



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 808 A1

 4(51) C 07 D 237/20
 C 07 D 237/22
 C 07 D 403/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 290 189 7	(22)	13.05.86	(44)	03.08.88
(31)	P3517617.2	(32)	15.05.85	(33)	DE

(71)	Chemie Linz AG, Linz, AT
(72)	Wörther, Rudolf H., Dr.; Jellinger, Rudolf; Bodingbauer, Hans R., Dr.; Graf, Josef, AT
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Pyridaziniumverbindungen

(57) Verfahren zur Herstellung von neuen Pyridaziniumverbindungen, verwendbar als fungizide und algizide Mittel der allgemeinen Formel (I), in der R_1 H, gesättigtes oder ungesättigtes C_1-C_4 Alkyl, R_2 H, gesättigtes oder ungesättigtes C_1-C_{10} -Alkyl, Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl, ggf. substituiertes Alkyl oder R_1 und R_2 gemeinsam einen ggf. ein weiteres Heteroatom enthaltenden 5-7gliedrigen Ring, R_3 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder t-Butyl, R_4 H oder C_1-C_4 -Alkyl, R_5 H, gesättigtes oder ungesättigtes C_1-C_{20} Alkyl oder Cycloalkyl, A^- ein pflanzenphysiologisch verträgliches Anion bedeuten, indem man entweder

a) eine Pyridazinverbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel R_5Y , in der Y ein Halogenatom oder die Reste Methosulfat oder Tosylat bedeutet, oder

b) eine Verbindung der Formel (III),

in der X ein Halogenatom bedeutet, mit einem Schwermetallsalz einer anorganischen oder organischen Säure umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Pyridaziniumverbindungen, verwendbar als fungizide und algizide Mittel der allgemeinen Formel (I) des Formelblattes ,
in der

R_1	ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1–4 C-Atomen,
R_2	ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1–10 C-Atomen, einen Cycloalkylrest, einen Alkoxyalkylrest, einen Hydroxyalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituierten Phenylrest

 oder
 R_1 und R_2 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5–7gliedrigen Ring bilden, der als weiteres Heteroatom Stickstoff oder Sauerstoff enthalten kann und gegebenenfalls durch Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxy-, Phenylalkylreste oder einen Pyridylrest substituiert ist,
 R_3 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome in 3-, 4- oder 5-Stellung, oder gegebenenfalls ein oder mehrfach durch geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–4 C-Atomen substituierten Phenylrest oder einen tertiär-Butylrest,
 R_4 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1–4 C-Atomen,
 R_5 ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Halogen-, Nitril-, Hydroxy-, Alkoxy-, Phenyl-, Halogenphenyl oder gegebenenfalls halogenierte Phenoxyreste substituierten Alkyl- oder Oxoalkylrest mit 1–20 C-Atomen, oder einen Cycloalkylrest und
 A^- ein pflanzenphysiologisch verträgliches Anion bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, daß man
 a) eine Pyridazinverbindung der allgemeinen Formel (II) des Formelblattes
 in der R_1, R_2, R_3, R_4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben mit einer Verbindung der allgemeinen Formel
 R_5Y
 in der R_5 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Y ein Halogenatom oder die Reste Methosulfat oder Tosylat bedeutet, oder
 b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) des Formelblattes
 in der R_1, R_2, R_3, R_4 und R_5 die oben angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom bedeutet mit einem Schwermetallsalz einer anorganischen oder organischen Säure der allgemeinen Formel
 MeZ
 in der Me ein Schwermetallkation und Z das Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet, umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Quarternisierung in Substanz erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 20°C bis 130°C erfolgt.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Pyridaziniumverbindungen, verwendbar als fungizide und algizide Mittel

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2245248 sind 3-, 4-, 5-, 6-substituierte Pyridaziniumverbindungen mit blutdrucksteigernder Wirkung bekannt. Einige 3-Phenylpyridaziniumverbindungen und deren Strukturaufklärung wurden in der Acta Chemica Scandinavica, Band 21 (1967), 1067–1080 beschrieben. Etwaige biologische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen sind nicht angegeben. Aus

der EP 36711 sind heterocyclische Verbindungen bekannt, unter anderem auch einige Pyridazine, die aber in 3-Stellung zwingend durch einen 2-Halogenphenylrest substituiert sein müssen. Sie dienen zur Bekämpfung von Akariden, Insekten oder Aphiden, sowie deren Eier und Larven.

Ziel der Erfindung

Unerwarteterweise wurden nun substituierte Pyridaziniumverbindungen gefunden, die ausgezeichnete fungizide und algizide Eigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen sind mit Ausnahme der Methylidide von 6-Methylamino-3-phenylpyridazin, von 6-Dimethylamino-3-phenylpyridazin und von 6-Amino-3-phenylpyridazin neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung neuer Pyridaziniumderivate der allgemeinen Formel (I) des Formelblattes

in der

- R_1 ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1–4 C-Atomen,
 R_2 ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1–10 C-Atomen, einen Cycloalkylrest, einen Alkoxyalkylrest, einen Hydroxyalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituierten Phenylrest
 oder
 R_1 und R_2 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- bis 7gliedrigen Ring bilden, der als weiteres Heteroatom Stickstoff oder Sauerstoff enthalten kann und gegebenenfalls durch Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxy-, Phenylalkylreste oder einen Pyridylrest substituiert ist,
 R_3 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome in 3-, 4- oder 5-Stellung, oder gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–4 C-Atomen substituierten Phenylrest oder einen tertiär-Butylrest,
 R_4 ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1–4 C-Atomen,
 R_5 ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Halogen-, Nitril-, Hydroxy-, Alkoxy-, Phenyl-, Halogenphenyl oder gegebenenfalls halogenierte Phenoxyreste substituierten Alkyl- oder Oxoalkylrest mit 1–20 C-Atomen oder einen Cycloalkylrest
 und
 A^- ein pflanzenphysiologisch verträgliches Anion bedeutet, indem man
 a) eine Pyridazinverbindung der allgemeinen Formel (II) des Formelblattes in der R_1 , R_2 , R_3 , R_4 die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel R_5Y in der R_5 die oben angegebene Bedeutung hat und Y ein Halogenatom oder die Reste Methosulfat oder Tosylat bedeutet, oder
 b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) des Formelblattes in der R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die oben angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom bedeutet, mit einem Schwermetallsalz einer anorganischen oder organischen Säure der allgemeinen Formel MeZ in der Me ein Schwermetallkation und Z das Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet, umsetzt.

Die neuen Pyridaziniumverbindungen zeigen starke fungizide und algizide Eigenschaften und stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

In der Formel I bedeutet R_1 ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt einen gesättigten Alkylrest mit 1–4 C-Atomen, wie den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, oder Butylrest oder den Allylrest.

R_2 bedeutet ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen Cycloalkylrest, wie den Cyclohexylrest, einen Alkoxyalkylrest, einen Hydroxyalkylrest, oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituierten Phenylrest, wie die verschiedenen Mono-, Di- oder Tri-halogenphenylreste. Bevorzugt sind jene Verbindungen in denen R_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Alkoxy- oder Hydroxyalkylrest mit 1–4 C-Atomen in den Alkylketten, wie den Methoxyethylrest oder den Hydroxyethylrest, oder den Cyclohexylrest bedeutet.

Weiteres können R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- bis 7gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, der als weiteres Heteroatom Stickstoff oder Sauerstoff enthalten kann und gegebenenfalls durch Alkyl- oder Phenylalkylreste oder einen Pyridylrest substituiert ist. Beispiele für solche heterocyclischen Ringe sind gegebenenfalls substituierte Pyrrolidino-, Piperidino-, Morpholino- oder Azacycloheptylringe. Bevorzugt sind jene Verbindungen, in denen R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 6- oder 7gliedrigen Ring bilden, wie der Piperidino- oder Azacycloheptylring, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder durch einen Benzylrest substituiert ist. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 6gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder den Benzylrest substituiert ist.

R_3 bedeutet einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogenatome in 3-, 4- oder 5-Stellung substituierten, oder durch Alkyl- oder Alkoxygruppen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest, wie den p-Chlorphenyl-Trimethoxyphenylrest, Butoxyphenyl-, einen Methylphenyl- oder Butylphenylrest oder einen tertiär-Butylrest. Bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R_3 einen gegebenenfalls durch Chlor oder geradkettige oder verzweigte Alkylreste substituierte Phenylrest bedeutet. Besonders bevorzugt sind jene Verbindungen in denen R_3 einen Phenyl-, einen p-Chlor- oder p-Methylphenylrest bedeutet.

R_4 bedeutet ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise einen Methyl-, oder Ethylrest.

Der Rest R_5 bedeutet ein Wasserstoffatom, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten gegebenenfalls durch Halogen-, Nitril-, Hydroxy-, Alkoxy-, Phenyl-, Halogenphenyl oder gegebenenfalls halogenierte Phenoxyreste substituierten Alkyl- oder Oxoalkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, zweckmäßig mit 1 bis 15 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen

oder einen Cycloalkylrest. Beispiele für solche Reste sind Methyl-, i-Propyl-, i-Butyl-, n-Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Vinyl-, Allyl-, Butenyl-2-, 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl-, Cyanomethyl-, Benzyl-, Monochlorbenzyl-, Dichlorbenzylreste, der Cyclohexylrest u. dgl.

Bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R_5 einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1–5 C-Atomen bedeutet.

A^- bedeutet ein pflanzenphysiologisch verträgliches Anion, beispielsweise ein Halogenion wie Chlorid, Bromid, Iodid oder die Anionen Nitrat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Trifluormethylsulfonat, Tosylat, Acetat, Trifluoracetat, Lactat, Benzoat, 2-Hydroxybenzoat.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Herstellung der Pyridaziniumverbindungen der allgemeinen Formel I kann erfolgen, indem man ein Pyridazin der allgemeinen Formel II mit mindestens einem Mol einer Verbindung der Formel R_3Y umsetzt.

Der Rest R_5 geht dabei in Abhängigkeit von der Reaktivität der Ausgangsverbindungen und der Raumerfüllung der Substituenten bevorzugt an das dem Rest R_3 benachbarte Stickstoffatom. Es ist aber auch eine Quarternisierung des anderen Stickstoffatoms des Pyridazinrings möglich. Beide Reaktionsprodukte, sowie evtl. auftretende Gemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, etwa in einem organischen Verdünnungsmittel wie Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Nitromethan, N-Methylpyrrolidon erfolgen.

Ferner kann die Reaktion bei Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck, etwa bei Drücken von 3 bis 10 bar, durchgeführt werden.

Die Reaktion wird etwa bei Temperaturen von 0 bis 170°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis zur Rückflusstemperatur des jeweiligen Reaktionsgemisches durchgeführt.

Die Reaktionsdauer beträgt je nach Temperatur und Reaktivität der Reaktionsteilnehmer etwa 30 Minuten bis einige Tage.

Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bei Atmosphärendruck oder vorzugsweise bei vermindertem Druck verdampft, worauf das Endprodukt üblicherweise in großer Reinheit anfällt. Gegebenenfalls kann es aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden.

Der Umsatz kann auch in Substanz erfolgen, wobei das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion etwa in Wasser eingerührt, mit einem organischen Lösungsmittel wie Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Dichlormethan ein- oder mehrmals extrahiert und der Rückstand nach Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und gegebenenfalls umkristallisiert wird.

Die auf diesem Weg erhaltenen Halogensalze können durch Umsalzen in andere Salze mit verschiedenen organischen oder anorganischen Anionen umgewandelt werden.

Hierbei werden die obigen Halogensalze der Formel III mit einem Schwermetallsalz einer anorganischen oder organischen Säure umgesetzt.

Der Umsatz erfolgt beispielsweise in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, bevorzugt in Gegenwart von Wasser. Die Reaktion wird etwa bei Temperaturen von 10 bis 80°C, bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das praktisch sofort als Niederschlag anfallende Metallhalogenid wird in üblicher Weise, etwa durch Filtrieren oder Zentrifugieren, abgetrennt und die verbleibende Lösung bei Atmosphärendruck oder vorzugsweise bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur von Wasser befreit.

Die Substanzen fallen als meist ölige Rückstände in großer Reinheit an.

Die als Ausgangsverbindung benötigten Pyridazine der Formel II sind teilweise neu und können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden, indem man beispielsweise eine 6-Halogenpyridazinverbindung der allgemeinen Formel (IV) des Formelblattes

in der R_3 und R_4 wie oben definiert sind und in der Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor bedeutet, mit mindestens einem Mol einer Base der allgemeinen Formel (V) des Formelblattes

wobei R_1 und R_2 wie oben definiert sind, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Beispielsweise wurde zur Herstellung von 4-Methyl-3-phenyl-6-piperidinopyridazin, wie folgt verfahren:

- a) 30,76 g (0,15 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-chlorpyridazin wurden in 150 ml (1,53 mol) Piperidin gelöst und die Lösung vorsichtig auf 100°C erhitzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Lösung 1,5 Stunden auf Rückflusstemperatur gehalten und anschließend durch Zugabe von Eis auf 20°C gekühlt. Der anfallende Niederschlag wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus einem Aceton-Diisopropylethergemisch wurden 36,6 g (0,144 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-piperidinopyridazin mit Fp. 116–118°C erhalten.
- b) 10,25 g (0,05 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-chlorpyridazin wurden in 100 ml Xylol aufgeschlämmt und 6 g Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wurden 5,1 ml (0,05 mol) Piperidin zugefügt und das Reaktionsgemisch 40 Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach Verdampfen des Xylols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Wasser eingerührt. Das anfallende Festprodukt wurde isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Diisopropylether wurden 11,95 g (0,047 mol) an 4-Methyl-3-phenyl-6-piperidinopyridazin mit Fp. 116–118°C erhalten.

Auf einem der beschriebenen Wege wurden die Ausgangsverbindungen für die neuen Pyridaziniumverbindungen hergestellt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

5,07 g (0,02 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridazin wurden in 30 ml Aceton gelöst und 3,12 g (0,022 mol) Methyljodid zugefügt und die Mischung 23 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in Vakuum zur Trockene gebracht und der anfallende Rückstand mit Methylacetat bei 60°C zur Kristallisation gebracht. Die anfallenden Kristalle wurden mit Methylacetat und Ether gewaschen und zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 7,6 g (0,019 mol) 2(1),4-Dimethyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridaziniumiodid mit Fp. 169–171°C erhalten.

Beispiel 2:

5,1 g (0,02 mol) 3-Phenyl-6-(4'-methylpiperidino-1)-pyridazin wurden mit 30 ml (0,2 mol) 1-Iodhexan versetzt und die Mischung 6 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Ether eingerührt und auf -30°C gekühlt. Der anfallende Feststoff wurde isoliert, mit Ether gewaschen und zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 8,92 g (0,019 mol) 2,(1)Hexyl-3-phenyl-6-(4'-methylpiperidino-1)-pyridaziniumiodid mit Fp. 63–73°C erhalten.

Beispiel 3:

6,0 g (0,024 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridazin wurden in 100 ml Aceton gelöst und 10 ml (0,07 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester zugefügt und die Mischung auf Rückflußtemperatur gehalten. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbleibende Rückstand mit Methylacetat zur Kristallisation gebracht. Es wurden 10 g (0,023 mol) 2(1),4-Dimethyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridaziniumtosylat mit Fp. 135–141°C erhalten.

Beispiel 4:

6,4 g (0,024 mol) Silberalicyclat. H₂O wurden in 5 l Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur zu 300 ml einer wäßrigen Lösung von 10 g (0,025 mol) 2,4-Dimethyl-3-phenyl-6-(4'-methylpiperidino-1)pyridaziniumiodid zugefügt. Das sofort als Niederschlag anfallende Silberiodid wurde abgetrennt und die erhaltene Lösung bei vermindertem Druck und bei einer Temperatur von 60°C vom Wasser befreit. Es wurden 10,1 g (0,024 mol) an 2,4-Dimethyl-3-phenyl-6-(4'-methylpiperidino-1)-pyridaziniumsalicyclat in Form eines Öls erhalten.

Beispiel 5:

6,0 g (0,024 mol) 4-Methyl-3-phenyl-6-(piperidino)-pyridazin wurden in 150 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 40 g (0,42 mol) Methylbromid wurde die Mischung 20 Stunden bei 80°C unter einem Druck von 5 bar gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit Methylacetat zur Kristallisation gebracht. Es wurden 7,7 g (0,022 mol) 2(1),4-Dimethyl-3-phenyl-6-(piperidino)-pyridaziniumbromid mit Fp. 185–197°C erhalten.

Auf analoge Weise wurden die in der Tabelle zusammengefaßten Verbindungen erhalten.

Die als Ausgangsverbindungen für die Quartärsalze verwendeten Pyridazinbasen sind nicht mit einer Beispielnnummer versehen und wie die Quartärsalze durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert (* ... Zersetzung).

In der Tabelle bedeuten:

Me	Methyl
Et	Ethyl
iPr	i-Propyl
nPr	n-Propyl
iBu	i-Butyl
nBu	n-Butyl
sBu	sec-Butyl
tBu	t-Butyl
BuI	2-Butenyl
nPe	n-Pentyl
nHex	n-Hexyl
nHep	n-Heptyl
nOct	n-Octyl
Ocde	Octadecyl
All	Allyl
OHEt	2-Hydroxyethyl
Moxet	Methoxyethyl
ClOHP	3-Chlor-2-hydroxypropyl-1
CNMe	Cyanomethyl
Ph	Phenyl
ClPh	Chlorphenyl
DCIPh	Dichlorphenyl
MePh	4-Methylphenyl
TMoxPh	Trimethoxyphenyl
MoxPh	4-Methoxyphenyl
PhOEt	2-Phenoxyethyl
PhPr	3-Phenylpropyl
DOHP	2,3-Dihydroxypropyl
POP	3-Phenoxy-2-hydroxypropyl
ClPOP	3-(2'-Chlorphenoxy)-2-hydroxy-1-propyl
DMOB	3,3-Dimethyl-2-oxobutyl
MCM	Methoxycarbonylmethyl
Pyrr	Pyrrolidino
Pip	Piperidino
MePip	Methylpiperidino
OHPIP	Hydroxypiperidino
DMePip	Dimethylpiperidino
OHEtPip	4-(1-Hydroxyethyl-2)-piperidino
OHMePip	Hydroxymethylpiperidino
Bz	Benzyl
BzPip	4-Benzylpiperidino
DCIBz	2,4-Dichlorbenzyl

Mor	Morpholino
DMeMor	2,6-Dimethylmorpholino
Aza	Azocycloheptyl
PyPaz	4-(-2-pyridyl)-1-piperazino
Phac	Phenacyl
Acty	Acetonyl
Ac	Acetat
TFAc	Trifluoracetat
Lac	Lactat
Cit	Citrat
Bzat	Benzoat
H	Wasserstoff
I	Iod
Br	Brom
Cl	Chlor
Mos	Methosulfat
Nit	Nitrat
Hst	Hydrosulfat
Mso	Methylsulfonat
TFMso	Trifluormethansulfonat
iPrPh	p-i-Propylphenyl
nBuPip	4-Butylpiperidino
BoxPip	4-Butoxypiperidino
BuPh	4-Butylphenyl
He	Hexadecyl
Pyraz	Pyrazolyl-1

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
Base	H	H	Ph	H	—	—	149–153
6	H	H	Ph	H	nBu	I	257–259*
Base	H	nBu	Ph	H	—	—	136–138
7	H	nBu	Ph	H	Me	I	235–238
8	H	nBu	Ph	H	Et	I	202–204
9	H	nBu	Ph	H	iPr	I	85–88, 161
10	H	nBu	Ph	H	All	Br	148–158, 208–210,5
11	H	nBu	Ph	H	nBu	I	189–192
Base	H	Moxet	Ph	H	—	—	91–96
12	H	Moxet	Ph	H	Me	I	120–127, 173
13	H	Moxet	Ph	H	Et	I	100–106, 171
14	H	Moxet	Ph	H	nBu	I	150–150,5
Base	Me	nBu	Ph	Me	—	—	Ol
15	Me	nBu	Ph	Me	Me	I	153–156
16	Me	nBu	Ph	Me	Et	I	106–109
17	Me	nBu	Ph	Me	All	Br	70–80
Base	Me	nBu	Ph	H	—	—	61–65
18	Me	nBu	Ph	H	Me	I	
19	Me	nBu	Ph	H	Et	I	
20	Me	nBu	Ph	H	iPr	I	
21	Me	nBu	Ph	H	nBu	I	
Base	Et	Et	Ph	H	—	—	66–69
22	Et	Et	Ph	H	Me	I	167–169
23	Et	Et	Ph	H	Et	I	167–168
24	Et	Et	Ph	H	iPr	I	165–196*
25	Et	Et	Ph	H	All	Br	100–103
26	Et	Et	Ph	H	nBu	I	
Base	All	All	Ph	H	—	—	58–61,5
27	All	All	Ph	H	Me	I	
Base	Me	OHet	Ph	Me	—	—	134–136
28	Me	OHet	Ph	Me	Me	I	113–117
29	Me	OHet	Ph	Me	Et	I	126–128,5
30	Me	OHet	Ph	Me	nBu	I	137–139
Base	H	Cyhex	Ph	H	—	—	173–175
31	H	Cyhex	Ph	H	Me	I	80–95; 245–248
Base	Me	Cyhex	Ph	H	—	—	120–122
32	Me	Cyhex	Ph	H	Me	I	171–178
33	Me	Cyhex	Ph	H	Et	I	145–148
34	Me	Cyhex	Ph	H	iPr	I	
35	Me	Cyhex	Ph	H	nBu	I	
Base	Me	Cyhex	Ph	Me	—	—	75–80
36	Me	Cyhex	Ph	Me	Me	I	190–196*

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
37	Me	Cyhex	Ph	Me	All	Br	161-168*
Base	Me	Ph	Ph	H	—	—	117-121
38	Me	Ph	Ph	H	Me		171-178
39	Me	Ph	Ph	H	Et		110-122
40	Me	Ph	Ph	H	nPr		
41	Me	Ph	Ph	H	iPr		178-187
42	Me	Ph	Ph	H	All	Br	
43	Me	Ph	Ph	H	nBu		
Base	H	Ph	Ph	Me	—	—	179-183
44	H	Ph	Ph	Me	Me		240-246
Base	H	Ph	Ph	H	—	—	195-197
45	H	Ph	Ph	H	Me		197-215
46	H	Ph	Ph	H	Et		189-193
47	H	Ph	Ph	H	nPr		190, 220
48	H	Ph	Ph	H	iPr		150, 195-197
49	H	Ph	Ph	H	nBu		195, 212
50	H	Ph	Ph	H	nPe		169, 186
51	H	Ph	Ph	H	nHep		144, 158
52	H	Ph	Ph	H	nOct		118, 135
Base	H	p-ClPh	Ph	H	—	—	230-232
53	H	p-ClPh	Ph	H	Me		198-215
54	H	p-ClPh	Ph	H	Et		194-200
55	H	p-ClPh	Ph	H	nPr		204-210
56	H	p-ClPh	Ph	H	nBu		182, 225
57	H	p-ClPh	Ph	H	nPe		168, 185
58	H	p-ClPh	Ph	H	nHep		166, 180
59	H	p-ClPh	Ph	H	nOct		179-190
Base	H	3,4-DCIPh	Ph	H	—	—	261-263
60	H	3,4-DCIPh	Ph	H	Me		209, 230
61	H	3,4-DCIPh	Ph	H	Et		198, 218
62	H	3,4-DCIPh	Ph	H	nPr		208-214
63	H	3,4-DCIPh	Ph	H	nBu		222, 235
64	H	3,4-DCIPh	Ph	H	nPe		188, 230
65	H	3,4-DCIPh	Ph	H	nHep		190, 210
66	H	3,4-DCIPh	Ph	H	nOct		184, 202
Base	H	2,3-DCIPh	Ph	H	—	—	167-171
67	H	2,3-DCIPh	Ph	H	Et		192, 235
68	H	2,3-DCIPh	Ph	H	nPr		162-171
Base	H	3,5-DCIPh	Ph	H	—	—	226-229
69	H	3,5-DCIPh	Ph	H	Et		213-220
Base	H	3-ClPh	Ph	H	—	—	198-200
70	H	3-ClPh	Ph	H	Me		193, 210
71	H	3-ClPh	Ph	H	Et		166-178
72	H	3-ClPh	Ph	H	nPr		180-191
73	H	3-ClPh	Ph	H	nBu		160-175
74	H	3-ClPh	Ph	H	nPe		150, 165
75	H	3-ClPh	Ph	H	nHep		170, 190
76	H	3-ClPh	Ph	H	nOct		152, 185
Base	H	2-ClPh	Ph	H	—	—	134-137
77	H	2-ClPh	Ph	H	Me		178, 195
78	H	2-ClPh	Ph	H	Et		186, 207
79	H	2-ClPh	Ph	H	nPr		164-175
80	H	2-ClPh	Ph	H	nBu		133, 151
81	H	2-ClPh	Ph	H	nPe		116, 132
82	H	2-ClPh	Ph	H	nHep		101, 126
83	H	2-ClPh	Ph	H	nOct		100, 122
Base	Pyrr		Ph	Me	—	—	143-145
84	Pyrr		Ph	Me	Me		160-164
85	Pyrr		Ph	Me	Et		184-186
86	Pyrr		Ph	Me	iPr		193-198
87	Pyrr		Ph	Me	All	Br	164-170
88	Pyrr		Ph	Me	nBu		125-127
89	Pyrr		Ph	Me	Phac	Cl ₂	168-170
90	Pyrr		Ph	Me	POP	Cl	168-183
Base	Pyrr		Ph	H	—	—	158-160
91	Pyrr		Ph	H	Me		107-112*
92	Pyrr		Ph	H	Et		160-164

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
93	Pyrr		Ph	H	iPr	I	173-176
94	Pyrr		Ph	H	All	Br	153-160*
95	Pyrr		Ph	H	nBu	I	130-140
96	Pyrr		Ph	H	Acty	Cl	156-160
Base	Pip		Ph	H	—	—	135-136
97	Pip		Ph	H	H	I	201-218
98	Pip		Ph	H	Me	I	117-120
99	Pip		Ph	H	Me	Mos	Öl
100	Pip		Ph	H	Et	Br	142-150
101	Pip		Ph	H	Et	I	126-129
102	Pip		Ph	H	nPr	I	100-106
103	Pip		Ph	H	iPr	I	150-165
104	Pip		Ph	H	All	Br	117-120*
105	Pip		Ph	H	nBu	Br	
106	Pip		Ph	H	nBu	I	105-107
107	Pip		Ph	H	nOct	I	Öl
108	Pip		Ph	H	Bz	Br	145-148
109	Pip		Ph	H	CNMe	Cl	183-186*
110	Pip		Ph	H	Acty	Cl	162-168
111	Pip		Ph	H	DMOB	Br	152,5-156
Base	Pip		Ph	Me	—	—	117-118
112	Pip		Ph	Me	H	Br	265-270
113	Pip		Ph	Me	Me	Mos	Öl
114	Pip		Ph	Me	Et	I	145-146
115	Pip		Ph	Me	nPr	I	144-147
116	Pip		Ph	Me	iPr	I	194-198
117	Pip		Ph	Me	All	Br	170-172
118	Pip		Ph	Me	All	Cl	161-170*
119	Pip		Ph	Me	Bz	Cl	174-176
120	Pip		Ph	Me	MCM	Br	148-152*
121	Pip		Ph	Me	CNMe	Cl	205-220
122	Pip		Ph	Me	OHEt	Cl	231-237
123	Pip		Ph	Me	ClOHPr	Cl	208-212*
124	Pip		Ph	Me	DOHPr	Cl	185-203
125	Pip		Ph	Me	PhOEt	Br	179-182
126	Pip		Ph	Me	PhPr	Br	Öl
127	Pip		Ph	Me	CIPOP	Cl	188-194
Base	Pip		Ph	Et	—	—	81-83
128	Pip		Ph	Et	Me	I	168-172
129	Pip		Ph	Et	Et	I	138-141
130	Pip		Ph	Et	Et	Br	170-173
131	Pip		Ph	Et	nPr	Br	209-216*
132	Pip		Ph	Et	nPr	I	176-180
133	Pip		Ph	Et	iPr	I	199-202*
134	Pip		Ph	Et	All	Br	181-188
135	Pip		Ph	Et	nBu	I	134-138
136	Pip		Ph	Et	nBu	Br	180-184
137	Pip		Ph	Et	iBu	I	143-147
138	Pip		Ph	Et	nPe	I	126-129
139	Pip		Ph	Et	nHex	I	90-94
140	Pip		Ph	Et	nHep	I	75-80
141	Pip		Ph	Et	nOct	I	Öl
Base	2-MePip		Ph	H	—	—	99-102
142	2-MePip		Ph	H	Me	I	125-133
143	2-MePip		Ph	H	Et	I	142-149
144	2-MePip		Ph	H	iPr	I	130-149
145	2-MePip		Ph	H	All	Br	130-136
146	2-MePip		Ph	H	nBu	I	150-154
Base	2-MePip		Ph	Me	—	—	98-103
147	2-MePip		Ph	Me	Me	I	179-184
148	2-MePip		Ph	Me	iPr	I	228-231
Base	2-EtPip		Ph	H	—	—	82-94
149	2-EtPip		Ph	H	Me	I	131-136
150	2-EtPip		Ph	H	iPr	I	130-148
Base	2-EtPip		Ph	Me	—	—	Öl
151	2-EtPip		Ph	Me	Me	I	177-184
152	2-EtPip		Ph	Me	Et	I	118-127
153	2-EtPip		Ph	Me	iPr	I	174-184

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
Base	3-MePip		Ph	H	—	—	93–96
154	3-MePip		Ph	H	Me	I	112–120
155	3-MePip		Ph	H	Et	I	45–57
156	3-MePip		Ph	H	iPr	I	ÖI
157	3-MePip		Ph	H	All	Br	
158	3-MePip		Ph	H	nBu	I	ÖI
Base	3-MePip		Ph	Me	—	—	113–115
159	3-MePip		Ph	Me	Me	I	149–152
160	3-MePip		Ph	Me	Et	I	115–122
161	3-MePip		Ph	Me	nPr	I	143–149
162	3-MePip		Ph	Me	iPr	I	183–195
163	3-MePip		Ph	Me	All	Br	184–191
164	3-MePip		Ph	Me	nBu	I	177–181
Base	4-MePip		Ph	H	—	—	108–110
165	4-MePip		Ph	H	Me	I	127–132
166	4-MePip		Ph	H	Et	I	122–125
167	4-MePip		Ph	H	iPr	I	148–161
168	4-MePip		Ph	H	All	Br	
169	4-MePip		Ph	H	nBu	I	69–74
170	4-MePip		Ph	H	tBu	I	ÖI
171	4-MePip		Ph	H	iPe	I	ÖI
172	4-MePip		Ph	H	nHep	I	94–100
173	4-MePip		Ph	H	nOct	I	73–82
Base	4-MePip		Ph	Me	—	—	117–118
174	4-MePip		Ph	Me	Me	I	174–176
175	4-MePip		Ph	Me	Me	NO ₂	145–149
176	4-MePip		Ph	Me	Me	Mos	
177	4-MePip		Ph	Me	Et	I	144–146
178	4-MePip		Ph	Me	All	Br	160–162
179	4-MePip		Ph	Me	Bz	Br	91–97*
180	4-MePip		Ph	Me	Me	Nit	160–165
181	4-MePip		Ph	Me	Me	Hst	128–131
182	4-MePip		Ph	Me	Me	TFMso	78–89
183	4-MePip		Ph	Me	Me	Ac	
184	4-MePip		Ph	Me	Me	TFAc	
185	4-MePip		Ph	Me	Me	Lac	
186	4-MePip		Ph	Me	Me	Cit	
187	4-MePip		Ph	Me	Me	Bzat	55–70
Base	4-MePip		Ph	Et	—	—	75–80
188	4-MePip		Ph	Et	Me	I	137–140, 169–171
189	4-MePip		Ph	Et	Et	Br	179–183
190	4-MePip		Ph	Et	Et	I	102–106
191	4-MePip		Ph	Et	All	Br	132–136
192	4-MePip		Ph	Et	nPr	Br	127–131
193	4-MePip		Ph	Et	nPr	I	138–140
194	4-MePip		Ph	Et	iPr	I	190–193
195	4-MePip		Ph	Et	nBu	I	114–118
196	4-MePip		Ph	Et	nBu	Br	142–149
197	4-MePip		Ph	Et	Bul	Br	124–128
198	4-MePip		Ph	Et	iBu	I	154–163
199	4-MePip		Ph	Et	nPe	I	94–99
200	4-MePip		Ph	Et	nHex	I	109–113
201	4-MePip		Ph	Et	nHep	I	66–71
202	4-MePip		Ph	Et	nOct	I	74–81
203	4-MePip		Ph	Et	nOct	Br	ÖI
204	4-MePip		Ph	Et	Cyhex	I	167–172, 179–192
Base	3-OHPip		Ph	H	—	—	133–135
205	3-OHPip		Ph	H	Me	I	
Base	3-OHPip		Ph	Me	—	—	136–140
206	3-OHPip		Ph	Me	Me	I	87–95
Base	4-OHPip		Ph	H	—	—	149–152
207	4-OHPip		Ph	H	Me	I	184–187*
Base	4-OHPip		Ph	Me	—	—	120–123
208	4-OHPip		Ph	Me	Me	I	215–221
Base	OHETip		Ph	H	—	—	143–147
209	OHETip		Ph	H	Me	I	130–137
Base	OHETip		Ph	Me	—	—	82–85

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
210	OHETip		Ph	Me	Me	I	137–140, 170–172
Base	3,3-DMePip		Ph	H	—	—	106–108
211	3,3-DMePip		Ph	H	Me	I	160–175
212	3,3-DMePip		Ph	H	Et	I	127–137
213	3,3-DMePip		Ph	H	All	Br	140–142,5
214	3,3-DMePip		Ph	H	nBu	I	115–120
Base	3,3-DMePip		Ph	Me	—	—	115–116
215	3,3-DMePip		Ph	Me	Me	I	188–192
216	3,3-DMePip		Ph	Me	Et	I	175–177
217	3,3-DMePip		Ph	Me	All	Br	165–169
218	3,3-DMePip		Ph	Me	nBu	I	163–164,5
Base	3,5-DMePip		Ph	H	—	—	88–94
219	3,5-DMePip		Ph	H	Me	I	169–184
220	3,5-DMePip		Ph	H	Et	I	147–159
221	3,5-DMePip		Ph	H	iPr	I	135–181
222	3,5-DMePip		Ph	H	nBu	I	
Base	BzPip		Ph	H	—	—	147–150
223	BzPip		Ph	H	Me	I	192–195
224	BzPip		Ph	H	Et	I	193–198
225	BzPip		Ph	H	All	Br	109–124
226	BzPip		Ph	H	nBu	I	144–146
Base	BzPip		Ph	Me	—	—	120–124
227	BzPip		Ph	Me	Me	I	196–205
228	BzPip		Ph	Me	Et	I	190–193
229	BzPip		Ph	Me	All	Br	174–177
230	BzPip		Ph	Me	nBu	I	128–133
Base	Aza		Ph	H	—	—	115–118
231	Aza		Ph	H	Me	I	135–153
232	Aza		Ph	H	Et	I	82–88
233	Aza		Ph	H	nPr	I	87–110
234	Aza		Ph	H	iPr	I	173–199
235	Aza		Ph	H	All	Br	120–125
236	Aza		Ph	H	nBu	I	103–105
237	Aza		Ph	H	iBu	I	84–90
238	Aza		Ph	H	sBu	I	150–178
239	Aza		Ph	H	nPe	I	
240	Aza		Ph	H	iPe	I	108–115
241	Aza		Ph	H	nHex	I	
242	Aza		Ph	H	nHep	I	
243	Aza		Ph	H	nOct	I	
Base	Aza		Ph	Me	—	—	82–84
244	Aza		Ph	Me	Me	I	173–180
245	Aza		Ph	Me	Et	I	118–129
246	Aza		Ph	Me	nPr	I	103–153
247	Aza		Ph	Me	iPr	I	184–187
248	Aza		Ph	Me	All	Br	150–153
249	Aza		Ph	Me	nBu	I	132–137
Base	Mor		Ph	H	—	—	155–155,5
250	Mor		Ph	H	H	Cl	165–192
251	Mor		Ph	H	Me	I	190–192*
252	Mor		Ph	H	Et	I	125–130
253	Mor		Ph	H	iPr	I	134–139
254	Mor		Ph	H	All	Br	154–159
255	Mor		Ph	H	nBu	Br	145–148

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
256	Mor		Ph	H	nBu	I	149-152
Base	Mor		Ph	Me	—	—	121-122
257	Mor		Ph	Me	H	Cl	193-215*
258	Mor		Ph	Me	H	I	250-272*
259	Mor		Ph	Me	Me	I	220-225
260	Mor		Ph	Me	Et	I	133-137
261	Mor		Ph	Me	iPr	I	215-220*
262	Mor		Ph	Me	All	Br	175-179
263	Mor		Ph	Me	nBu	I	175-177
264	Mor		Ph	Me	Acty	Cl	210-215
265	Mor		Ph	Me	Bz	Br	173-178
266	Mor		Ph	Me	DCIBz	Cl	143-150
Base	DMeMor		Ph	H	—	—	104-112
267	DMeMor		Ph	H	Me	I	158-173
268	DMeMor		Ph	H	Et	I	148-152
269	DMeMor		Ph	H	iPr	I	164-197
270	DMeMor		Ph	H	All	Br	160-182
271	DMeMor		Ph	H	nBu	I	126-142
272	DMeMor		Ph	H	nOct	I	115-124
Base	DMeMor		Ph	Me	—	—	175-180
273	DMeMor		Ph	Me	Me	I	243-250
274	DMeMor		Ph	Me	Et	I	221-229
275	DMeMor		Ph	Me	iPr	I	170-210
276	DMeMor		Ph	Me	All	Br	211-227
277	DMeMor		Ph	Me	nBu	I	224-233
Base	Pypaz		Ph	H	—	—	197-199
278	Pypaz		Ph	H	Et	I	218-224*
Base	Pip		p-ClPh	H	—	—	176-178
279	Pip		p-ClPh	H	H	Br	227-232*
280	Pip		p-ClPh	H	Me	I	Öl
281	Pip		p-ClPh	H	Et	Br	Öl
282	Pip		p-ClPh	H	Et	I	
283	Pip		p-ClPh	H	nPr	Br	81-95
284	Pip		p-ClPh	H	All	Br	
285	Pip		p-ClPh	H	nBu	Br	Öl
Base	Pip		p-ClPh	Me	—	—	141-143
286	Pip		p-ClPh	Me	H	Br	224-230
287	Pip		p-ClPh	Me	Me	I	176-184*
Base	Mor		p-ClPh	H	—	—	194-196
288	Mor		p-ClPh	H	H	Br	248-252
289	Mor		p-ClPh	H	Me	I	159-163*
Base	Pip		MePh	H	—	—	150-151
290	Pip		MePh	H	H	Br	207-211
291	Pip		MePh	H	H	Cl	162-165
292	Pip		MePh	H	Me	I	Öl
293	Pip		MePh	H	All	Br	
Base	4-MePip		MePh	H	—	—	164-167
294	4-MePip		MePh	H	H	Br	251-254
295	4-MePip		MePh	H	H	Cl	177-187*
296	4-MePip		MePh	H	Me	I	173-181*
297	4-MePip		MePh	H	All	Br	Öl
298	4-MePip		MePh	H	Bul	Br	Öl
Base	Pip		3,4,5-TMoxPh	H	—	—	170,5-172
299	Pip		3,4,5-TMoxPh	H	Me	I	155-164
300	Pip		3,4,5-TMoxPh	H	Et	I	127-134
301	Pip		3,4,5-TMoxPh	H	All	Br	97-110
Base	Pip		tBu	H	—	—	106-108
302	Pip		tBu	H	Me	I	146-150
303	Pip		tBu	H	Et	Br	92-101
304	Pip		tBu	H	Et	I	141-146
305	Pip		tBu	H	nPr	I	110-122
306	Pip		tBu	H	iPr	I	195-207
307	Pip		tBu	H	nBu	I	106-119
308	Pip		tBu	H	nPe	I	112-122
309	Pip		tBu	H	nHep	I	94-101
310	Pip		tBu	H	nOct	I	94-98
Base	4-MePip		tBu	H	—	—	119-122
311	4-MePip		tBu	H	Me	I	110-119

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
312	4-MePip		tBu	H	All	Br	Öl
313	4-MePip		tBu	H	Bul	Br	150–157
Base	3-OHMePip		Ph	H	—	—	114–116
314	3-OHMePip		Ph	H	Me	I	
Base	3-OHMePip		Ph	Me	—	—	60–70
315	3-OHMePip		Ph	Me	Me	I	
Base	2-OHMePip		Ph	H	—	—	117–118,5
316	2-OHMePip		Ph	H	Me	I	
317	Pip		Ph	Me	MoxEt	Br	128–131
318	4-MePip		Ph	Me	Me	F	50–60
319	4-MePip		MePh	H	Et	I	168,5–170,5
320	4-MePip		MePh	H	nPr	I	158–160*
321	4-MePip		MePh	H	iPr	I	157–173*
322	4-MePip		Ph	Me	Me	ClO ₄	118,5–121
323	4-MePip		MePh	H	nBu	I	127–138
324	4-OHPip		Ph	H	Et	I	161–170
325	4-OHPip		Ph	H	iPr	I	175–207*
326	4-OHPip		Ph	H	nBu	I	132–137
327	4-OHPip		Ph	Me	nBu	I	183–185,5
328	3-OHPip		Ph	H	Et	I	Öl
329	3-OHPip		Ph	H	nBu	I	136–142
330	3-OHPip		Ph	Me	Et	I	182–185
331	3-OHPip		Ph	Me	nBu	I	141–145
332	OHETip		Ph	H	Et	I	88–99
333	OHETip		Ph	H	nBu	I	82–97
334	OHETip		Ph	Me	Et	I	102–110
335	OHETip		Ph	Me	nBu	I	91–98*
336	3-OHMePip		Ph	H	Et	I	Öl
337	3-OHMePip		Ph	H	nBu	I	Öl
338	2-OHMePip		Ph	H	nBu	I	Öl
339	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	Me	I	143,5–146
340	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	Et	I	141–143
341	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	nPr	I	129–131,5
342	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	iPr	I	141–156
343	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	nBu	I	Öl
344	Pip		2,3,4-TMoxPh	H	All	Br	Öl
345	Pip		4-MoxPh	H	Me	I	165–170
346	Pip		4-MoxPh	H	Et	I	111–117
347	Pip		4-MoxPh	H	nPr	I	105–113
348	Pip		4-MoxPh	H	iPr	I	193–197
349	Pip		4-MoxPh	H	nBu	I	115–126
350	Pip		4-MoxPh	H	iBu	I	187–196
351	Pip		4-MoxPh	H	All	Br	151–155
352	4-BzPip		Ph	Me	nPr	Br	179–181
353	4-BzPip		Ph	Me	nPr	I	180–182
354	4-BzPip		Ph	Me	iPr	I	190–191
355	4-BzPip		Ph	H	nPr	I	119–125
356	4-BzPip		Ph	H	iPr	I	147–152
357	4-BzPip		Ph	H	nPr	Br	119–122
358	Pip		Ph	H	Ocde	I	56,5–61
359	4-MePip		Ph	H	Ocde	I	64–67,5
360	4-MePip		Ph	Me	Me	Mso	
361	4-MePip		Ph	Me	Et	Br	204–208*
362	4-MePip		Ph	Me	nPr	Br	151–154
363	4-MePip		Ph	Me	nBu	Br	152–155
364	4-MePip		Ph	Me	nBu	I	114–118
365	4-MePip		Ph	Me	Bul	Br	130–143
366	4-MePip		Ph	Me	nPe	I	117–121
367	4-MePip		Ph	Me	nHex	I	Öl
368	4-MePip		Ph	Me	nHep	I	Öl
369	4-MePip		Ph	Me	nOct	I	Öl
370	3-MePip		Ph	Me	Et	Br	170–173
371	3-MePip		Ph	Me	nPr	Br	185–188
372	3-MePip		Ph	Me	nBu	Br	188–195
373	3-MePip		Ph	Me	iBu	I	165–170
374	3-MePip		Ph	Me	Bul	Br	160–165
375	3-MePip		Ph	Me	nPe	Br	132–137
376	3-MePip		Ph	Me	nPe	I	155–158

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
377	3-MePip		Ph	Me	nHex	Br	132-135
378	3-MePip		Ph	Me	nHex	I	119-121
379	3-MePip		Ph	Me	nHep	I	116-119
380	3-MePip		Ph	Me	nOct	Br	117-120
381	3-MePip		Ph	Me	nOct	I	84-88
382	Pip		Ph	Me	Et	Br	200-203
383	Pip		Ph	Me	nPr	Br	188-192
384	Pip		Ph	Me	nBu	Br	191-196
385	Pip		Ph	Me	nBu	I	135-138
386	Pip		Ph	Me	iBu	I	151-155
387	Pip		Ph	Me	nPe	Br	149-152
388	Pip		Ph	Me	nPe	I	129-133
389	Pip		Ph	Me	nHex	I	90-94
390	Pip		Ph	Me	nHep	I	83-87
391	Pip		Ph	Me	nOct	I	ÖI
392	4-MePip		Ph	Et	Ocde	I	71-73,5
Base	4-MePip		Ph	nBu	—	—	ÖI
393	4-MePip		Ph	nBu	Me	I	165-169
394	4-MePip		Ph	nBu	Et	I	154-157
395	4-MePip		Ph	nBu	nBu	I	125-129
396	4-MePip		Ph	nBu	nOct	I	83-87
Base	Aza		Ph	Et	—	—	80-82
397	Aza		Ph	Et	Me	I	190-194
398	Aza		Ph	Et	Et	Br	
399	Aza		Ph	Et	Et	I	142-145
400	Aza		Ph	Et	All	Br	126-132
401	Aza		Ph	Et	nPr	Br	121-124
402	Aza		Ph	Et	nPr	I	129-133
403	Aza		Ph	Et	iPr	I	199-201
404	Aza		Ph	Et	nBu	Br	123-128
405	Aza		Ph	Et	nBu	I	120-123
406	Aza		Ph	Et	iBu	I	117-127
407	Aza		Ph	Et	nPe	Br	
408	Aza		Ph	Et	nPe	I	105-108
409	Aza		Ph	Et	nHex	Br	
410	Aza		Ph	Et	nHex	I	56-62
411	Aza		Ph	Et	nHep	I	64-68
412	Aza		Ph	Et	nOct	Br	ÖI
413	Aza		Ph	Et	nOct	I	
Base	Pip		iPrPh	H	—	—	138-139,5
414	Pip		iPrPh	H	Me	I	148-155
415	Pip		iPrPh	H	Et	I	140-146
416	Pip		iPrPh	H	nBu	I	82-85,90
Base	4-MePip		iPrPh	H	—	—	137-138
417	4-MePip		iPrPh	H	Me	I	128-132
418	4-MePip		iPrPh	H	Et	I	149-154
419	4-MePip		iPrPh	H	nBu	I	92-96
420	4-MePip		iPrPh	H	nOct	I	ÖI
Base	Pip		nBuPh	H	—	—	110-111
421	Pip		nBuPh	H	Me	I	94-104
422	Pip		nBuPh	H	nBu	I	
Base	4-MePip		nBuPh	H	—	—	123-125
423	4-MePip		nBuPh	H	Me	I	95-101
424	4-MePip		Ph	Et	Dode	Br	53-56
Base	Pip		BoxPh	H	—	—	
425	Pip		BoxPh	H	Me	I	
Base	Pyraz		Ph	H	—	—	173-174
426	Pyraz		Ph	H	Me	I	213,5-215*
Base	Pyraz		Ph	Me	—	—	90-92
427	Pyraz		Ph	Me	Me	I	197-199
Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	A	Fp °C
428	H	Cyhex	Ph	H	Et	I	75-90; 242-246
429	H	Cyhex	Ph	H	nBu	I	172-181; 235-240
430	H	Ph	Ph	Me	Et	I	237-243*
431	H	Ph	Ph	Me	nBu	I	237-244*
432	H	Ph	Ph	Me	All	Br	219-225

Beispiel 433:

1 Teil 2,4-Dimethyl-6-(4-methylpiperidino-1)-3-phenylpyridaziniumjodid wurden in 3 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst, und mit 1 Teil ethoxyliertem Nonylphenol mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5–6 Mol Ethylenoxid/-Mol Nonylphenol versetzt. Das erhaltene Konzentrat wurde mit Wasser zu einer Spritzbrühe der gewünschten Konzentration verdünnt.

Beispiel 434:

1 Teil 2,4-Dimethyl-6-(4-methylpiperidino-1)-3-phenylpyridaziniumjodid wurden mit 2,5 Teilen Kaolin, 1 Teil Attaclay und 0,5 Teilen Natrium-oleoymethyltaurid innig vermenget und dann mit einer Planetenkugelmühle 1 Stunde vermahlen. Man erhielt ein benetzbares Pulver, welches leicht in Wasser zu einer Spritzbrühe der gewünschten Konzentration dispergiert werden konnte.

Beispiel 435:

1 Teil 2(1)-Butyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridaziniumjodid wurden in 3 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und 1 Teil ethoxyliertes Nonylphenol mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5–6 Molen Ethylenoxid/Mol Nonylphenol zugegeben. Das erhaltene Konzentrat konnte mit Wasser zu einer Spritzbrühe der gewünschten Konzentration verdünnt werden.

Beispiel 436:

5 Teile 2(1)-Butyl-3-phenyl-6-(piperidino-1)-pyridaziniumjodid wurden mit 1 Teil hochdisperser gefällter Kieselsäure, 3 Teilen Attaclay, 0,5 Teilen Natriumligninsulfonat und 0,5 Teilen Na-oleoymethyltaurid innig vermenget und anschließend auf einer Planetenkugelmühle 1 Stunde lang vermahlen. Man erhielt ein benetzbares Pulver, welches leicht in Wasser zu einer Spritzbrühe der gewünschten Konzentration dispergiert werden konnte.

Beispiel A:

Prophylaktische Wirkung der Verbindungen gegen Echten Mehltau (*Erysiphe cichoracearum*) auf Gurken, durch Behandlung der Blätter.

10 Tage alte Gurkenpflanzen wurden mit einer wäßrigen Verdünnung des formulierten Wirkstoffes besprüht. Nach dem Trocknen der Spritzflüssigkeit wurden die Pflanzen mit von infizierten Pflanzen gewonnenen Sporen inokuliert. Die Gurkenpflanzen blieben anschließend im Gewächshaus bei rund 60% Luftfeuchtigkeit stehen.

14 Tage nach der künstlichen Infektion wurde der Befall mit *Erysiphe cichoracearum* nach folgendem Boniturschema ausgewertet:

1 = kein Befall

2 = bis 2,5% der Blattfläche befallen

3 = bis 5,0% der Blattfläche befallen

4 = 5–10% der Blattfläche befallen

5 = 10–15% der Blattfläche befallen

6 = 15–25% der Blattfläche befallen

7 = 25–35% der Blattfläche befallen

8 = 35–67% der Blattfläche befallen

9 = 67% der Blattfläche befallen

Die Wirkstoffe, die Wirkstoffkonzentrationen und die Boniturwerte sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Beispiel Nr.	Wirkstoffkonzentrationen			
	100 ppm	50 ppm	25 ppm	10 ppm
287	1	3	—	7
296	1	3	—	—
103	1	2	—	—
143	1	1	4	—
156	1	2	4	—
166	1	1	4	7
167	1	1	4	7
224	1	1	2	4
152	1	2	5	—

Beispiel B:

Prophylaktische Wirkung der Verbindungen gegen Getreidemehltau (*Erysiphe graminis*) auf Weizen und Gerste durch Behandlung der Blätter:

Etwa 10 cm große Weizen- bzw. Gerstenpflanzen wurden mit einer wäßrigen Verdünnung des formulierten Wirkstoffes allseits besprüht. Nach 48 Stunden wurden die behandelten Pflanzen mit von infizierten Pflanzen gewonnenen Conidiosporen des Pilzes *Erysiphe graminis* var. *tritici* (a) bzw. *Erysiphe graminis* var. *hordei* (b) bestäubt.

Bei rund 22°C blieben die infizierten Pflanzen im Gewächshaus stehen. 10 Tage nach der künstlichen Infektion wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Boniturschema ausgewertet.

Die Wirkstoffe, die Wirkstoffkonzentrationen und die Boniturwerte sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich:

Beispiel Nr.	Wirkstoffkonzentrationen							
	50 ppm		25 ppm		10 ppm		5 ppm	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
285	2	1	4	1	8	1	—	7
95	1	1	2	1	5	1	—	7
100	1	1	1	1	1	1	3	1
101	1	1	1	1	1	1	3	1

Beispiel Nr.	Wirkstoffkonzentrationen							
	50 ppm		25 ppm		10 ppm		5 ppm	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
106	1	1	1	1	1	1	2	1
167	1	1	1	1	2	2	4	4
224	1	1	1	1	3	1	6	1
236	1	1	1	1	1	2	—	—
305	1	1	1	1	5	1	7	6
163	1	1	1	1	1	1	5	4
178	1	1	1	1	1	1	4	1

Beispiel C:

Propylaktische Wirkung der Verbindungen gegen Echten Mehltau (*Phodosphaera leucotricha*) an Apfelsämlingen:
Junge Apfelsämlinge wurden mit einer wäßrigen Verdünnung des formulierten Wirkstoffes allseits besprüht und blieben anschließend für 24 Stunden im Gewächshaus stehen.
Mit von erkrankten Apfelsämlingen gewonnenen Conidiosporen wurden die behandelten Pflanzen anschließend inokuliert.
Dabei konnten beispielsweise die Verbindungen Nr. 106, 100, 101, 224 und 178 in einer Wirkstoffkonzentration von 50 ppm den Ausbruch der Krankheit vollständig verhindern.

Beispiel D:

Prophylaktische Wirkung gegen Weizenbraunrost (*Puccinia recondita*) an Weizen:
Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit wurden junge Weizenpflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Puccinia recondita* inokuliert.
Nach dem Austrocknen wurden die Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe besprüht und anschließend wurden die Pflanzen für 24 Stunden bei 20°C und rund 95% Luftfeuchtigkeit in einem Klimaschrank inokuliert.
Bis zum Ausbruch der Krankheit an den Kontrollpflanzen standen die Testpflanzen im Gewächshaus bei rund 20°C und 70% Luftfeuchtigkeit.
In dieser Prüfung verhinderten beispielsweise die Verbindungen Nr. 177, 179, 218, 224 und 106 in einer Konzentration von 100 ppm vollständig den Befall der Pflanzen.

Beispiel E:

Fungizide Wirksamkeit im Agar-Plattentest:
Die in Aceton gelöste Wirkstoffe wurden in bestimmter Konzentration einem verflüssigten Nährboden zugesetzt.
Der Agar wurde in Petrischalen ausgegossen und nach dem Erkalten mit dem Testorganismus beimpft. Sobald die Kontrolle vom Testorganismus bewachsen war, wurde ausgewertet.
In diesen Prüfungen wurde beispielsweise in einer Konzentration von 400 ppm das Wachstum von *Poria placenta* und *Merulius lacrimans* von den Verbindungen Nr. 37, 84, 85 und 235 verhindert. Ebenfalls in einer Konzentration von 400 ppm verhinderten die Verbindungen Nr. 214, 223, 224, 225, 226, 283 und 88 das Wachstum von *Pseudocercospora herpotrichoides* vollständig.
Mit 1000 ppm wurde das Wachstum von *Rhizoctonia solani* von den Verbindungen Nr. 177, 178, 163 und 106 unterbunden.

Beispiel F:

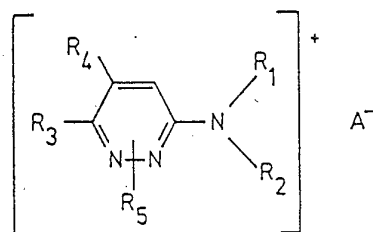
Bakterizide Wirksamkeit im Agar-Diffusionstest
Von den Wirkstoffformulierungen wurden wäßrige Dispersionen hergestellt. Filterpapierplättchen wurden darin getränkt und anschließend auf den beimpften Nährboden gelegt.
Sobald die Kontrolle vom Testorganismus bewachsen war, wurde ausgewertet.
Es verhinderten dabei beispielsweise die Verbindungen Nr. 37, 163, 177, 101 und 106 in einer Konzentration von 1000 ppm das Wachstum von *Xanthomonas ssp.* rund um das Filterpapierplättchen.

Beispiel G:

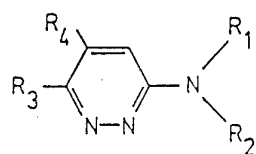
Einfluß der Wirkstoffe auf das Wachstum der Alge *Chlorella fusca*:
Zu 70 ml Algensuspension, entsprechend 0,1 mg Algen/1 ml Nährlösung, wurde die zu prüfende Substanz, gelöst in Aceton, zugegeben.
Die Algensuspensionen wurden 48 Stunden lang bei künstlicher Beleuchtung und Belüftung gehalten.
Ausgewertet wurde der Prozentwert (P) = Algenkonzentration (in mg) in der Testlösung im Verhältnis zur Kontrolle (= 100%).
In einer Konzentration von 10 ppm war beispielsweise bei den Verbindungen Nr. 38, 280, 284, 263, 231, 232, 236, 179, 168, 103, 85, 87 und 93 $P < 1\%$.

Beispiel H:

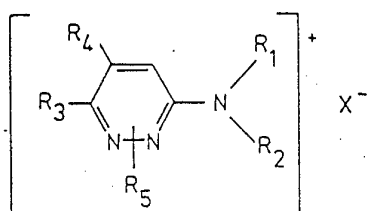
Wirksamkeit gegen Echten Weizenmehltau der Verbindungen bei Anwendung als Beizmittel:
Je 10 g gereinigtes Saatgut der Winterweizensorte 'Gambrinus' wurden sorgfältig mit je 60 g Wirkstoff/100 g Saatgut gebeizt und nach 24 Stunden eingelegt. Nachdem die Pflanzen das 3-Blattstadium erreicht hatten, wurden die Pflanzen täglich inokuliert.
Sobald an den Kontrollpflanzen die Krankheit ausgebrochen war, wurde nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode ausgewertet.
Eine 100%ige Wirkung bei Bekämpfung des Weizenmehltaues (*Erysiphe graminis var tritici*) erreichten dabei die Verbindungen Nr. 105, 100, 159, 174, 177, 16 und 106.



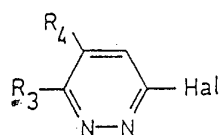
I



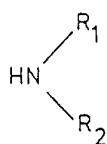
II



III



IV



V