



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 43/647
C 07 D 249/06

DEUTSCHES PATENTAMT

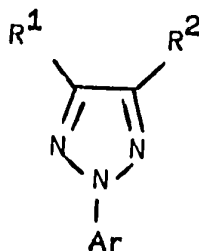
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 330 570 8	(22)	07.07.89	(44)	31.10.90
(31)	8816280.5	(32)	08.07.88	(33)	GB
	8828290.0		03.12.88		

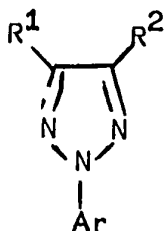
(71) siehe (73)
(72) O'Mahony, Mary; Willis, Robert J., GB
(73) Schering Agrochemicals Limited, Hauxton, Cambridge CB2 5HU, GB
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Pestizide Zusammensetzung

(55) neue pestizide Zusammensetzungen; Wirkstoff
Triazol-Derivate; insektizide und akarizide Wirkung
(57) Die Erfindung betrifft eine neue pestizide
Zusammensetzung. Als Wirkstoff enthält die neue pestizide
Zusammensetzung Verbindungen der Formel (I) und
N-Oxide davon, in denen Ar, R¹ und R² die in der
Beschreibung und in den Ansprüchen angegebene
Bedeutung haben. Die erfindungsgemäßen
Zusammensetzungen haben pestizide, insbesondere
insektizide und akarizide Wirksamkeit. Formel (I)



(I)

Patentansprüche:**1. Pestizide Zusammensetzung, gekennzeichnet durch eine Verbindung der Formel I**

(I)

und N-Oxiden davon, in der

Ar Aryl ist;

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, jedes davon ist wahlweise substituiert, Aryl, Heterocyclyl, Cyano, Halogen, Nitro, XF₃, S(O)₂NR⁴R⁵, CHO und funktionelle Derivate davon, NR⁴R⁵ oder CYNR⁴R⁵ sind;

R³ Wasserstoff oder wahlweise substituiertes Alkyl oder Alkenyl ist;

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Acyl oder Aryl sind, oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, 5- bis 7gliedrige Ringe bilden, die andere Heteroatome enthalten können;

X O, S, S(O)_n, OSO₂, YCO oder COO ist;

Y O oder S ist; und n 1 oder 2 ist; unter der Bedingung, daß, wenn R¹ Wasserstoff und R² Nitro ist, Ar Phenyl ist,

das mindestens drei Substituenten enthält, wobei die Verbindung in Beimischung mit einem landwirtschaftlich annehmbaren Verdünnungs- oder Trägermittel vorliegt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I R¹ und R² wie vorstehend definiert sind und Ar
 - a) 4-Trifluormethylphenyl oder 5-Trifluormethyl-2-pyridyl ist, worin das Phenyl oder Pyridyl wahlweise weiterhin substituiert ist, oder
 - b) Phenyl mit mindestens drei Substituenten ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2 Ar 2,3-Dichlor-4-trifluormethylphenyl ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2 oder 3 R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² Halogen, Nitro, Cyano, (Halogen) Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Halogenmethyl oder (Halogen)Alkylthiomethyl ist.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, speziell Insekten oder Akariden, an einem damit bereits befallenen Standort oder Befall ausgesetztem Standort, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wie in Anspruch 1 definierte Verbindung von Formel I angewendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine pestizide Zusammensetzung, enthaltend neue Verbindungen mit pestizider und besonders insektizider und akarizider Wirksamkeit.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der EP-PS 201.852 und eine Reihe nachfolgender Patente werden insektizide Pyrazole offenbart, in denen das Pyrazol in der 1-Stellung durch substituierte Phenylgruppen substituiert ist.

In der DE-OS 1542769 werden akarizide 2-Aryl-1,2,3-Triazole offenbart. In dieser DE-OS werden 2-Phenyl-4-nitro-1,2,3-triazole offengelegt, in denen das Phenyl wahlweise in den meta- oder para-Stellungen durch Fluor, Chlor oder Trifluormethyl substituiert ist. Eine insektizide Wirksamkeit wird nicht erwähnt.

Ziel der Erfindung

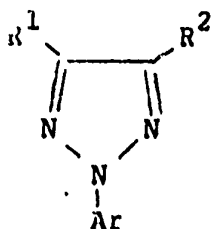
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer pestizider Zusammensetzungen, die sowohl insektizide als auch pestizide Wirkung aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die als Wirkstoff in pestiziden Zusammensetzungen mit den gewünschten Eigenschaften geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß in der 2-Stellung durch bestimmte Arylgruppen substituierte 1,2,3-Triazole insektizide und/oder akarizide Wirksamkeit aufweisen.

Die Erfindung stellt eine pestizide Zusammensetzung zur Verfügung, die eine Verbindung der Formel I



(I)

und N-Oxide davon umfaßt, in der Ar Aryl ist;

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, jedes davon ist wahlweise substituiert, Aryl, Heterocyclyl, Cyano, Halogen, Nitro, XR³, S(O)₂NR⁴R⁵, CHO und funktionelle Derivate davon, NR⁴R⁵ oder CYNR⁴R⁵ sind;

R³ Wasserstoff oder wahlweise substituiertes Alkyl oder Alkenyl ist;

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, wahlweise substituiertes Alkyl, Acyl oder Aryl sind, oder zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen Ring bilden, der andere Heteroatome enthalten kann;

X O, S, S(O)_n, OSO₂, YCO oder COO ist;

Y O oder S ist; und

n 1 oder 2 ist; unter der Bedingung, daß, wenn R¹ Wasserstoff ist und R² Nitro ist, Ar Phenyl ist, das mindestens drei Substituenten enthält, und die Verbindung in Beimischung mit einem landwirtschaftlich annehmbaren Verdünnungs- oder Trägermittel vorliegt.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, besonders von Insekten oder Akariden, an einem damit bereits befallenen Standort oder Befall ausgesetztem Standort zur Verfügung, das die Anwendung einer Verbindung der Formel I wie vorstehend definiert auf die Befallstelle umfaßt. Viele Verbindungen der Formel I sind neuartig und die Erfindung schließt alle solchen neuartigen Verbindungen und besonders Verbindungen ein, worin R¹ und R² wie vorstehend definiert sind und Ar a) 4-Trifluormethylphenyl oder 5-Trifluormethyl-2-pyridyl ist, in denen das Phenyl oder Pyridyl weiterhin wahlweise substituiert ist, oder

b) das Phenyl mindestens drei Substituenten aufweist. Abgesehen von Trifluormethyl umfassen andere Substituenten Halogen und Trifluormethoxy, Trifluormethylthio oder Trifluormethylsulfonyl. Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen enthalten vorzugsweise von 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e). Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl oder t-Butyl. Alkylthiogruppen sind vorzugsweise Methylthiogruppen. Alkenyl- oder Alkynylgruppen enthalten im allgemeinen von 2 bis 5 Kohlenstoffatome. Diese Gruppen können durch eine oder mehrere gleiche oder unterschiedliche Gruppen wie Halogen-, XR³-, Dihalogencyclopropyl-, Cyano-, Nitro-, wahlweise substituierte Amino-, Acyloxy- und Arylgruppen substituiert sein. Arylgruppen sind gewöhnlich Phenylgruppen, die wahlweise durch beispielsweise Halogen-, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy- oder Nitrogruppen substituiert sind. Der Terminus Aryl kann Heteroarylgruppen wie Imidazolyl, Thienyl, Furyl oder Pyridyl einschließen. Der Terminus Acyl schließt den Rückstand von Sulfon und Phosphor enthaltenden Säuren wie auch Carbonsäuren ein. Acylgruppen können beispielsweise Alkanoylgruppen mit zum Beispiel 1 bis 4 Kohlenstoffatom(e) sein, oder Alkylsulfonyl- oder Halogenalkylsulfonylgruppen sein. Wahlweise substituierte Aminogruppen liegen im allgemeinen in Form der Formel NR⁴R⁵ vor. Heterocyclische Gruppen sind vorwiegend 4- bis 6gliedrig und können verschiedene Heteroatome wie Oxygen, Stickstoff oder Schwefel enthalten.

Wenn R⁴ und R⁵ einen Ring bilden, handelt es sich dabei im allgemeinen um einen Morpholin- oder Piperidinring. Dieser Ring kann einen weiteren kondensierten Ring tragen und/oder kann beispielsweise durch eine oder mehrere wahlweise substituierte Alkylgruppe(n) substituiert werden. Funktionelle Derivate von CHO schließen Oxime, Hydrazone und Semicarbazone ein.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind jene, in denen Ar 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl ist. Es ist im allgemeinen besonders vorteilhaft, daß R¹ Wasserstoff oder Methyl ist und R² Halogen, Nitro, Cyano, (Halogen)Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Halogenmethyl oder (Halogen)Alkylthiomethyl ist.

Einige neuartige Verbindungen der Formel I weisen eine schwache pestizide Wirksamkeit auf, sie sind jedoch als Zwischenverbindungen nützlich und somit stellen diese Verbindungen ebenfalls einen Aspekt der Erfindung dar. Beispiele für derartige Verbindungen sind jene, in denen R¹ Wasserstoff oder Methyl ist und R² Mercapto, Thiocyanat, Formyl, Carboxy, Brommethyl, Carboxymethyl, Hydroxymethyl oder Cyanomethyl ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen insektizide und akarizide Wirksamkeit und sind besonders nützlich bei der Bekämpfung einer Vielzahl wirtschaftlich wichtiger Insekten und Akaride einschließlich tierischer Ektoparasiten, zum Beispiel Lepidoptera, einschließlich *Spodoptera littoralis*, *Heliothis armigera*, und *Pieris brassicae*; Diptera, einschließlich *Musca domestica*, *Ceratitis capitata*, *Eriolschia brassicae*, *Lucilia sericata* und *Aedes aegypti*; Homoptera, einschließlich Aphide wie *Megoura viciae* und *Nilaparvata lugens*; Coleoptera, einschließlich *Phaedon cochleariae*, *Anthonomus grandis* und des Maiswurzelwurmes (*Diabrotica* spp., zum Beispiel *Diabrotica undecimpunctata*); Orthoptera, einschließlich *Blattella germanica*; Zecken, zum Beispiel *Boophilus microplus* und Läuse, einschließlich *Damalania bovis* und *Linognathus vituli*.

Einige Verbindungen weisen auch eine herbizide Wirksamkeit gegen nicht wünschenswerte Unkräuter wie *Polygonum lapathifolium* (Ampferknöterisch), *Galium aparine* (Labkraut), *Chrysanthemum segetum* (Gelbe Wucherblume), *Alopecurus*

myosuroides (Binse), *Avena fatua* (wildur Hafer), *Abutilon theophrasti* (welliges Horiggras), *Pharbitis purpurea* (Ackerwinde), *Echinochloa crus-galli* (Hühnerhirse), *Setaria viridis* (grünes Fuchsschwanzgras) und *Solanum nigrum* (schwarzer Nachtschatten). In der Zusammensetzung kann natürlich mehr als eine erfindungsgemäße Verbindung enthalten sein. Außerdem kann die Zusammensetzung ein oder mehrere zusätzliche(s) Pestizid(e), zum Beispiel Verbindungen, die bekanntermaßen herbizide, fungizide, insektizide, akarizide oder nematozide Eigenschaften besitzen, umfassen. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Reihe nach mit den anderen Pestiziden verwendet werden. Das Verdünnungs- oder Trägermittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit wahlweise in Verbindung mit einem oberflächenaktiven Mittel, zum Beispiel einem Dispergier-, Emulgier- oder Netzmittel, sein. Geeignete oberflächenaktive Mittel schließen anionische Verbindungen wie ein Carboxylat ein, zum Beispiel ein Metallcarboxylat einer langkettigen Fettsäure; ein N-Acylsarcosinat; Mono- oder Diester der Phosphorsäure mit Fettalcoholthoxylaten oder Salzen dieser Ester; Fettalcoholsulfate wie Natriumdodecylsulfat, Natriumoctadecylsulfat oder Natriumcetylsulfat; ethoxylierte Fettalcoholsulfate; ethoxylierte Alkylphenolsulfate; Ligninsulfonate; Erdölsulfonate; Alkyl-Arylsulfonate wie Alkyl-Benzensulfonate oder niedere Alkyl-naphthalensulfonate, zum Beispiel Butyl-naphthalensulfonate; Salze von sulfonierten Naphthalenformaldehydkondensaten; oder komplexere Sulfonate wie die Amidsulfonate, zum Beispiel das sulfonierte Kondensationsprodukt von Oleinsäure und N-Methyltaurin oder Dialkylsulfosuccinate, zum Beispiel das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat. Nichtionische Mittel schließen Kondensationsprodukte von Fettsäureestern, Fettalcoholen, Fettsäureamiden oder Fettsäurealkyl- oder Fettsäurealkenyl-substituierten Phenolen mit Ethylenoxid, Fettsäureestern von Polyalcoholthern, zum Beispiel Sorbitanfettsäureestern, Kondensationsprodukten von solchen Estern mit Ethylenoxid, zum Beispiel Polyoxyethylensorbitanfettsäureestern, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, Acetylglycole wie 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol, oder ethoxylierte Acetylglycole ein. Beispiele für kationische oberflächenaktive Mittel umfassen beispielsweise ein aliphatisches Mono-, Di- oder Polyamin wie ein Acetat, Naphthenat oder Oleat; ein Sauerstoff enthaltendes Amin wie ein Aminoxid oder Polyoxyethylalkylamin; ein Amidverknüpftes Amin, das durch Kondensation einer Carbonsäure mit einem Di- oder Polyamin hergestellt wird; oder ein quarternäres Ammoniumsalz.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jede Form annehmen, die im Fachgebiet für die Formulierung von insektiziden Verbindungen bekannt ist, zum Beispiel als Lösung, Dispersion, wäßrige Emulsion, Stäubemittel, Saatgutbeize, Begasungs- und Räuchermittel, dispergierbares Pulver, emulgierbares Konzentrat, Granalien oder Ködermittel. Darüber hinaus können sie in einer geeigneten Form für die direkte Anwendung oder als Konzentrat oder Primärzusammensetzung vorliegen, die die Verdünnung mit einer geeigneten Menge Wasser oder einem anderen Verdünnungsmittel vor der Anwendung erfordert. Als Dispersion umfaßt die Zusammensetzung eine erfindungsgemäße Verbindung, die in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser, dispergiert ist. Es erweist sich oftmals als günstig, den Verbraucher mit einer Primärzusammensetzung zu beliefern, die mit Wasser verläutet werden kann, um auf diese Weise eine Dispersion mit der gewünschten Konzentration herzustellen. Die Primärkonzentration kann in jeder der folgenden Formen zur Verfügung gestellt werden. Es kann eine dispergierbare Lösung sein, die eine in einem wassermischbaren Lösungsmittel gelöste erfindungsgemäße Verbindung mit Beimengung eines Dispergiermittels umfaßt. Eine weitere Alternative umfaßt eine erfindungsgemäße Verbindung in Form eines feingemahlten Pulvers in Verbindung mit einem Dispergiermittel, das innig mit Wasser gemischt ist, um eine Paste oder einen dicken Brei zu ergeben, die, wenn gewünscht, zu einer Emulsion von Öl in Wasser zugesetzt werden, um eine Dispersion des Wirkstoffes in einer wäßrigen Öl-emulsion zu erhalten.

Ein emulgierbares Konzentrat umfaßt eine erfindungsgemäße Verbindung, die zusammen mit einem Emulgiermittel in einem wassermischbaren Lösungsmittel gelöst wird und durch Mischen mit Wasser eine Emulsion bildet.

Ein Stäubemittel umfaßt eine erfindungsgemäße Verbindung, die mit einem festen pulverförmigen Verdünnungsmittel, zum Beispiel Kaolin, innig gemischt wird.

Ein granulierter Feststoff umfaßt eine erfindungsgemäße Verbindung in Verbindung mit Verdünnungsmitteln, die denen gleicher, die bei Stäubemitteln verwendet werden, doch das Gemisch wird mittels bekannter Verfahren granuliert. Eine alternative Ausführung umfaßt den adsorbierten Wirkstoff oder den auf einem vorgranulierten Verdünnungsmittel wie beispielsweise Fullererde, Attapulgit oder Kalksteingrieß adsorbierten Wirkstoff.

Ein oberflächenaktives Pulver umfaßt gewöhnlich den Wirkstoff in Beimengung mit einem geeigneten oberflächenaktiven Mittel und einem inerten Pulververdünnungsmittel wie Porzellanerde.

Ein weiteres geeignetes Konzentrat, besonders, wenn das Produkt ein Feststoff ist, ist ein fließfähiges Suspensionskonzentrat, das durch Vermahlen der Verbindung mit Wasser, einem Netzmittel und einem Suspendiermittel gebildet wird.

Ködermittel können ein Attraktionsmittel enthalten und können ein Proteinhydrolysat, zum Beispiel für die Bekämpfung von Fruchtfliegen; Zucker, zum Beispiel für die Kontrolle von erwachsenen *Musca* spp.; oder Maiskolben, zum Beispiel für die Kontrolle von Schaben, umfassen.

Die Konzentration des Wirkstoffes in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Ma.-%, speziell im Bereich von 5 bis 30 Ma.-%. Bei einer Primärzusammensetzung kann die Menge des Wirkstoffes stark variieren und beispielsweise von 5 bis 95 Ma.-% der Zusammensetzung betragen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können durch eine Vielzahl von im Fachgebiet bekannte Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel:

a) Eine Verbindung der Formel II



worin R^{10} die gleiche Bedeutung hat wie R^1 , kann unter oxidativen Bedingungen, zum Beispiel unter Verwendung eines Kupfersalzes, Bleitetraacetats, Bromins, H-Halogensuccinimids, Kaliumferricyanids oder Dikaliumnitrodisulfonats ringgeschlossen werden, um ein N-Oxid einer Verbindung der Formel I zu ergeben, in der R^2 Wasserstoff ist. Diese Verbindung kann dann auf bekannte Weise modifiziert werden, um R^2 in die gewünschte Gruppen umzuwandeln und/oder die N-Oxidgruppen zu eliminieren.

- b) Eine Verbindung von Formel II, in der R¹⁰ Nitro ist, kann zum Beispiel unter Verwendung einer Base wie Natriumhydroxid, und eines Säureanhydrids, wie Essigsäureanhydrid, ringgeschlossen werden, und die Nitrogruppe kann reduziert und die nachfolgende Aminogruppe kann auf bekannte Weise modifiziert werden.
- c) Eine Verbindung der Formel III



in der Ac eine Acylgruppe ist, kann zum Beispiel unter Verwendung von Cäsiumcarbonat mit anschließender Hydrolyse ringgeschlossen werden, um eine Verbindung der Formel I zu ergeben, in der R¹ Wasserstoff und R² Formyl ist. Diese Gruppe kann anschließend auf bekannte Weise modifiziert werden, um andere gewünschte R²-Gruppen zu ergeben.

- d) Eine Verbindung der Formel IV



in der Ac eine Acylgruppe ist, kann zum Beispiel unter Verwendung von Cäsiumcarbonat ringgeschlossen werden. Thiolgruppen können durch Oxydation, zum Beispiel unter Verwendung einer geeigneten Persäure, in Sulfinyl- und Sulfonylgruppen umgewandelt werden.

Andere Verfahren werden in den im nachstehenden geschilderten Beispielen dargestellt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert. Die Strukturen der isolierten neuartigen Verbindungen werden anhand von elementaren und/oder anderen geeigneten Analysen bestätigt.

Beispiel 1

Eine Lösung von 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin (10,2 g) in Ether (15 ml) wurde unter Kühlung zu einer Lösung von 2-Oxopropanal-1-oxim (3,62 g) in Ether (15 ml) bei 0°C zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, und es wurde Magnesiumsulfat und Holzkohle zugegeben. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazono)propanal-1-oxim, Schmelzpunkt etwa 108°C, zu ergeben.

Zu einer Lösung dieses Produktes (13,26 g) in Pyridin wurde tropfenweise Kupfersulfat (13 g) in Wasser (55 ml) zugegeben, und das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Dann wurde es gekühlt, mit 25 % Schwefelsäure azidifiziert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden auf herkömmliche Weise aufgearbeitet, und das Produkt wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, Schmelzpunkt 127°C, zu ergeben. (Verbindung 1)

Beispiel 2

Eine Lösung von Verbindung 1 (2,8 g) und Trimethyloxoniumtetrafluorborat (1,6 g) in Dichlormethan (20 ml) wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Trockner Ether (40 ml) wurde zugegeben und der Feststoff wurde durch Filtration unter Stickstoff gesammelt. Anschließend wurde er in Acetonitril gelöst und Kaliumcyanid (0,9 g) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-carbonitril, Schmelzpunkt 53°C, zu ergeben. (Verbindung 2)

Beispiel 3

Verbindung 1 (1,4 g) wurde mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat ähnlich wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt. Das Produkt wurde in Acetonitril gelöst und Natriummethanthiolat (0,5 g) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-methylthio-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 38°C bis 40°C, zu ergeben. (Verbindung 3)

Beispiel 4

Bromin (12,5 g) wurde über einen Zeitraum von 1 Minute zu einer Lösung von Verbindung 1 (6,1 g) in Dichlormethan (50 ml) und einer Lösung von Natriumcarbonat (2,7 g) in Wasser (60 ml) zugegeben. Nach 5 Stunden wurde das Gemisch mit wässrigem Natriumthiosulfat abgeschreckt und über Nacht gerührt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde aus Ethylacetat/Hexan rekristallisiert, um 4-Brom-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-3-oxid, Schmelzpunkt 115°C und 116°C, zu ergeben. Ein Gemisch dieser Verbindung (2 g) und Phosphortrichlorid (1,64 ml) wurden unter Rückflußkühlung 1 Stunde erwärmt. Zu dem Gemisch wurde Wasser zugesetzt und dann wurde es mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Hexan rekristallisiert, um 4-Brom-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 82°C, zu ergeben. (Verbindung 4)

Beispiel 5

Ein Gemisch von 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl)methylmethansulfonat (1,83 g), Natriummethanthiolat (0,34 g) und Acetonitril (20 ml) wurde 3 1/2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft und der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(methylthiomethyl)-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 65°C bis 67°C, zu ergeben. (Verbindung 5)

Beispiel 6

2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxaldehydoxim (26,3 g) wurde unter Rückflußkühlung mit 1,3,5-Trioxan und 2 Mol Chlorwasserstoffsäure (100 ml) erhitzt. Das Gemisch wurde mit Ether extrahiert und der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxaldehyd, Schmelzpunkt 94°C bis 95°C, zu ergeben. (Verbindung 6)

Beispiel 7

Ein Gemisch von Verbindung 6 (1,5 g), Hydroxylaminhydrochlorid (0,4 g), Natriumformat (0,66 g) und Ameisensäure (10 ml) wurde über Nacht unter Rückflußkühlung erhitzt. Es wurde Wasser zugegeben und das Präzipitat wurde filtriert und durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carbonitril, Schmelzpunkt 51°C bis 53°C, zu ergeben. (Verbindung 7)

Beispiel 8

Ein Gemisch von Verbindung 6 (3,38 g), Natriummethanthiolat (1,8 g) und Essigsäure (20 ml) wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde es in Wasser ausgegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft und der Rückstand wurde mit Petroläther (Siedepunkt 40°C bis 60°C) zerrieben, filtriert und getrocknet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-[di(methylthio)methyl]-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 67°C bis 68°C, zu ergeben. (Verbindung 8)

Beispiel 9

Ein Gemisch von Verbindung 6 (2 g), Ethyltriphenylphosphoniumbromid (2,4 g), Kaliumcarbonat (1,2 g), 1,4-Dioxan (20 ml) und Wasser (0,3 ml) wurde unter Rückflußkühlung 7 Stunden lang erhitzt. Anschließend wurde es 2 1/2 Tage bei Raumtemperatur gerührt und weitere 10 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(1-propenyl)-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 35°C, zu ergeben. (Verbindung 9)

Beispiel 10

Eine Lösung von Verbindung 6 (2 g) in Dichlormethan (5 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von Diethylaminosulfurtrifluorid (1,04 g) in Dichlormethan (5 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Wasser ausgegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft und der Rückstand wurde zum Auskristallisieren stehen gelassen, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-difluormethyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 36°C und 37°C, zu ergeben. (Verbindung 10)

Beispiel 11

Eine Lösung von 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin (5 g) in Essigsäure wurde tropfenweise zu einem Gemisch von 40% wäßrigem Glyoxal (50 ml) und Wasser (400 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff wurde durch Filtration gesammelt. Eine Probe wurde aus Ethanol rekristallisiert, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)acetaldehyd, Schmelzpunkt 131°C bis 133°C, zu ergeben. Dieses Rohprodukt (2,85 g) in Ethanol (30 ml) wurde zu einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (0,7 g) in Wasser (10 ml) zugegeben, die mit Natriumacetat (0,82 g) neutralisiert worden war. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen und getrocknet und eingedampft, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)acetaldehydoxim zu ergeben. Dieses wurde anschließend mit Kupfersulfat auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gewaschen, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, Schmelzpunkt 153°C bis 154°C, zu ergeben, das wiederum mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und Natriummethanthiolat auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt wurde, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methylthio-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 100°C bis 101°C, zu ergeben. (Verbindung 11)

Beispiel 12

2,6-Dichlor-4-trifluormethylanilin (5 g) wurde diazotisiert mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und das Diazoniumsalz wurde zu einer Lösung von 2-Nitroacetaldehydoxim (2,3 g) und Natriumacetat (1,8 g) in Wasser (100 ml) zugegeben. Das Präzipitat wurde durch Filtration gesammelt und anschließend mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft, und der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)-2-nitroacetaldehydoxim, Schmelzpunkt 149°C bis 150°C, zu ergeben. Essigsäureanhydrid (2 ml) wurde langsam zu einer Lösung von diesem Produkt (1 g) in 2 M Natriumhydroxid (25 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde mit Chlorwasserstoffsäure azidifiziert und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt und anschließend aus Hexan rekristallisiert, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-nitro-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 105°C, zu ergeben. (Verbindung 12)

Beispiel 13

Eine Lösung von 3-Chloroperbenzoesäure (0,84 g) in Chloroform (25 ml) wurde langsam zu einer Lösung von Verbindung 3 (Beispiel 3; 0,8 g) in Chloroform (25 ml), die auf -10° gekühlt worden war, zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, und das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-methylsulfonyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 87°C bis 89°C , zu ergeben. (Verbindung 13)

Beispiel 14

2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (8,18 g) wurde mit Thionylchlorid (150 ml) behandelt, um rohes Säurechlorid zu ergeben. Eine Lösung davon in Tetrahydrofuran wurde unter Eiskühlung zu Ammoniak zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt mit Ethylacetat extrahiert und auf herkömmliche Weise aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxamid, Schmelzpunkt 239°C , zu ergeben. (Verbindung 14).

Beispiel 15

Verbindung 14 wurde mit Lawessonschem Reagens (2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid) (3,37 g) in Toluol zwei Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatografie gereinigt. Rekristallisation aus Petroleumether ergab 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carbothioamid mit einem Schmelzpunkt von 214°C bis $217,5^{\circ}\text{C}$. (Verbindung 15)

Beispiel 16

Ein Gemisch von 4-Brommethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (2,14 g) und Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid (20 ml) wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde zu Wasser zugegeben und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-ylacetonitril, Schmelzpunkt 103° bis 104° , zu ergeben. (Verbindung 16)

Beispiel 17

Ein Gemisch von 4-Brommethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol (1 g) und Dimethylamin (10 ml von einer 33% Lösung in industriellen methylierten Alkoholen) wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde es eingedampft und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 4-(N,N-Dimethylaminomethyl)-2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 67°C bis 68°C , ergeben. (Verbindung 17)

Beispiel 18

Eine Lösung von Sulfurylchlorid (0,22 ml) in Dichlormethan (10 ml) wurde tropfenweise zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von Verbindung 3 (0,96 g) in Dichlormethan (10 ml) zugesetzt und das Gemisch wurde 4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatografie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-chlormethylthio-2H-1,2,3-triazol in Form eines Öls zu gewinnen. (Verbindung 18)

Beispiel 19

Ein Gemisch von [2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methanol (1,5 g), Natriumhydrid (0,15 g) und Methyljodid (0,7 g) in Tetrahydrofuran (30 ml) wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und über das Wochenende stehen gelassen. Das Gemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methoxymethyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 32°C bis 33°C , zu ergeben. (Verbindung 19)

Beispiel 20

4-Brommethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol (2,9 g) wurde portionsweise zu einem gerührten Gemisch von Ethanthiol (0,5 g) und Natriumhydrid (0,25 g) in Tetrahydrofuran (30 ml) zugegeben und das Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(ethylthiomethyl)-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 53° bis 54° , zu ergeben. (Verbindung 20)

Beispiel 21

Ein Gemisch von Verbindung 32 (11 g) (siehe im folgenden) und wäßriges Kaliumhydroxid (14,4 g) wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf Eis ausgegossen, mit Schwefelsäure azidifiziert und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-mercaptopmethyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 58°C bis 60°C , zu ergeben. (Verbindung 21)

Beispiel 22

Chloridfluormethan wurde durch ein gerührtes Gemisch von Verbindung 21 (2 g), wäßrigem Natriumhydroxid (1,3 g in 15 ml Wasser) und Dioxan (20 ml) hindurchgeperlt, das über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 65° erwärmt wurde, bis die Dünnschichtchromatografie die vollständige Umsetzung anzeigte. Das Gemisch wurde in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-[(difluormethylthio)methyl]-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 32°C bis 33°C , zu ergeben. (Verbindung 22)

Beispiel 23

4-Bromomethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol (9,55 g), Kaliumthiocyanat (1 g) und Tetrahydrofuran (50 ml) wurden 3 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, der Feststoff wurde gesammelt und aus Ethylacetat/Hexan rekristallisiert, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-thiocyanatomethyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 116°C bis 117°C, zu ergeben. (Verbindung 23)

Beispiel 24

Eine Lösung von 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxaldehyd (3,1 g) in Dichlormethan (20 ml) wurde zu einer Lösung von Triphenylphosphoniumdibromid bei -20°C (hergestellt durch Mischen einer Lösung von Kohlenstofftetrabromid [31,2 g] in Dichlormethan [30 ml] mit einer Lösung von Triphenylphosphin [21 g] in Dichlormethan [70 ml]) zugegeben und das Gemisch wurde eine Stunde lang gerührt. Hexan wurde zugesetzt und das Gemisch filtriert. Das Filtrat wurde aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(2,2-dibromvinyl)-2H-1,2,3-triazol, 89°C bis 91°C, zu ergeben. (Verbindung 24)

Beispiel 25

Ein Gemisch von Verbindung 17 (5,3 g) und Natriumiodid (4,26 g) in Aceton (150 ml) wurde über einen Zeitraum von 6 Tagen gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Ether gelöst, filtriert und das Filtrat aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-iodmethylthio-2H-1,2,3-triazol in Form eines Öls zu ergeben. (Verbindung 25)

Beispiel 26

Ein Gemisch von Verbindung 25 (1,5 g) und Natriummethoxid (aus Natrium [0,1 g] und Methanol [15 ml] hergestellt) in Tetrahydrofuran (25 ml) wurde einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt durch Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-methoxymethylthio-2H-1,2,3-triazol in Form eines Öls zu ergeben. (Verbindung 26)

Beispiel 27

Ein Gemisch von Verbindung 25 (2 g) und Natriummethanthiolat (0,3 g) in Tetrahydrofuran (40 ml) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt durch Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-5-(methylthio-methylthio)-2H-1,2,3-triazol in Form eines Öls zu ergeben. (Verbindung 27)

Beispiel 28

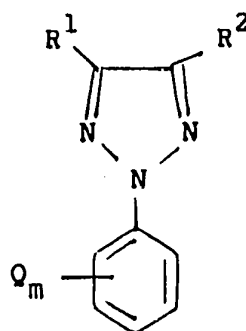
Chlorin wurde durch eine gerührte Lösung von Verbindung 3 (5,45 g) in Kohlenstofftetrachlorid (40 ml) über einen Zeitraum von 5 Stunden hindurchgeperlt, 16 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend wurde Chlorin weitere 4 1/2 Stunden durchgeleitet. Das Lösungsmittel wurde eingedampft, und der Rückstand wurde durch Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-dichlormethylthio-5-methyl-2H-1,2,3-triazol in Form eines Öls zu ergeben. $n_D^{20} = 1,5556$ (Verbindung 28)

Beispiel 29

Verbindung 1 (5,68 g) wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur mit Acetylchlorid (37 ml) gerührt. Überschüssiges Acetylchlorid wurde eingedampft und der Rückstand zu Wasser zugesetzt, mit Ether extrahiert und die Extrakte wurden aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-chlor-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 110°C bis 115°C, zu ergeben. (Verbindung 29)

Beispiel 30

Auf ähnliche Art und Weise, wie der in einem der vorstehenden Beispiele beschriebenen, wurden die folgenden Verbindungen erhalten.



Cpd	Q _m	R ¹	R ²	m.p.(°)
a	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SPh	78
b	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SEt	Öl
c	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SCOMe	113,4-114,5
d	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	CH ₂ SPh	81-85
e	2,4,6-Cl ₃	Me	SMe	87,6-90

Fortsetzung Tabelle

Cpd	Q _m	R ¹	R ²	m.p.(°)
f	2,6-Br ₂ , 4-CF ₃	Me	SMe	56-58
g	2,4-Br ₂ , 6-CF ₃	Me	SMe	Öl
h	2,3,4,5,6-F ₅	Me	SMe	Öl
i	2,3,5,6-F ₄	Me	SMe	50-53
j	2,3,5,6-F ₄ , 4-CF ₃	Me	SMe	Öl
k	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃ S	Me	SMe	58-60
l	2,3,5,6-F ₄	Me	OMe	Öl ¹
m	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	CH ₂ SMe	67-68
n	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃ SO ₂	Me	SMe	78,5-79,5
o	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃ O	Me	SMe	Öl
p	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	CH ₂ SO ₂ Me	67-68
q	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SOMe	Öl
r	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SCH ₂ F	Öl ²
s	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	CF ₃	CH ₂ SMe	41-42
t	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	NMe ₂	68-69
u	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH ₂ SCH ₂ Ph	67-68
v	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH ₂ Sthien-2-yl	76-77
w	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH=NOMe	106-109
x	2,3,4,5,6-F ₅	Me	OMe	Öl ³
y	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	OMe	64-66
z	2,4,6-Br ₂	Me	SMe	78-80
aa	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH ₂ SO ₂ Me	192-193
ab	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH ₂ SOMe	140-142
ac	2,4,6-F ₃	Me	SMe	Öl
ad	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	CH=C: I ₂	69-70,5
ae	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	Morpholin	Öl
af	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	H	Bu ^t	60-62
ag	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SBu ^t	79-81
ah	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SPR ⁱ	Öl
ai	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	Pyrrolidin	Öl
aj	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	Piperidin	67-70
ak	2,6-Cl ₂ , 4-CF ₃	Me	SOCHCl ₂	Öl

1 = als Nebenprodukt aus Zubereitung i gewonnen.

2 = aus a unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 10 geschildert gewonnen.

3 = als Nebenprodukt aus Zubereitung h gewonnen.

Beispiel 31

Allylbromid (2,7 ml) und Lithiumhydroxid (0,76 g) wurden zu einer gerührten Lösung von Verbindung c (2,25 g) in Tetrahydrofuran (110 ml) zugegeben, unter Stickstoff gehalten und das Gemisch wurde einen Tag unter Stickstoff gerührt. Anschließend wurde es eingedampft. Wasser zugegeben und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 4-Allylthio-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 46°C bis 48°C, zu ergeben. (Verbindung 31)

Beispiel 32

4-Brommethyl-2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol (9,55 g), Thioharnstoff (2 g) und Ethanol (100 ml) wurden 4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand wurde mit Ether/Hexan (1:1) gewaschen, um S-2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-ylmethyl/-isothiuroniumbromid, Schmelzpunkt 275°C bis 277°C, zu ergeben. (Verbindung 32)

Beispiel 33

Natriumhydrid (0,22 g von einer 80% Suspension in Öl) wurde zu einer gerührten Lösung von Verbindung 33 (2,2 g) in Dimethylformamid (50 ml) zugegeben und bei 0°C unter Stickstoff gehalten. Das Gemisch wurde 15 Minuten unter Stickstoff gerührt. Dibromdifluormethan (1,76 g) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde 20 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde es in Wasser ausgegossen, mit Ether extrahiert und der Extrakt aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-bromdifluormethylthio-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 46°C bis 48°C, zu ergeben. (Verbindung 33)

Beispiel 34

2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-mercapto-5-methyl-2H-1,2,3-triazol wurde mit Chlorodifluormethan auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 22 beschrieben behandelt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-difluormethylthio-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 33°C bis 35°C, zu ergeben. (Verbindung 34)

Beispiel 35

2-(2,6-Dichlor-4-ethoxycarbonylphenyl)-4-methyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid (2 g) wurde mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat auf ähnliche Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt. Das Produkt wurde in Tetrahydrofuran gelöst und wie in Beispiel 3 mit Natriummethanthiolat (0,4 g) behandelt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 136°C bis 137,5°C zu ergeben. (Verbindung 35)

Beispiel 36

Ein Gemisch von Verbindung 24 (2 g) in Tetrahydrofuran (50 ml) und n-Butyllithium (3,4 ml) wurde 1 Stunde bei –78°C gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser abgeschreckt, das Lösungsmittel eingedampft und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 4-Acetylenyl-2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 85°C bis 86°C, zu ergeben. (Verbindung 36)

Beispiel 37

Dieses Beispiel erläutert ein alternatives Verfahren für die Herstellung der Verbindung von Beispiel 3. N-Chlorosuccinimid (7,3 g) wurde portionsweise zu einer Lösung von 2-Oxopropional-1-oxim (4,8 g) in Dimethylformamid (30 ml) zugegeben. Die Reaktion wurde auf 50°C erwärmt und es wurde Chlorwasserstoffsäuregas hindurchgeperlt, um die Reaktion zu initiieren. Anschließend wurde das Gemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser ausgegossen, mit Ether extrahiert und die Extrakte wurden aufgearbeitet, um rohes 1-Chlor-2-oxopropional-1-oxim zu ergeben. Dieses Produkt (1,5 g) in Dimethylformamid (25 ml) wurde dann mit Natriummethanthiolat (0,86 g) umgesetzt. Nach 5 Stunden bei 5°C wurde das Gemisch in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert und die Extrakte wurden aufgearbeitet, um rohes 1-Methylthio-2-oxopropional-1-oxim zu ergeben. Dieses (1,0 g) wurde dann mit 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin (1,84 g) auf ähnliche Weise umgesetzt wie in Beispiel 1 beschrieben, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-1-methylthiopropional-1-oxim zu ergeben. Dieses Produkt (1,4 g) wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid auf ähnliche Weise umgesetzt wie in Beispiel 5 beschrieben, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-1-methylthiopropional-1-acetyloxim zu ergeben. Dieses (1,4 g) wurde dann mit einem Gemisch von Cäsiumcarbonat (1,1 g) und Tetrahydrofuran (40 ml) 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand aufgearbeitet, um die Verbindung 3 zu ergeben.

Beispiel 38

Auf ähnliche Weise, wie in Beispiel 37 beschrieben, wurde 2-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyl)-4-methyl-5-methylthio-2H-1,2,3-triazol erhalten. (Verbindung 37)

Herstellung der Ausgangsstoffe und -verbindungen, die nur als Zwischenverbindungen verwendet werden.

Ein Gemisch von 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin (34 g), 2-Oxopropional-1,3-dioxim (17 g) und Ethanol (300 ml) wurde 3 1/2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Petroleumether (Siedepunkt 40°C bis 60°C) pulverisiert und filtriert, um 2-Oxopropional-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)-1,3-dioxim zu ergeben. Dieses Produkt (36 g) wurde in Essigsäureanhydrid (350 ml) und Essigsäure (220 ml) 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde in Wasser ausgegossen und filtriert. Der Rückstand wurde bei 40°C unter Vakuum getrocknet, um 2-Oxopropional-1-acetyloxim-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)-3-oxim zu ergeben.

Ein Gemisch dieses Produktes (38,5 g) und Cäsiumcarbonat (32,6 g) in Tetrahydrofuran (1000 ml) wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde 1 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand wurde in Ether aufgenommen. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroleumether (Siedepunkt 40°C bis 60°C) pulverisiert und filtriert, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxaldehyd oxim zu ergeben.

Ein Gemisch von 2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-ylmethanol (4,1 g), Bromwasserstoffsäure (10 ml von 48%) und konzentrierte Schwefelsäure (1 ml) wurde 10 Minuten unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Gemisch wurde zu Wasser zugegeben und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde aufgearbeitet, um 4-Brommethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 98°C bis 100°C, zu ergeben.

Verbindung 6 (5 g), Isopropanol (50 ml) Methanol (20 ml) wurden portionsweise zu Natriumborhydrid (0,67 g) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Wasser zugegeben und das Gemisch wurde mit Chlorwasserstoffsäure sauer eingestellt. Das Gemisch wurde mit Ether extrahiert und der Extrakt mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft, um [2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methanol, Schmelzpunkt 87°C bis 88°C, zu ergeben.

Zu einem Gemisch von diesem Alcohol (0,5 g) und Triethylamin (0,22 ml) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde tropfenweise Methansulfonylchlorid (0,18 g) zugegeben. Das Gemisch wurde 40 Minuten gerührt, in Wasser ausgegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft und der Rückstand mit Petroleumether (Siedepunkt 40°C bis 60°C) pulverisiert, um [2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methylmethansulfonat, Schmelzpunkt 96°C bis 97°C, zu ergeben.

[2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methanol ergab auf die gleiche Weise [2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-4-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methylmethansulfonat, Schmelzpunkt 126° bis 127°.

[2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methanol wurde zu 4-Brommethyl-2-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben umgewandelt.

2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carboxaldehyd (1 g) wurde unter Verwendung Chromtrioxid (26,67 g) in Wasser (40 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (23 ml) oxydiert und auf 100 ml aufgefüllt. Das Produkt wurde mit Ether extrahiert und auf herkömmliche Weise aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, Schmelzpunkt 155°C bis 157°C, zu ergeben.

2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin wurde mit 2,3-Dioxobutanilid-2-oxim auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben umgesetzt, um 2,3-Dioxobutanilid-3-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon)-2-oxim, Schmelzpunkt 185°C bis 186°C, zu ergeben. Diese Verbindung wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid in Essigsäure behandelt, um 2,3-Dioxobutanilid-2-acetyloxim-3-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazon) zu ergeben. Dieses Produkt wurde mit Caesiumcarbonat cyclisiert, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-carboxanilid, Schmelzpunkt 185°C bis 186°C, zu ergeben.

Ein Gemisch von dieser Verbindung (15,35 g), Triethylamin (5,2 ml), di-tert-Butylcarbonat (16,2 g) und 4-(Dimethylamino)pyridin (4,53 g) in Dichlormethan (250 ml) wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde eingedampft und Tetrahydrofuran zum Rückstand zugesetzt. Lithiumhydroxid (6 g in 100 ml Wasser) wurde zugegeben und das Gemisch wurde 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen und sauer eingestellt. Der Feststoff wurde gesammelt und mit Ether extrahiert und die Extrakte wurden aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, Schmelzpunkt 185°C bis 186°C, zu ergeben. Eine Suspension dieser Säure (9 g) in Ether wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid (0,11 Mol) reduziert, um rohes [2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl]methanol in Form eines Öls zu gewinnen. Das Öl wurde, als es stehen gelassen wurde, verfestigt. Dieses Produkt wurde mit Methansulfonylchlorid auf die gleiche Weise wie vorstehend beschrieben behandelt, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl-methylmethansulfonat, Schmelzpunkt 126°C bis 128°C, zu ergeben.

Wäßriges Natriumhydroxid (250 ml von einer 0,2N Lösung) wurde zu einer gerührten Lösung von Verbindung c (9,4 g) in Tetrahydrofuran (100 ml) zugegeben, unter Stickstoff gehalten und das Gemisch wurde 45 Minuten unter Stickstoff gerührt. Anschließend wurde es eingedampft, Wasser zugesetzt und mit Ether extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde sauer eingestellt und ebenfalls mit Ether extrahiert. Die zusammengekommenen Extrakte wurden aufgearbeitet, um 2-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-mercapto-5-methyl-2H-1,2,3-triazol, Schmelzpunkt 86°C bis 89°C, zu ergeben.

Formulierungsbeispiele

Dieses Beispiel veranschaulicht typische Konzentrate, die aus den erfindungsgemäßen Verbindungen formuliert werden können.

- a) **Oberflächenaktives Pulver**
- | | |
|-----------------------------|----------|
| Erfindungsgemäße Verbindung | 25 % M/M |
| Natriumlignosulfonat | 5 % M/M |
| Silica | 10 % M/M |
| Porzellanerde | 60 % M/M |
- b) **Emulgierbares Konzentrat**
- | | |
|---|---------|
| Erfindungsgemäße Verbindung | 100 g/l |
| Calciumdodecylbenzensulfonat | 50 g/l |
| Rizinusölethoxylat | 50 g/l |
| Aromatisches Lösungsmittel (Solvesso 200) | 823 g/l |

Testbeispiel

(1) Zecken (*Boophilus microplus*)

a) Larventest

Filterpapierblätter (9 cm Durchmesser) wurden mit 1-ml-Aliquoten von Acetonlösungen oder -suspensionen der Testverbindung mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen imprägniert. Die Filterpapierblätter ließ man trocknen. Dann wurden sie in Umschläge gefaltet, in denen ungefähr 50 Rinderzeckenlarven, (*Boophilus microplus*), eingeschlossen wurden und bei 25°C und > 80% relativer Feuchtigkeit gehalten wurden. Die prozentuelle Mortalität der Zeckenlarven wurde anschließend festgehalten und mit den Kontrollen verglichen. Die Kontrollen ergaben eine unter 5% liegende Mortalität, wohingegen die Verbindungen 1–3, 5, 8, 11–13, 18, 20–23, 25, 27, 28, 31, 33, 34, b, c, e, f, k, m, o, p, r, t, v, aa, ab, ah, und ak eine LD₅₀ von unter 300 ppm aufwiesen.

b) Weiblicher Injektionstest

Die Testverbindungen wurden in einem geeigneten Lösungsmittel bis zu einer gewünschten Konzentration gelöst. Unter Verwendung eines Mikroapplikators wurden 2 Mikroliter der Lösung in den blutgefüllten Magen einer Zecke (*Boophilus microplus*) injiziert. Fünf wiederholt getestete Zecken wurden mit jeder Konzentration behandelt, und anschließend wurde jede Zecke getrennt in einer unterteilten Petrischale bei 25°C und > 80% relativer Feuchte gehalten bis die Mortalität der Zecken oder Fruchtbarkeit und Lebensfähigkeit der von überlebenden Zecken produzierten Eier bestimmt werden konnte. Die prozentuelle Reduzierung der gesamten Fortpflanzungsfähigkeit (d. h. der kombinierten Auswirkungen auf die Mortalität der erwachsenen Zecken, der reduzierten Fruchtbarkeit und mit den Kontrollen verglichen. Die Kontrollen wiesen eine 5%ige Reduzierung der Reproduktionsfähigkeit auf, während die Verbindungen 2, 3, 5, 11, 13, 15, 20, a, b, d, e, j, m und u eine Reduzierung der Reproduktionsfähigkeit von mindestens 50% bei einer Konzentration von 50 Mikrogramm/Zecke oder weniger aufwiesen.

(2) Schafschmeißfliege (*Lucilia sericata*)

1-ml-Aliquoten von Acetonlösungen oder -suspensionen, die die Testverbindung in verschiedenen Konzentrationen enthalten, wurden auf zahnmedizinische Baumwollröllchen (1 cm × 2 cm), die in Glasphiolen von 2 cm Durchmesser und 5 cm Länge aufbewahrt wurden, aufgebracht. Nach dem Trocknen wurden die behandelten Stoffe mit 1 ml Nährlösung imprägniert, die mit ungefähr 30 ersten Instarlarven der Schafschmeißfliege (*Lucilia sericata*) verseucht wurden. Anschließend wurden die Glasphiolen mit Baumwollstopfen verschlossen und 24 Stunden bei 25°C gehalten. Bei den Kontrollen betrug die Mortalität < 5%, während die Verbindungen 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 16, 18–20, 22, 28, 31, 33, e, f, g, k, m, o, p, q, r, s, t, w, y, aa, ab und ac eine LC₅₀ von unter 300 ppm aufwiesen.

(3) Stubenfliege (*Musca domestica*)

Aliquoten (0,7 ml) von Acetonlösungen oder -suspensionen der Testverbindungen in verschiedenen Konzentrationen wurden auf Filterpapierbögen (9 cm Durchmesser) aufgebracht, die auf den Boden von Petrischalen (9 cm Durchmesser) gelegt und welche mit Glasdeckeln verschlossen wurden. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurden die behandelten Flächen zusammen mit den nur mit Aceton behandelten Kontrollen mit erwachsenen Stubenfliegen (*Musca domestica*) verseucht und 24 Stunden bei 22°C gehalten. Die prozentuelle Mortalität der Insekten wurden anschließend festgehalten. Bei den Kontrollen ergab sich eine unter 5% liegende Mortalität, wohingegen die LD₅₀ der Verbindungen 1–5, 7–13, 17–22, 25, 26, 28, 29, 31, 33, 34, b, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, w, x, y, aa, ab, ac, ad, ae, af, agf, ah, ai, aj, und ak unter 1000 mg/m² lag.

(4) Schabe (*Blattella germanica*)

Aliquoten (1 ml) von Lösungen oder Suspensionen der Testverbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel wurden in verschiedenen Konzentrationen auf Glasplatten (10 cm × 10 cm) aufgebracht. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wurden die behandelten Flächen zusammen mit den nur mit dem Lösungsmittel alleine behandelten Kontrollen mit ungefähr 10 ersten Instarnymphen der Deutschen Schabe (*Blattella germanica*) verseucht, die auf der behandelten Fläche innerhalb der PTFE-beschichteten Glasringe von 6 cm Durchmesser eingegrenzt und 24 Stunden bei 25°C gehalten wurden. Die prozentuelle Mortalität der Insekten wurde anschließend festgehalten. Bei den Kontrollbehandlungen ergab sich eine unter 5% liegende Mortalität, wohingegen die LD₅₀ der Verbindungen 3, 5, 11–13, 18, 20, b, k und r unter 100 mg/m² lag.

(5) Gelbflebermoskito (*Aedes aegypti*)

Aliquoten (1 ml) von Acetonlösungen oder -suspensionen der Testverbindungen wurden in verschiedenen Konzentrationen auf 1-g-Portionen von Weizenmehl aufgebracht. Kleine Mengen (ungefähr 10 mg bis 12 mg) wurden täglich zu den mit destilliertem Wasser (100 ml) und 10 bis 14 neu geschlüpften Larven des *A. aegypti* gefüllten Kristallisierschalen zugesetzt. Die tägliche Nährstoffzuführung wurde beibehalten, bis sich die Moskitos verpuppten. Die Schalen wurden bei 25°C gehalten. Als sich alle unbehandelten Kontrollen entwickelt hatten, wurde die prozentuelle Mortalität unter Verwendung der Gleichung

$$\% \text{ Mortalität} = 100 - \frac{(\text{keine lebenden erwachsenen Insekten} + \text{Puppen}) \times 100}{(\text{Gesamtanzahl von Puppen} + \text{erwachsenen Insekten})}$$

eingeschätzt.

Bei den Kontrollbehandlungen ergab sich eine unter 5% liegende Mortalität, wohingegen die LD₅₀ der Verbindungen 2 und 3 unter 1000 ppm Mehl lag.

(6) Braune Reishüpfer (*Nilaparvata lugens* Stål)

In einem beheizten Gewächshaus wurden Reissetzlinge (etwa 15 je Topf) bis zur Bildung des dritten Blattes gezüchtet. Anschließend wurden sie mit einer wässrigen Zubereitung der Testverbindung besprüht bis sie tropfnaß waren. Nach dem Trocknen der besprühten Blätter wurde über jeden Topf ein durchsichtiger Zylinder gestülpt. In jeden Topf wurden 30 erwachsene braune Reishüpfer (*Nilaparvata lugens*) gesetzt. Nach zwei Tagen und einer Gewächshaustemperatur von 26°C wurde die Anzahl der Toten Hüpfer ermittelt. Die Verbindungen 1, 2, 3, 5, 7, 10–13, 18, 20, m, p, q und w wiesen eine LC₅₀ von unten 160 ppm auf.

(7) Voraufbau-Herbizidtest

In einem Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenarten vor dem Auflaufen mit den angegebenen erfindungsgemäß Verbindungen und der angegebenen Menge behandelt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden gleichmäßig über die die Samen der Pflanzen enthaltenden Gefäße in Form einer wässrigen Acetonlösung, die ein Benetzungsmittel enthält, gesprüht. Nach 3 oder 4 Wochen Wachstum wurden die Pflanzen hinsichtlich herbizider Wirkung eingeschätzt.

Bei einer Anwendungsmenge von 3 kg/ha oder weniger wurde durch die folgenden Verbindungen bezüglich der aufgeführten Unkräuter eine mindestens 70%ige Bekämpfung erzielt:

Polygonum lapathifolium

8, 12, 15

Galium aparine

15

Chrysanthemum segetum

15

Alopecurus myosuroides

15

Avena fatua

15

Abutilon theophrasti

9, 12, 15, 16

Pharbitis purpurea

15

Echinochloa crus-galli

15

Setaria viridis

15

Solanum nigrum

9, 15

(8) Nachauflauf-Herbizidtest

In einem Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenarten nach dem Auflaufen mit den angegebenen, erfindungsgemäßen Verbindungen und der angegebenen Menge behandelt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden gleichmäßig über die die Pflanzen enthaltenden Gefäße in Form einer wässrigen Acetonlösung, die ein Benetzungsmittel enthält, gesprüht. Nach 3 oder 4 Wochen Wachstum wurden die Pflanzen hinsichtlich herbizider Wirkung eingeschätzt.

Bei einer Anwendungsmenge von 3 kg/ha oder weniger wurde durch die folgenden Verbindungen bezüglich der aufgeführten Unkräuter eine mindestens 70%ige Bekämpfung erzielt:

Polygonum lap. athifolium

6, 8, 12, 14, 15

Galium aparine

8, 15

Chrysanthemum segetum

15

Alopecurus myosuroides

12, 15

Avena fatua

15

Abutilon theophrasti

9, 12, 15

Pharbitis purpurea

8, 14, 15

Echinochloa crus-galli

8, 15

Setaria viridis

8, 15

Solanum nigrum

8, 14