl	H	97
189	S	Me	Ph	2-Methyl-phenyl	H	100
190	S	Me	Ph	2-Methoxy-phenyl	H	110
191	S	Me	Ph	4-Methoxy-phenyl	H	135
192	S	Me	Ph	3-Methoxy-phenyl	H	Öl
193	S	Me	Ph	4-n-Pentyloxy-phenyl	H	Öl
194	S	Me	Ph	4-Allyloxy-phenyl	H	
195	S	Me	Ph	4-Trifluor-methoxy-phenyl	H	73
196	S	M	Ph	4-Trifluor-methylphenyl	H	
197	S	Me	Ph	3-Trifluor-methylphenyl	H	
198	S	Me	Ph	2-Trifluor-methylphenyl	H	115
199	S	Me	Ph	2-Nitrophenyl	H	137
200	S	Me	Ph	4-Nitrophenyl	H	
201	S	Me	Ph	4-Cyano-phenyl	H	
202	S	Me	Ph	4-Carbo-methoxy-phenyl	H	151
203	S	Me	Ph	Benzyl	H	82
204	S	Me	Ph	2-Thienyl	H	
205	S	Me	Ph	3-Furyl	H	
206	S	Me	Ph	2-Pyridyl	H	147
207	S	Me	Ph	5-Trifluor-methyl-2-pyridyl	H	150
208	S	Me	Ph	2-Pyrimidyl	H	187

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
209	S	Me	Ph	6-Chlor-3-pyridazyl	H	184
210	S	Me	Ph	Ethyl	H	
211	S	Me	Ph	Cyclohexyl	H	
212	S	Me	Ph	t-Bu	H	48
213	S	Me	Ph	n-Hexyl	H	Öl
214	S	Me	Ph	n-Decan	H	
215	S	Me	Ph	Ph	Formyl	
216	S	Me	Ph	Ph	Acetyl	96
217	S	Me	Ph	Ph	Trifluoracetyl	62
218	S	Me	Ph	Ph	Methoxyacetyl	Öl
219	S	Me	Ph	Ph	Methoxy-carbonyl	
220	S	Me	Ph	Ph	Methylamino-carbonyl	
221	S	Me	Ph	Ph	Methan-sulfonyl	
222	S	Me	3-Thienyl	Ph	Methyl	82
223	S	4-Fluorphenyl	Ph	Ph	Methyl	118
224	S	Me	Ph	Ph	Methyl	62
225	S	Me	Ph	Ph	Phenylamino-carbonyl	
226	S	Me	Ph	2-Methyl-phenyl	Methyl	Öl
227	S	M3	2,5-Dichlor-3-thienyl	Ph	Methyl	147
228	S	Me	4,5-Dichlor-2-thienyl	Ph	Methyl	146
229	S	Me	Ph	Ph	Ethyl	Öl
230	S	Me	Ph	Ph	n-Pentyl	
231	S	Me	3-Thienyl	4-Fluorphenyl	H	
232	S	Me	3-Thienyl	4-Fluorphenyl	Acetyl	
233	S	Me	Ph	Ph	Allyl	
234	S	Me	Ph	Ph	Propargyl	
235	S	Me	Ph	Ph	Cyclobutyl	
236	S	Me	Ph	Ph	Benzyl	
237	S	Me	Ph			161
238	S	Me	Ph	Ph	2-Brom-propionyl	Öl
239	S	Me	Ph	Ph	Bromacetyl	112
240	S	Me	2,5-Dichlor-3-thienyl	Ph	Methoxy-acetyl	82
241	S	Me	4,5-Dichlor-2-thienyl	Ph	Methoxy-acetyl	80
242	S	Me	Ph	1-Pyrrol		80
243	S	Me	4-Fluorphenyl	1-Pyrrol		118
244	S	Me	4-Cyclohexylphenyl	1-Pyrrol		112
245	S	Me	3-Thienyl	1-Pyrrol		84
246	O	Me	Ph	Ph	H	163 ⁴
247	O	Me	Ph	Ph	H	92 ⁵
248	O	H	Ph	Ph	H	
249	O	Et	Ph	Ph	H	
250	O	n-Hexyl	Ph	Ph	H	
251	O	CF ₃	Ph	Ph	H	
252	O	CF ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Ph	Ph	H	
253	O	Cyclopropyl	Ph	Ph	H	
254	O	Cyclohexyl	Ph	Ph	H	
255	O	Vinyl	Ph	Ph	H	
256	O	Allyl	Ph	Ph	H	
257	O	Acetylenyl	Ph	Ph	H	
258	O	Propargyl	Ph	Ph	H	
259	O	Methoxymethyl	Ph	Ph	H	
260	O	Cyclopropylmethyl	Ph	Ph	H	

4 razemisches Gemisch, 5 (S)-Enantiomer

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
261	O	Benzyl	Ph	Ph	H	
262	O	4'-Methoxybenzyl	Ph	Ph	H	
263	O	4'-Nitrobenzyl	Ph	Ph	H	
264	O	4'-Trifluormethylbenzyl	Ph	Ph	H	
265	O	4'-Methylbenzyl	Ph	Ph	H	
266	O	2',4'-Dichlorbenzyl	Ph	Ph	H	
267	O	Me	Ph	Ph	H	
268	O	Ph	4-n-Octylphenyl	Ph	H	
269	O	Me	4-n-octalthiophenyl	Ph	H	
270	O	Me	4-(2-Octenyl)phenyl	Ph	H	
271	O	Me	4-(2-Octenyl)oxyphenyl	Ph	H	
272	O	Me	4-(2-Propenyl)phenyl	Ph	H	
273	O	Me	4-(2-Butynyl)phenyl	Ph	H	
274	O	H	Me	Ph	H	
275	O	H	t-Bu	Ph	H	
276	O	H	i-Pr	Ph	H	
277	O	H	Cyclohexyl	Ph	H	
278	O	Me	Me	Ph	H	115
279	O	Benzyl	Me	Ph	H	
280	O	Me	Phenoxyethyl	Ph	H	
281	O	Me	n-Hexyl	Ph	H	
282	O	Me	4-Chlorphenyl	Ph	H	116
283	O	Me	3-Chlorphenyl	Ph	H	
284	O	Me	2-Chlorphenyl	Ph	H	
285	O	Me	4-Fluorphenyl	Ph	H	102
286	O	Me	3-Fluorphenyl	Ph	H	
287	O	Me	4-Bromphenyl	Ph	H	
288	O	Me	3,5-Dichlorphenyl	Ph	H	
289	O	Me	3,4-Dichlorphenyl	Ph	H	
290	O	Me	2,4-Dichlorphenyl	Ph	H	152
291	O	Me	2-Fluorphenyl	Ph	H	149
292	O	Et	2-Fluorphenyl	Ph	H	
293	O	H	2-Fluorphenyl	Ph	H	
294	O	Vinyl	2-Fluorphenyl	Ph	H	
295	O	Me	2-Fluorphenyl	4-Fluorphenyl		
296	O	Me	2-Fluorphenyl	2-Methylphenyl		
297	O	Me	2-Fluorphenyl	4-Methylphenyl	H	140
298	O	Me	2-Fluorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	H	138
299	O	Me	2-Fluorphenyl	Ph	Me	
300	O	Me	2,3-Difluorphenyl	Ph	H	
301	O	Me	2,5-Difluorphenyl	Ph	H	141
302	O	Me	3,5-Difluorphenyl	Ph	H	
303	O	Me	2,6-Difluorphenyl	Ph	H	
304	O	Me	3,4-Difluorphenyl	Ph	H	
305	O	Me	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	142
306	O	Et	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
307	O	H	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
308	O	Vinyl	2,4-Difluorphenyl	Ph	H	
309	O	Me	2,4-Difluorphenyl	Ph	Me	129
310	O	Me	2,4-Difluorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	H	
311	O	Me	2,4-Difluorphenyl	4-Fluorphenyl	H	
312	O	Me	2,4-Difluorphenyl	4-Methylphenyl	H	
313	O	Me	2,4-Difluorphenyl	2-Methylphenyl	H	
314	O	Me	2-Methylphenyl	Ph	H	140
315	O	Me	4-Methylphenyl	Ph	H	128
316	O	Me	2,5-Dimethylphenyl	Ph	H	
317	O	Me	4-t-Butylphenyl	Ph	H	
318	O	Me	4-Cyclohexylphenyl	Ph	H	
319	O	Me	3-Trifluormethylphenyl	Ph	H	
320	O	Me	3-Nonafluorbutylphenyl	Ph	H	
321	O	Me	2-Methoxyphenyl	Ph	H	
322	O	Me	4-Methoxyphenyl	Ph	H	104

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. °C
323	O	Me	4-n-Pentyloxyphenyl	Ph	H	128
324	O	Me	4-Allyloxyphenyl	Ph	H	
325	O	Me	3-Methylthiophenyl	Ph	H	
326	O	Me	4-Trifluormethylthiophenyl	Ph	H	
327	O	Me	4-Trifluormethoxyphenyl	Ph	H	
328	O	Me	2-Cyanophenyl	Ph	H	
329	O	Me	4-Cyanophenyl	Ph	H	
330	O	Me	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	142
331	O	Et	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	
332	O	H	4-Phenoxyphenyl	Ph	H	
333	O	Me	4-Phenoxyphenyl	Ph	Me	95
334	O	Me	4-Phenoxyphenyl	2-Methylphenyl	H	118
335	O	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Methylphenyl	H	
336	O	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Fluorphenyl	H	
337	O	Me	3-Phenoxyphenyl	Ph	H	
338	O	Me	2-Phenoxyphenyl	Ph	H	
339	O	Me	4-(4-Chlorphenoxy)phenyl	Ph	H	
340	O	Me	4-(4-Bromphenoxy)phenyl	Ph	H	162
341	O	Me	4-(4-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	
342	O	Me	4-(3-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	
343	O	Me	4-(2-Fluorphenoxy)phenyl	Ph	H	
344	O	Me	4-(4-Nitrophenoxy)phenyl	Ph	H	63
345	O	Me	4-(4-Methylphenoxy)phenyl	Ph	H	
346	O	Me	4-(2-Methylphenoxy)phenyl	Ph	H	
347	O	Me	4-Benzylloxyphenyl	Ph	H	
348	O	Me	2-Fluor-4-phenoxyphenyl	Ph	H	129
349	O	Me	4-Carbomethoxyphenyl	Ph	H	
350	O	Me	4-Carbophenoxyphenyl	Ph	H	
351	O	H	3-(3,5-Dichlorphenoxy)phenyl	Ph	H	
352	O	H	3-(3-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Ph	H	
353	O	H	3-Phenoxyphenyl	Ph	H	
354	O	Me	4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Ph	H	
355	O	Me	4-(4-Methoxyphenoxy)phenyl	Ph	H	153
356	O	Me	4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl	Ph	H	125
357	O	Me	4-Methansulfonylphenyl	Ph	H	
358	O	Me	4-Nitrophenyl	Ph	H	116
359	O	Me	3-Trifluormethylphenyl	Ph	H	
360	O	Me	4-Phenylthiophenyl	Ph	H	
361	O	Me	4-Phenylphenyl	Ph	H	
362	O	Me	2-Naphthyl	Ph	H	
363	O	Me	1-Naphthyl	Ph	H	
364	O	Me	2-Thienyl	Ph	H	
365	O	Me	5-Chlor-2-thienyl	Ph	H	
366	O	Me	5-Methyl-2-thienyl	Ph	H	
367	O	Me	3-Methoxy-2-thienyl	Ph	H	
368	O	Me	3-Thienyl	Ph	H	146
369	O	Me	2,5-Dichlor-3-thienyl	Ph	H	
370	O	Me	2,5-Dimethyl-3-thienyl	Ph	H	
371	O	Me	2-Phenoxy-3-thienyl	Ph	H	
372	O	Me	2-Nitro-4-thienyl	Ph	H	

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
373	O	Me	3-Methoxy-4-thienyl	Ph	H	
374	O	Me	2-Furyl	Ph	H	
375	O	Me	3-Furyl	Ph	H	
376	O	Me	2-Pyridyl	Ph	H	
377	O	Me	3-Pyridyl	Ph	H	
378	O	Me	2-Fluor-3-pyridyl	Ph	H	
379	O	Me	4-Pyridyl	Ph	H	
380	O	Me	3-Fluor-4-pyridyl	Ph	H	131
381	O	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		Ph	H	
382	O	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		3,5-Dichlorphenyl	H	
383	O	-CH ₂ CH ₂ NMeCH ₂ CH ₂ -		Ph	H	
384	O	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -		Ph	H	
385	O			Ph	H	
386	O			Ph	H	
387	O	Me	4-Fluor-3-pyridyl	Ph	H	
388	O	Me	3-Fluor-2-pyridyl	Ph	H	
389	O			Ph	H	
390	O	Me	4-Carbomethoxyphenyl	Ph	H	
391	O	Me	4-Benzylphenyl	Ph	H	
392	O			Ph	H	
393	O	Me	Ph	3,5-Dichlorphenyl	H	
394	O	Cyclopropyl	Ph	3,5-Dichlorphenyl	H	
395	O	Me	Phenoxymethyl	3,5-Dichlorphenyl	H	
396	O	Me	Ph	2,6-Dichlorphenyl	H	
397	O	Me	4-Phenoxyphenyl	2,6-Dichlorphenyl	H	
398	O	Me	Phenoxymethyl	2,6-Dichlorphenyl	H	
399	O	H	t-Bu	2,6-Dichlorphenyl	H	
400	O	Me	Ph	4-Fluorphenyl	H	
401	O	Me	4-Fluorphenyl	4-Fluorphenyl	H	
402	O	Me	4-Cyclohexylphenyl	4-Fluorphenyl	H	
403	O	Me	Phenylthiomethyl	4-Fluorphenyl	H	
404	O	Me	Ph	3-Fluorphenyl	H	164
405	O	Me	Ph	4-Chlorphenyl	H	
406	O	Me	Ph	3-Chlorphenyl	H	59

Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
407	O	Me	4-Methoxyphenyl	3-Chlorphenyl	H	152
408	O	Me	Ph	2-Fluorphenyl	H	
409	O	Me	Ph	2-5-Difluor-phenyl	H	
410	O	Me	Ph	4-Methyl-phenyl	H	
411	O	Me	4-Fluorphenyl	4-Methyl-phenyl		
412	O	Me	4-Phenoxyphenyl	4-Methyl-phenyl		
413	O	Me	Phenylthiomethyl	4-Methyl-phenyl	H	
414	O	Me	Phenoxyethyl	4-Methyl-phenyl	H	
415	O	Me	Ph	2,6-Dimethyl-phenyl	H	
416	O	Me	Ph	4-t-Butyl-phenyl	H	
417	O	Me	Ph	3-Methyl-phenyl	H	
418	O	Me	Ph	2-Methyl-phenyl	H	
419	O	Me	Ph	4-Methoxy-phenyl	H	134
420	O	Me	Ph	4-n-Pentyl-phenyl	H	
421	O	Me	Ph	4-Allyl-phenyl	H	
422	O	Me	Ph	4-Trifluor-methylphenyl	H	
423	O	Me	Ph	3-Trifluor-methylphenyl	H	
424	O	Me	Ph	2-Trifluor-methylphenyl	H	141
425	O	Me	Ph	4-Nitrophenyl	H	
426	O	Me	Ph	4-Cyano-phenyl	H	
427	O	Me	Ph	4-Carbome-thoxyphenyl	H	
428	O	Me	Ph	Benzyl	H	
429	O	Me	Ph	2-Thienyl	H	
430	O	Me	Ph	3-Furyl	H	
431	O	Me	Ph	2-Pyridyl	H	
432	O	Me	Ph	5-Trifluor-methyl-2-pyridyl	H	
433	O	Me	Ph	2-Pyrimidyl	H	
434	O	Me	Ph	6-Chlor-3-pyridazyl	H	
435	O	Me	Ph	Ethyl	H	
436	O	Me	Ph	Cyclohexyl	H	
437	O	Me	Ph	t-Bu	H	
438	O	Me	Ph	n-Decan	H	
439	O	Me	Ph	Ph	Formyl	
440	O	Me	Ph	Ph	Acetyl	
441	O	Me	Ph	Ph	Trifluoracetyl	
442	O	Me	Ph	Ph	Methoxyacetyl	
443	O	Me	Ph	Ph	Methoxy-carbonyl	
444	O	Me	Ph	Ph	Methylamino-carbonyl	
445	O	Me	Ph	Ph	Methan-sulfonyl	
446	O	Me	3-Thienyl	Ph	Methyl	118
447	O	4-Fluorphenyl	Ph	Ph	Methyl	
448	O	Me	Ph	Ph	Methyl	131
449	O	Me	Ph	Ph	Phenylamino-carbonyl	

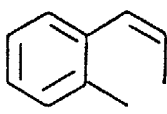
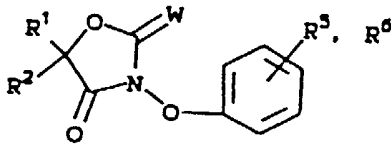
Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schm.pkt. (°C)
450	O	Me	Ph	Ph	Allyl	
451	O	Me	Ph	Ph	Propargyl	
452	O	Me	Ph	Ph	Cyclobutyl	
453	O	Me	Ph	Ph	Benzyl	
454	O	Me	Ph			
455	O	Me	2-Cyanophenyl	2-Methylphenyl	H	
456	O	Me	2-N,N-Dimethylaminophenyl	Ph	H	
457	O	Me	3-Pyridyl	Ph	H	
458	O	Me	4-Pyridyl	Ph	H	
459	S	Vinyl	Phenyl	4-Fluorophenyl	H	64
460	S	Me	4-(6,6,6-Trichlorhexylthio)phenyl	Ph	H	
461	S	Me	4-(6,6,6-Trifluorhexyloxy)phenyl	Ph	H	
462	S	Me	4-(Trifluormethansulfonyl)phenyl	Ph	H	
463	S	Me	4-(2'-Fluorbenzyloxy)phenyl	Ph	H	
464	S	Me	4-(4'-Phenoxybenzyloxy)phenyl	Ph	H	
465	S	Me	3-Fluor-4-phenoxyphenyl	Ph	H	
466	O	Me	3-Fluor-4-phenoxyphenyl	Ph	H	
467	S	Me	2-Fluor-4-(2-fluorophenoxy)phenyl	Ph	H	
468	O	Me	2-Fluor-4-(2-fluorophenoxy)phenyl	Ph	H	
469	S	Me	4-(2,4-Difluorophenoxy)phenyl	Ph	H	
470	O	Me	4-(2,4-Difluorophenoxy)phenyl	Ph	H	
471	S	Me	4-(4-n-Butyloxyphenoxy)phenyl	Ph	H	
472	S	Me	4-(4-n-Butylphenoxy)phenyl	Ph	H	
473	S	Me	4-(4-Cyclohexyloxyphenoxy)phenyl	Ph	H	
474	S	Me	4-(4-Methoxymethyl)phenyl	Ph	H	
475	S	Me	4-Phenethyloxyphenyl	Ph	H	
476	S	Me	4-(2'-Fluorophenyl	Ph	H	
477	S	Me	Ph	4-Fluor-2-methylphenyl	H	
478	S	Me	4-(N-Phenylamino)phenyl	Ph	H	
479	S	Me	4-(N-Methylamino)phenyl	Ph	H	
480	O	Me	4-(N-Methylamino)phenyl	Ph	H	
481	S	Me	4-(N-Butylamino)phenyl	Ph	H	
482	S	Me	4-(N-(2-Fluorophenyl)amino)phenyl	Ph	H	
483	S	Me	4-(N-(4-Methylphenyl)amino)phenyl	Ph	H	

Tabelle II



Bsp. Nr.	W	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	Schmp. °C
484	S	Me	Ph	H	H	
485	O	Me	Ph	H	H	
486	S	H	Ph	H	H	
487	S	Trifluormethyl	Ph	H	H	
488	S	Me	3-Thienyl	H	H	
489	S	Me	4-Fluorphenyl	H	H	
490	S	Me	2,4-Difluorphenyl	H	H	82
491	S	Me	4-Phenoxyphenyl	H	H	Öl
492	S	Me	3-Trifluormethylphenyl	H	H	
493	S	Me	Ph	4-Fluor	H	
494	S	Me	Ph	3-Trifluor- methyl	H	
495	S	Me	Ph	4-Phenoxy	H	
496	S	Me	Ph	2-Chlor	4-Chlor	
497	S	Me	Ph	2-Me	6-Me	

Formulierung

Die Verbindungen der Erfindung werden im allgemeinen in Formulierung mit einem flüssigen oder festen Verdünnungsmittel oder mit einem organischen Lösungsmittel verwendet. Brauchbare Formulierungen der Verbindungen der Formel I können auf herkömmliche Weise hergestellt werden. Dazu gehören Stäube, Granalien, Pellets, Lösungen, Emulsionen, oberflächenaktive Pulver, emulgierbare Konzentrate und ähnliche. Viele davon können direkt aufgebracht werden. Sprühbare Formulierungen können in geeignete Medien gestreckt werden und als Sprühvolumen von etwa einem bis zu mehreren Hundert Litern je Hektar eingesetzt werden. Zusammensetzungen mit hohem Wirkungsgrad werden vorwiegend als Zwischenprodukte für weitere Formulierungen eingesetzt. Die Formulierungen enthalten, breit gefaßt, etwa 1% bis 99% des Gewichts des (der) aktiven Bestandteils (-teile) und wenigstens eine von a) etwa 0,1% bis 35% oberflächenaktive(s) Mittel und b) etwa 5% bis 99% feste(s) oder flüssige(s) inerte(s) Verdünnungsmittel. Genauer formuliert, enthalten sie diese Bestandteile in den folgenden angenäherten Anteilen:

	Gew.-% Aktiver Bestandteil	Verdünnungs- mittel	Oberflä- chenakt. Mittel
Oberflächenaktive Pulver Ölsuspensionen, Emulsionen, Lösungen (einschließlich emulgierbarer Konzentrate)	20-90	0-74	1-10
Wäßrige Suspensionen	5-50	40-95	0-35
Stäube	10-50	40-84	1-20
Granalien und Pellets	1-25	70-99	0-5
Zusammensetzungen mit hohem Wirkungsgrad	1-95	5-99	0-15
	90-95	0-10	0-2

Natürlich können niedrigere oder höhere Werte des aktiven Bestandteils in Abhängigkeit von der vorgesehenen Anwendung und den physischen Eigenschaften der Verbindung vorhanden sein. Manchmal sind höhere Verhältnisse des oberflächenaktiven Mittels zum aktiven Bestandteil wünschenswert, und sie werden durch Einbeziehung in die Formulierung oder nach der Tank-Mischmethode erreicht.

Typische feste Verdünnungsmittel werden in Watkins u. a., „Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers“ (Handbuch der Insektizidstaub-Verdünnungs- und -trägermittel), 2. Auf., Dorland Books, Caldwell, New Jersey, beschrieben. Die stärker absorptiven Verdünnungsmittel werden für oberflächenaktive Pulver und die dichteren für Stäube bevorzugt. Typische flüssige Verdünnungs- und Lösungsmittel werden in Marsden, „Solvents Guide“ (Lösungsmittel-Richtschnur), 2. Auf., Interscience, New York, 1950, beschrieben. Für Suspensionskonzentrate wird eine Löslichkeit unter 0,1% bevorzugt; Lösungskonzentrate sind vorzugsweise stabil gegenüber Phasentrennung bei 0°C. „McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“ (McCutcheon'2 Jahrbuch zu Reinigungsmitteln und Emulgatoren) sowie Sisely and Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents“ (Enzyklopädie der oberflächenaktiven Mittel), Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, führen oberflächenaktive Mittel und empfohlene Anwendungen auf.

Alle Formulierungen können geringfügige Mengen an Zusätzen zur Reduzierung der Schaumbildung, des Zusammenbackens, der Korrosion, des mikrobiologischen Wachstums usw. enthalten. Vorzugsweise sollten die Bestandteile von der US Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der USA) für die vorgesehene Anwendung gebilligt werden. Die Methoden zur Herstellung solcher Zusammensetzungen sind allgemein bekannt. Lösungen werden einfach durch Mischen der Bestandteile hergestellt. Feine, feste Zusammensetzungen werden durch Vermengen und, üblicherweise, Mahlen, wie in

einer Hammer- oder Strahlmühle, hergestellt. Suspensionen werden durch Naßmahlen hergestellt (siehe beispielsweise Littler, US-PS 3 060 084). Granalien und Pellets können durch Aufsprühen des aktiven Materials auf vorgeformte granuliert Trägerstoffe oder durch Agglomerationstechniken hergestellt werden. Siehe J. E. Browning, „Agglomeration“, **Chemical Engineering**, 4. Dez. 1967, S. 147 ff., und „Perry’s Chemical Engineer Handbook“ (Perry’s Handbuch für den Chemieingenieur), 4. Aufl., McGraw-Hill, N. Y., 1963, S. 8–59 ff.

Weitere Informationen zur Technik der Formulierung sind beispielsweise enthalten in:

H. M. Loux, US-PS 3 235 361, 15. Febr. 1966, Spalte 6, Zeile 16 bis Spalte 7, Zeile 19, und Beispiele 10 bis 41.

R. W. Luckenbaugh, US-PS 3 309 192, 14. März 1967, Spalte 5, Zeile 43, bis Spalte 7, Zeile 62, und Beispiele 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138 bis 140, 162 bis 164, 166, 167, 169 bis 182.

H. Gysin und E. Knusli, US-PS 2 891 855, 23. Juni 1959, Spalte 3, Zeile 66, bis Spalte 5, Zeile 17, und Beispiele 1 bis 4.

G. C. Klingman, „Weed Control as a Science“ (Unkrautbekämpfung als Wissenschaft), John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, S. 81–96.

J. D. Fryer und S. A. Evans, „Weed Control Handbook“ (Handbuch der Unkrautbekämpfung), 5. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, S. 101–103.

Beispiele für brauchbare Formulierungen der Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind die folgenden.

Beispiele

Beispiel 217

Oberflächenaktives Pulver

5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon	80 %
Natriumalkylnaphthalensulfonat	4 %
Natriumligninsulfonat	2 %
Synthetisches amorphes Siliciumdioxid	1 %
Kaolinit	13 %

Die Bestandteile werden vermengt, in einer Hammermühle gemahlen, erneut vermengt und verpackt.

Beispiel 218

Konzentrat mit hohem Wirkungsgrad

5-Methyl-5-Phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolinon	98,5 %
Siliciumdioxid-Aerogel	0,5 %
Synthetisches amorphes Siliciumdioxid	1,0 %

Die Bestandteile werden vermengt und in einer Hammermühle gemahlen, um ein Konzentrat mit hohem Wirkungsgrad zu schaffen, das im wesentlichen vollständig ein U.S.S.-Sieb Nr. 50 (0,3 mm-Öffnungen) passiert. Dieses Material kann dann in einer Vielzahl von Möglichkeiten formuliert werden.

Beispiel 219

Lösung

5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon	25 %
N-Methyl-2-pyrrolidon	75 %

Die Bestandteile werden kombiniert und gerührt, um eine Lösung zu erzeugen, die zum Versprühen mit wenig Wasser und Preßluft eingesetzt werden kann.

Beispiel 220

Emulgierbares Konzentrat

5-Methyl-5-phenyl-3-(phenylamino)-2-thioxo-4-oxazolidinon	15 %
Gemenge aus Calciumsulfonat und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln	6 %
Acetophenon	79 %

Die Bestandteile werden kombiniert und gerührt, bis der aktive Bestandteil aufgelöst ist. In den Verpackungsvorgang wird ein Feinschirmfilter einbezogen, um zu gewährleisten, daß kein ungelöstes Fremdmaterial im Produkt ist.

Nutzen

Die Verbindungen der Erfindung sind als Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten von Nutzen. Sie gewährleisten die Kontrolle von Krankheiten, die durch ein breites Spektrum von Pflanzenpathogenen in den Klassen der Basidiomyceten und Ascomyceten und vor allem von Pilzen in der Klasse der Algenpilze verursacht werden. Sie sind bei der Bekämpfung eines breiten Spektrums von Pflanzenkrankheiten, insbesondere von Blattpathogenen bei Zierpflanzen, Gemüse, Feld-, Getreide- und Obstkulturen wirksam, wie *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infectans*, *Peronospora tabacina*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Phytophthora megasperma*, *Botrytis cinerea*, *Venturia inaequalis*, *Puccinia recondita*, *Pythium aphanidermatum*, *Alternaria brassicola*, *Septoria nodorum*, *Cercosporidium personatum* und diesen Pathogenen verwandte Spezies.

Die Verbindungen dieser Erfindung können mit Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Insektiziden oder anderen biologisch aktiven Verbindungen gemischt werden, um die gewünschten Ergebnisse mit einem Minimum an Zeitaufwand, Anstrengungen und Material zu erreichen. Geeignete Mittel dieses Typs sind Fachleuten allgemein bekannt. Einige werden unten aufgeführt.

Fungizide

Methyl-2-benzimidazolcarbammat (Carbendazim)
 Tetramethylthiuramdisulfid (Thiuram)
 n-Dodecylguanidinacetat (Dodine)
 Mangan-Ethylenbisdithiocarbamat (Maneb)
 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol (Chloroneb)
 Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbammat (Benomyl)
 2-Cyan-N-Ethylcarbamoyl-2-methoxyiminoacetamid (Cymoxanil)
 N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalamid (Captan)
 N-Trichlormethylthiophthalimid (Folpet)
 Dimethyl-4,4'-(o-phenylen)bis(3-thioallophanat) (Thiophanat-Methyl)
 2-(Thiazol-4-yl)benzimidazol (Thiabendazole)
 Aluminium-tri(O-ethylphosphonat) (Phosethylaluminium)
 Tetrachlorisophthalonitril (Chlorothalonil)
 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (Dichloran)
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alaninmethylester (Metalaxyl)
 cis-N-[1,1,2,2-Tetrachlorethyl]thio]cyclohex-4-en-1,2-dicarboximid (Captafol)
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-(1-methylethyl)-2,4-dioxo-1-imidazolidincarboxamid (Iprodion)
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-ethenyl-5-methyl-2,4-oxazolindion (Vinclozolin)
 Kasugamycin
 O-Ethyl-S,S-diphenylphosphordithioat (Edifenphos)
 4-(3-(4-(1,1-Dimethylethyl)phenyl)-2-methyl)propyl-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph)
 4-(3-(4-(1,1-Dimethylethyl)phenyl)-2-methyl)propylpiperidin (Fenpropidin)
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan (Triadimefon)
 2-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexannitril (Myclobutanil)
 Tebuconazol
 3-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl-4-chlorphenylether (Difenaconazol)
 1-{2-(2,4-Dichlorphenyl)pentyl}1H-1,2,4-triazol (Pencoanzol)
 α-(2-Fluorphenyl)-α-(4-fluorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Flutriafol)
 2-Methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2,6-xylylid (Oxadixyl)
 1-[[Bis(4-fluorphenyl)methylsilyl]methyl]-1H-1,2,4-triazol (Flusilazol)
 1-N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]carbamoylimidazol (Prochloraz)
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)
 α-(2-Chlorphenyl)-α-(4-chlorphenyl)-5-pyridinmethanol (Fenarimol)
 Kupferoxychlorid
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-furanylcarbonyl)-DL-alaninat (Furalaxyl)
 Hexaconazol
 4-Chlor-N-(zyanethoxymethyl)benzamid
 4-[3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-oxo-2-propenyl]morpholin

Bakterizide

Dreibasiges Kupfersulfat
 Streptomycinsulfat
 Oxytetracyclin

Akarizide

Seneciosäure, Ester mit 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl (Binapacryl)
 6-Methyl-1,3-dithiolo 2,3-B chinonolin-2-on (Oxythioquinox) 2,2,2-Trichlor-1,1-bis-(4-chlorphenyl)ethanol (Dicofol)
 Bis(pentachlor-2,4-cyclopentadien-1-yl) (Dienochlor) Tricyclohexyltinhydroxid (Cyhexatin)
 Hexakis(2-methyl-2-phenylpropyl)distannoxan (Fenbutinoxid)

Nematizide

2-[Diethoxyphospinylimino]-1,3-diethietan (Fosthietan) S-Methyl-1-(dimethylcarbamoyl)-N-(methylcarbamoyloxy)-thioformimidat (Oxamyl)
 S-Methyl-1-carbamoyl-N-(methylcarbamoyloxy)thioformimidat N-Isopropylphosphoramidsäure, O-Ethyl-O'-[4-(methylthio)-m-tolyl]diester (Fenamiphos)

Insektizide

3-Hydroxy-N-methylcrotonamid(dimethylphosphat)ester (Monocrotophos)
 Methylcarbamidsäure, Ester mit 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranol (Carbofuran)
 O-[2,4,5-Trichlor-α-(chlormethyl)benzyl]phosphorsäure, O',O'-Dimethylester (Tetrachlorvinphos)
 2-Merkaptobernsteinsäure, Diethylester, S-Ester mit Thionophosphorsäure, Dimethylester (Malathion)
 Phosphorthionsäure, O,O-Dimethyl, O-p-Nitrophenylester (Methylparathion)

Methylcarbamidsäure, Ester mit α -Naphthol (Carbaryl) Methyl-N-[[[(methylamino)carbonyl]oxy]ethanimidothioat (Methomyl)
 N'-(4-Chlor- α -tolyl)-N,N-dimethylformamidin (Chlordimeform) O,O-Diethyl-O-(2-isopropyl-4-methyl-6-
 pyrimidyl)phosphorthioat (Diazinon)
 Octachlorcamphen (Toxaphen)
 O-Ethyl-O-p-nitrophenylphenylphosphonothioat (EPN)
 Cyan(3-phenoxyphenyl)methyl-4-chlor- α -(1-methylethyl)benzolacetat (Fenvalerat)
 (3-Phenoxyphenyl)methyl (\pm)-cis,trans-3-(2,2-Dichlorethenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin)
 Dimethyl-N,N'-[thiobis(N-methylimino)carbonyloxy]] bis [ethanimidothioat] (Thiodicarb)
 Phosphorthiolthionsäure, O-Ethyl-O-[4-(methylthio)phenyl]-S-n-propylester (Sulprofos)
 α -Cyan-3-phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Cypermethrin)
 Cyan(3-phenoxyphenyl)methyl-4-(difluormethoxy)- α -(methylethyl)benzolacetat (Flucythrinat)
 O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)phosphorthioat (Chlorpyrifos)
 O,O-Dimethyl-S-[(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-(4H)-yl)methyl]-phosphordithioat (Azinphos-Methyl)
 5,6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl dimethylcarbamat (Pirimicarb)
 S-(N-Formyl-N-methylcarbamoylmethyl)-O,O-dimethylphosphordithioat (Formothion)
 S-2-(Ethylthioethyl)-O,O-dimethylphosphiorthioat (Demeton-S-Methyl)
 α -Cyan-3-phenoxybenzyl-cis-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat (Deltamethrin)
 Cyan-(3-phenoxyphenyl)methyl Ester von N-(2-Chlor-4-trifluormethylphenyl)alanin (Fluvalinat)

In einigen Fällen sind Kombinationen mit anderen Fungiziden mit einem ähnlichen Spektrum der Krankheitsbekämpfung, aber mit einem unterschiedlichen Wirkungsmodus besonders vorteilhaft beim Umgang mit der Resistenz und/oder für verbesserte Eigenschaften, wie heilende Aktivität bei bestehenden Infektionen. Eine besonders wirksame Kombination unter diesen beiden Gesichtspunkten ist eine Kombination unter Einbeziehung einer Verbindung der Formel I und Cynoxanil.

Anwendung

Die Krankheitsbekämpfung erfolgt in der Regel durch Aufbringung einer effektiven Menge der Verbindung vor oder nach der Infektion auf den zu schützenden Abschnitt der Pflanzen, wie Wurzeln, Stengel, Laubwerk, Früchte, Samen, Knollen oder Zwiebeln. Die Verbindung kann auch auf den Samen aufgebracht werden, aus dem die zu schützenden Pflanzen gezogen werden. Die Aufbringungsmengen dieser Verbindungen können durch viele Umweltfaktoren beeinflusst werden und sollten unter den tatsächlichen Anwendungsbedingungen bestimmt werden. Wird das Laub behandelt, kann es normalerweise mit einer Menge von weniger als 1 g/ha bis zu 10 000 g/ha des aktiven Bestandteils geschützt werden. Samen und Sämlinge können normalerweise geschützt werden, wenn der Samen mit einer Menge von 0,1 bis 10 g/kg Saatgut behandelt wird.

Beispiel A

Die Testverbindungen werden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydriche Alkoholester) enthält. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Apfelsämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Venturia inaequalis* (das auslösende Mittel für Apfelschorf) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, anschließend wurden sie für 11 Tage in eine Wachstumskammer bei 22°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel B

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydriche Alkoholester) enthält. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Erdnußsämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Cercosporidium personatum* (das auslösende Mittel für späte Blattflecken) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 22°C 24 Stunden lang, in einer Atmosphäre mit hoher Feuchtigkeit bei 22°C bis 30°C 5 Tage lang inkubiert und dann für 6 Tage in eine Wachstumskammer bei 29°C gebracht, danach wurde die Krankheitsbewertung vorgenommen.

Beispiel C

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydriche Alkoholester) enthält. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Weizensämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Puccinia recondita* (dem auslösenden Mittel von Weizenblattrost) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden inkubiert, anschließend wurden sie für 6 Tage in eine Wachstumskammer bei 20°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel D

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydriche Alkoholester) enthält. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Tomatensämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Phytophthora infectans* (dem auslösenden Mittel von spätem Kartoffel- und Tomatenbrand) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre von 20°C 24 Stunden inkubiert, anschließend wurden sie für 5 Tage in eine Wachstumskammer bei 20°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel E

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 40 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydriche Alkoholester) enthält. Die Suspension wurde bis zum Ablauen auf Rebensämlinge gesprüht. Am

folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Plasmopara viticola* (dem auslösenden Mittel von feinstflaumigen Mehltau des Weins) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, für 6 Tage in eine Wachstumskammer bei 20°C gebracht und dann in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, anschließend wurde die Krankheitsbewertung vorgenommen.

Beispiel F

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Gurkensämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea* (dem auslösenden Mittel von Grauschimmel auf vielen Kulturpflanzen) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 48 Stunden lang inkubiert und anschließend für 5 Tage in eine Wachstumskammer bei 20°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel G

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 40 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt. Diese Suspension wurde bis zum Ablauen auf Tabaksämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Peronospora tabacina* (dem auslösenden Mittel von Tabakblauschimmel) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, in eine Wachstumskammer bei 22°C für 6 Tage gebracht und dann in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden inkubiert, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel H

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 40 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt. Die Suspension wurde bis zum Ablauen auf Gurkensämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Pseudoperonospora cubensis* (dem auslösenden Mittel von feinstflaumigen Gurkenmehltau) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, für 6 Tage in eine Wachstumskammer bei 20°C gegeben und dann in einer gesättigten Atmosphäre bei 20°C 24 Stunden lang inkubiert, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel I

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt. Die Suspension wurde bis zum Ablauen auf Weizensämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit Sporen von *Erysiphe graminis* (dem auslösenden Mittel von Weizenpulvermehltau) geimpft und in einer Wachstumskammer bei 20°C 7 Tage lang inkubiert, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel J

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt.

Die Suspension wurde bis zum Ablauen auf Reissämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Rhizoctonia solani* (dem auslösenden Mittel von Reisscheidenbrand) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 27°C 48 Stunden inkubiert, für 48 Stunden in eine Wachstumskammer bei 29°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiel K

Die Testverbindungen wurden in einer Menge, die 3% des Endvolumens entspricht, in Aceton aufgelöst und dann mit einer Konzentration von 200 Teilchen/Mill. in gereinigtem Wasser suspendiert, das 250 Teilchen/Mill. des oberflächenaktiven Mittels Trem 014 (polyhydrische Alkoholester) enthielt. Die Suspension wurde bis zum Ablauen auf Reissämlinge gesprüht. Am folgenden Tag wurden die Sämlinge mit einer Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* (dem auslösenden Mittel von Reisbrand) geimpft und in einer gesättigten Atmosphäre bei 27°C 24 Stunden lang inkubiert, für 4 Tage in eine Wachstumskammer bei 30°C gebracht, worauf die Krankheitsbewertung vorgenommen wurde.

Beispiele, welche die Erfindung weiter veranschaulichen, werden in der folgenden Tabelle gegeben. In der Tabelle gibt eine Bewertung von 100 eine Krankheitsbekämpfung von 100% an und eine Bewertung von 0 gibt an, daß keine Krankheitsbekämpfung erfolgte (im Verhältnis zu Kontrollpflanzen, die mit dem Trägermittel gesprüht werden). Das Symbol „–“ gibt an, daß bei der angegebenen Konzentration bei dieser Krankheit kein Versuch durchgeführt wurde.

Verb. Beispiel Nr.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
278	36	0	-	0	-	45	-	-	0	0	0
169	64	71	-	64	100	0	70	46	0	0	0
156	39	43	-	77	100	96	-	-	0	0	0
212	50	0	-	0	22	0	-	-	0	0	0
3	97	100	100	99	100	0	100	100	0	73	0
2	92	60	-	0	54	5	0	11	0	0	0
76	0	0	-	92	100	0	-	-	0	0	0
75	69	18	-	21	99	7	-	-	0	0	23
208	81	34	-	76	72	0	-	-	0	0	0
207	4	34	-	0	35	0	-	-	0	0	0
206	51	33	-	25	68	0	-	-	0	0	0
13	93	64	-	93	54	0	-	-	0	0	0
131	30	11	-	0	14	0	-	-	0	0	0
186	60	60	-	0	65	0	-	-	63	0	0
193	23	64	-	0	29	0	-	-	0	0	0
161	60	26	-	0	86	69	-	-	39	0	0
42	61	79	-	93	97	0	92	79	60	0	0
282	39	23	-	0	88	0	62	67	0	0	0
45	88	23	-	99	100	0	100	100	34	0	22
285	11	23	-	93	99	0	99	100	60	0	0
83	61	58	-	64	100	0	55	62	0	0	0
322	11	23	-	86	75	0	0	-	34	0	0
128	61	23	-	64	25	0	0	-	34	0	0
358	39	23	-	0	32	0	0	-	0	0	0
1	59	91	100	99	100	-	100	-	0	0	0
37	77	23	-	0	17	0	0	-	34	0	0
175	39	23	-	86	97	0	36	-	0	0	0
406	61	23	-	0	-	0	46	-	34	0	0
38	39	0	-	0	49	0	0	-	0	0	0
96	61	23	-	26	100	0	100	100	0	0	22
407	61	0	-	0	34	0	0	-	0	0	22
246	39	23	-	47	98	0	91	100	0	0	0
139	0	43	-	99	100	88	92	89	0	0	0
152	6	0	-	47	48	35	0	0	39	0	0
153	0	0	-	0	15	0	0	0	0	0	0
35	0	0	-	0	23	96	0	0	0	0	0
34	64	0	-	0	-	88	0	11	39	0	0
4	39	0	-	47	97	99	0	25	0	0	0
36	81	0	-	26	15	79	0	6	0	0	0
216	39	94	-	26	45	35	13	11	39	0	0
19	39	0	-	0	79	63	0	39	0	0	0
224	6	43	-	77	82	0	32	46	39	0	27
162	39	43	-	0	89	0	0	11	0	0	0
5	81	0	-	0	-	0	0	0	0	0	0
10	6	43	-	0	77	0	0	0	0	0	0
163	39	0	-	0	58	35	0	6	0	0	0
171	-	-	-	-	36	-	0	4	-	-	-
14	-	-	-	-	34	-	0	22	-	-	-
39	-	-	-	-	53	-	0	11	-	-	-
191	11	23	-	0	73	0	0	-	0	0	0
322	61	23	-	0	0	0	0	-	0	0	0
218	-	-	-	-	100	-	66	11	-	-	-
79	-	-	-	-	13	-	0	58	-	-	-
184	-	-	-	-	13	-	4	4	-	-	-
164	-	-	-	-	62	-	0	7	-	-	-
167	-	-	-	-	3	-	9	4	-	-	-
172	-	-	-	-	58	-	0	38	-	-	-
133	51	0	-	0	45	0	-	-	0	0	0
130	51	40	-	0	97	0	-	-	0	0	0
122	25	0	-	0	44	0	-	-	0	0	0
44	68	21	-	0	98	47	-	-	0	0	0
84	85	0	-	99	98	5	-	-	38	0	0
85	71	82	-	0	100	0	-	-	0	36	27
106	93	35	-	24	100	5	-	-	38	0	0
113	0	0	-	46	100	5	-	-	0	0	0
62	0	65	-	46	100	5	-	-	0	0	0
78	51	0	-	0	88	5	-	-	0	0	0
160	0	82	-	46	100	0	-	-	0	0	85

Verb. Beispiel Nr.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
192	91	78	—	97	97	6	—	—	0	0	0
176	61	22	—	0	99	0	—	—	38	0	0
60	61	100	—	99	100	0	69	100	0	62	97
199	0	79	0	0	—	0	—	—	39	0	25
179	60	59	—	0	—	0	—	—	39	0	25
43	35	95	—	93	100	6	—	—	0	0	27
92	0	0	—	0	7	0	—	—	0	0	0
93	0	24	—	26	40	0	—	—	0	0	0
103	32	90	—	26	99	0	—	—	0	0	0
63	32	79	100	99	100	0	—	—	0	0	0
61	79	90	100	99	100	42	—	—	0	0	25
74	39	12	—	26	27	0	—	—	23	0	0
238	5	95	—	0	—	0	—	—	54	0	0
330	11	83	100	93	100	45	100	100	0	0	27
190	11	0	—	0	—	5	—	—	0	0	0
104	43	0	—	0	5	0	—	—	36	0	27
202	11	0	—	26	94	5	—	—	0	0	0
247	64	81	—	97	100	0	—	—	0	0	67
195	17	0	—	26	—	89	—	—	38	0	0
198	15	26	—	0	—	66	—	—	0	0	0
41	92	21	—	46	98	0	—	—	0	0	26
64	85	65	—	92	100	0	—	—	62	0	0
213	39	12	—	0	—	0	—	—	0	0	0
203	43	0	—	0	5	0	—	—	0	0	0
107	15	0	—	26	100	66	—	—	0	0	0
342	—	—	—	98	100	—	—	—	—	—	—
105	15	60	—	26	—	80	—	—	0	0	0
51	0	100	—	97	100	80	—	—	38	0	0
108	3	96	100	76	100	0	—	—	0	0	86
305	0	79	—	99	100	0	—	—	0	0	28
114	87	96	—	97	—	0	—	—	0	0	94
229	3	24	—	24	—	0	—	—	0	0	0
230	42	0	—	0	—	0	—	—	0	0	0
226	51	0	—	0	—	—	—	—	0	36	67
239	73	60	—	0	—	0	—	—	0	0	0
242	88	60	—	0	—	0	—	—	38	0	0
243	88	60	—	0	—	—	—	—	38	0	0
244	15	60	—	0	—	41	—	—	63	0	0
231	15	0	—	77	87	41	—	—	0	0	27
232	49	0	—	0	—	0	—	—	0	0	0
136	15	60	—	0	—	0	—	—	0	0	0
241	0	60	—	0	—	41	—	—	0	0	0
228	0	26	—	0	—	0	—	—	0	0	0
141	73	0	—	0	—	0	—	—	0	0	0
140	15	26	—	0	—	0	—	—	0	0	0
240	0	80	—	0	—	0	—	—	0	0	0
185	15	26	—	0	—	41	—	—	0	0	27
227	0	0	—	0	—	0	—	—	0	0	0
245	15	26	—	0	—	0	—	—	0	0	0
222	15	26	—	77	100	41	—	—	38	0	0
301	90	81	100	99	100	0	—	—	0	0	0
291	4	100	—	99	100	0	—	—	0	0	0