



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 43/50  
C 07 D 233/66

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

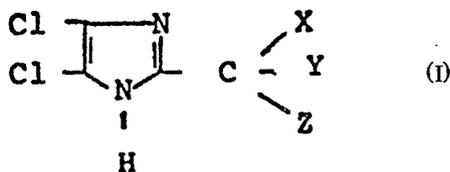
⑪

**632 900**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 2947/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 09.03.1977</p> <p>⑳ Priorität(en): 12.03.1976 DE 2610527 02.06.1976 DE 2624759 29.07.1976 DE 2634053</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.11.1982</p> <p>④ Patentschrift veröffentlicht: 15.11.1982</p>	<p>㉓ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>㉗ Erfinder: Dr. Gunther Beck, Leverkusen 1 (DE) Dr. Klaus Sasse, Schildgen (DE) Dr. Helmut Heitzer, Leverkusen 3 (DE) Dr. Ludwig Eue, Leverkusen 1 (DE) Dr. Robert R. Schmidt, Köln 80 (DE) Dr. Hans Scheinpflug, Leverkusen 1 (DE) Dr. Ingeborg Hammann, Köln (DE) Dr. Wilhelm Brandes, Köln 80 (DE)</p> <p>㉘ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Schädlingsbekämpfungsmittel.**

⑤⑦ Das Schädlingsbekämpfungsmittel enthält als mindestens eine aktive Komponente ein 4,5-Dichlorimidazol-Derivat der Formel I



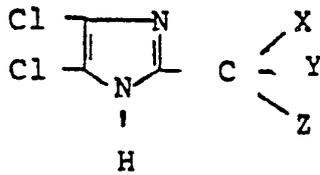
oder ein Salz davon mit einer Base.

Die Substituenten in Formel I sind im Anspruch 1 definiert.

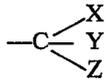
Das genannte Mittel kann zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es ein neues 4,5-Dichlorimidazol-Derivat der Formel I



in welcher das C-Atom der Gruppe



dreifach über ein Heteroatom an die Reste X, Y und Z gebunden ist und

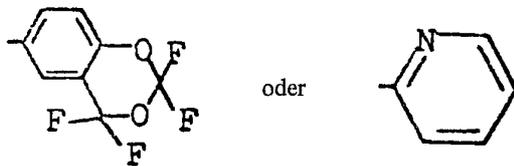
X, Y und Z unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenoxy oder für Methylmercapto stehen, oder

X, Y und Z gemeinsam mit dem angrenzenden Kohlenstoffatom für  $-C\equiv N$  stehen, oder

X und Y gemeinsam für Sauerstoff, Schwefel oder für den Rest  $=N-R^3$  stehen,

worin

$R^3$  für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylmercapto und/oder Nitro substituiertes Phenyl, für den Rest



oder für den Rest  $-O-C-R^7$  steht,

worin

$R^7$  für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl steht,

und

Z für  $-N^9$ ,  $-OR^{10}$  oder  $-SR^{10}$  steht,

wobei

$R^{10}$  für Wasserstoff, Äthylammonium, Isopropylammonium, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy  $-C_1$ - $C_2$ -alkoxy, Phenyl, Chlorphenyl, Cyano und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Nitro substituiertes Phenyl steht, und weiterhin

Z für den Rest



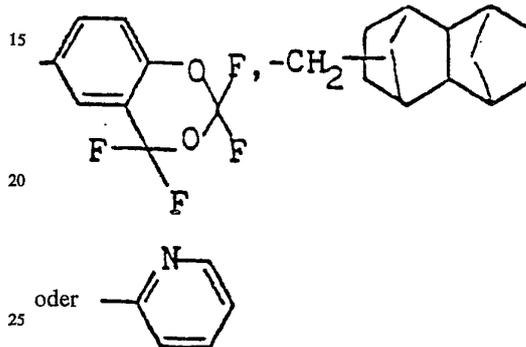
steht,

worin

$R^{11}$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Hydroxy, Cyano, Aminocarbonyl, COOH, Cyclohexyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phenyl, Phenoxy und/oder durch den N-4,5-Dichlorimidazol-2-carbonamidrest substituiertes Al-

kyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Phenyl, Ethoxycarbonyl oder Trichlormethylcarbonyl substituiertes Amino, gegebenenfalls durch Alkynyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 4 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Methylmercapto, Halogenalkoxy mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylmercapto mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Acetyl, Cyano und/oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht,  $R_{11}$  ferner für die Reste

(I)



steht,

und ferner

$R_{11}$  für den Rest  $-C-R^{13}$  steht,

worin

$R^{13}$  für Wasserstoff oder Phenyl steht, oder

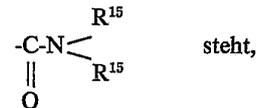
35

$R^{11}$  für den Rest  $-C-OR^{14}$  steht,

worin

$R^{14}$  für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder

$R^{11}$  für den Rest



45

worin die Reste

$R^{15}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl stehen,

oder

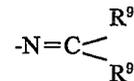
50  $R^{11}$  für  $-SO_2R^8$  steht, worin

$R^8$  für gegebenenfalls durch  $C_{1-4}$ -Alkyl substituiertes Phenyl steht,

und

$R^{11}$  ausserdem für den Rest

55

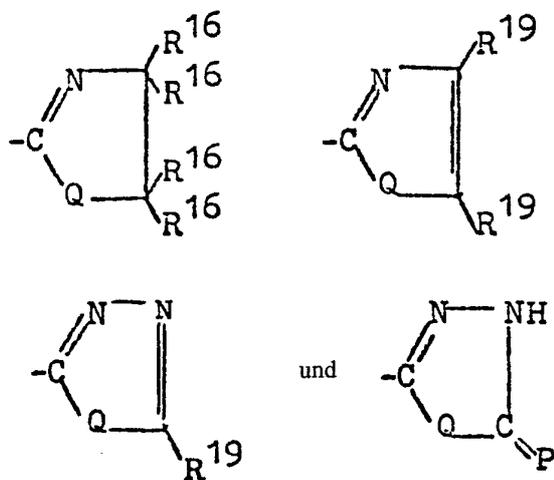


steht, wobei  $R^9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes Phenyl bedeutet, und

$R^{12}$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Aminocarbonyl,  $-COOH$ , Phenyl und/oder Phenoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl oder für Formyl steht, und ferner,

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom für einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexahydroazepin-, Morpholin- oder einen Imidazol-Rest stehen, und weiterhin

X, Y und Z gemeinsam mit dem angrenzenden Kohlenstoffatom für einen der folgenden heterocyclischen Reste stehen

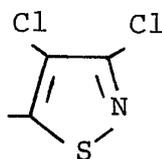


in welchen

R<sup>16</sup> für Wasserstoff steht,

R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Nitro substituiertes Phenyl, Phenoxy, Pyridyl, Furyl oder Amino steht, oder die beiden R<sup>19</sup> gemeinsam mit der C=C Doppelbindung einen anellierten Benzolring bilden, oder

R<sup>19</sup> für den Rest



steht,

Q für Sauerstoff, Schwefel oder  $\begin{array}{c} | \\ -N-R^{18} \end{array}$  steht, wobei

R<sup>18</sup> für Wasserstoff steht und

P für Sauerstoff oder Schwefel steht, oder ein Salz davon mit einer Base als mindestens eine aktive Komponente enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Natrium-, Triäthylammonium-, Butylammonium-, Dibutylammonium-, N,N-Dimethyl-benzyl-ammonium-, Tris-(2-Hydroxy-äthyl)-ammonium-, Pyridinium- oder Morpholiniumsalze enthält.

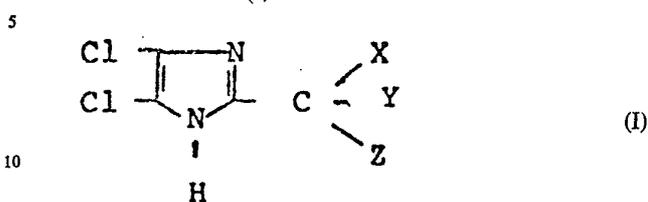
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel, das ein neues 4,5-Dichlorimidazol-Derivat als mindestens einen Wirkstoff enthält.

Unter Schädlingsbekämpfungsmitteln werden solche Mittel verstanden, die die Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge an den Stellen, an denen sie unerwünscht sind, erlauben.

Es ist bereits bekannt geworden, dass Derivate der Benzimidazol-2-carbonsäuren, z.B. Benzimidazol-2-carbonsäurenitril herbizide Eigenschaften besitzen (niederländische Patentanmeldung 7 004 376).

Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch besonders bei niedrigen Aufwandkonzentrationen nicht befriedigend.

Es wurde gefunden, dass die neuen 4,5-Dichlorimidazol-Derivate der Formel (I)



in welcher das C-Atom der Gruppe



dreifach über ein Heteroatom an die Reste X, Y und Z gebunden ist und

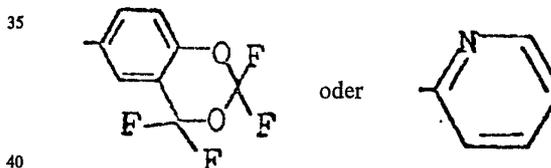
X, Y und Z unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenoxy oder für Methylmercapto stehen, oder

X, Y und Z gemeinsam mit dem angrenzenden Kohlenstoffatom für  $-C\equiv N$  stehen, oder

X und Y gemeinsam für Sauerstoff, Schwefel oder für den Rest  $=N-R^3$  stehen,

worin

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen, Methyl, Trifluormethyl, Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylmercapto und/oder Nitro substituiertes Phenyl, für den Rest



oder für den Rest  $\begin{array}{c} -O-C-R^7 \\ || \\ O \end{array}$  steht,

worin

R<sup>7</sup> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl steht,

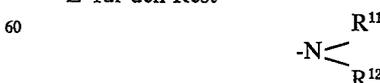
und

Z für  $-N_3$ ,  $-OR^{10}$  oder  $SR^{10}$  steht,

wobei

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Äthylammonium, Isopropylammonium, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, Phenyl, Chlorphenyl, Cyano und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Nitro substituiertes Phenyl steht, und weiterhin

Z für den Rest



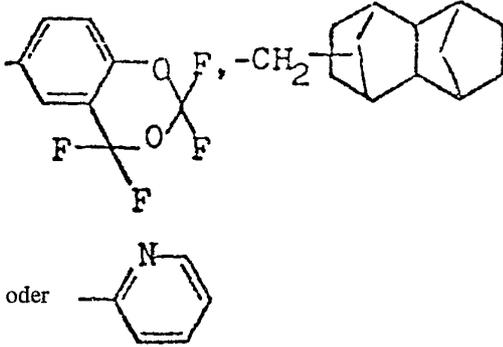
steht,

worin

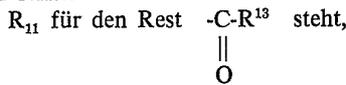
65 R<sup>11</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Hydroxy, Cyano, Aminocarbonyl, COOH, Cyclohexyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phenyl, Phenoxy und/oder durch den N-4,5-Dichlorimidazol-2-carbonamidrest substituiertes Al-

kyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Phenyl, Ethoxycarbonyl oder Trichlor-methylcarbonyl substituiertes Amino, gegebenenfalls durch Alkynyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cyclo-  
 5 alkyl mit 4 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Methylmercapto, Halogenalkoxy mit 1 oder 4 Kohlenstoff-  
 atomen, Halogenalkylmercapto mit 1 oder 4 Kohlenstoff-  
 atomen, Acetyl, Cyano und/oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht,

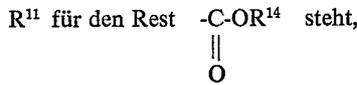
R<sub>11</sub> ferner für die Reste der Formel



steht,  
 und ferner

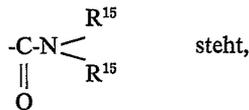


worin  
 R<sup>13</sup> für Wasserstoff oder Phenyl steht,  
 oder



worin  
 R<sup>14</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,  
 oder

R<sup>11</sup> für den Rest



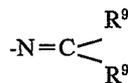
worin die Reste

R<sup>15</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl stehen,  
 oder

R<sup>11</sup> für  $\text{-SO}_2\text{R}^8$  steht, worin

R<sup>8</sup> für gegebenenfalls durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl steht,  
 und

R<sup>11</sup> ausserdem für den Rest



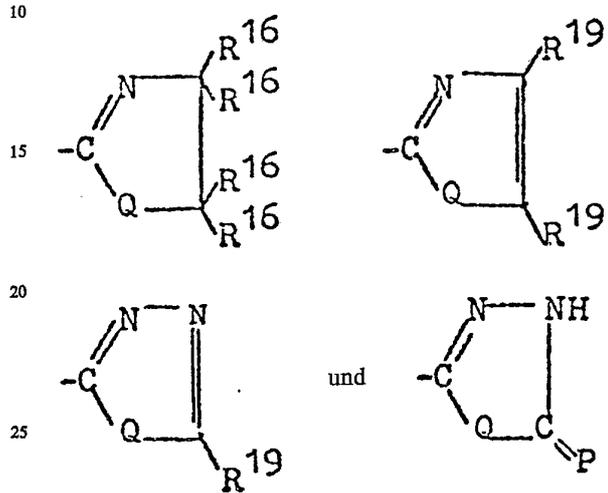
steht, wobei R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes Phenyl bedeutet,  
 und

R<sup>12</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 oder 4 Kohlenstoffatomen, Cyano, Aminocarbonyl,  $\text{-COOH}$ , Phenyl und/oder Phenoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Halogen substi-

tuirtes Phenyl oder für Formyl steht,  
 und ferner

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gemeinsam mit dem angrenzenden Stickstoffatom für einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexahydroaze-  
 5 pin-, Morpholin- oder einen Imidazol-Rest stehen,  
 und weiterhin

X, Y und Z gemeinsam mit dem angrenzenden Kohlenstoffatom für einen der folgenden heterocyclischen Reste stehen

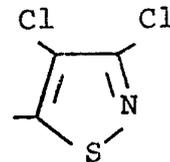


in welchen

R<sup>16</sup> für Wasserstoff steht,

30 R<sup>19</sup> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Nitro substituiertes Phenyl, Phenoxy, Pyridyl, Furyl oder Amino steht, oder die beiden Reste R<sup>19</sup> gemeinsam mit der C=C Doppelbindung einen anellierten Benzolring bilden, oder

35 R<sup>19</sup> für den Rest



40

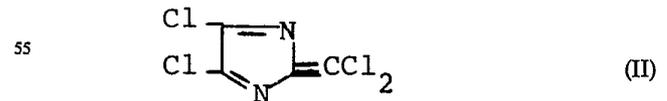
steht,

45 Q für Sauerstoff, Schwefel oder  $\text{-N-R}^{18}$  steht, wobei

R<sup>18</sup> für Wasserstoff steht und

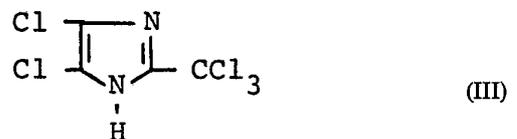
P für Sauerstoff oder Schwefel steht, pestizide Eigenschaften besitzen.

50 Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen 4,5-Dichlorimidazol-Derivate der Formel (I) herstellen kann, wenn man 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol der Formel (II)



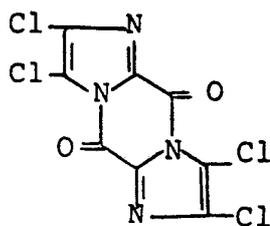
oder 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol der Formel (III)

60



65

oder das dimere Keten der 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure der Formel (IV)



mit geeigneten Nucleophilen umgesetzt und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte gegebenenfalls weiteren Folge-reaktionen unterwirft.

Bevorzugt werden dabei Salze erhalten, in denen das 4,5-Dichlorimidazol-derivat als Anion und ein Metallkation  $Me^{n+1/n}$ , wobei n die Wertigkeit des Metalls bedeutet, oder ein gegebenfalls substituiertes Ammoniumkation  $NR_4^+$ , wobei R Wasserstoff oder einen organischen Rest wie z.B. Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Aalkyl bedeutet, wobei 2 oder 3 dieser Reste miteinander auch zu 5- oder 6gliedrigen Ringen verbunden sein können, als Kation vorliegt.

Bevorzugt werden weiterhin Verbindungen der Formel (I) erhalten, in denen

X, Y und Z unabhängig voneinander für Chlor oder Fluor, gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenoxy oder für Methylmercapto stehen.

Bevorzugt werden weiterhin Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppe  $=N-R^3$  bedeutet, wobei  $R^3$  weiter oben definiert ist.

Bevorzugt werden weiterhin Verbindungen der Formel I, in denen

Z eine Gruppe  $-O-R^{10}$  oder  $-S-R^{10}$  bedeutet, worin  $R^{10}$  weiter oben definiert ist.

Z steht ferner bevorzugt für den Rest der Formel



(IV) 5 worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$  weiter oben definiert sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen X, Y, Z unabhängig voneinander Fluor, Chlor, gegebenenfalls Cl-substituiertes Phenoxy oder Methylmercapto bedeuten.

10 Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen, in denen X und Y gemeinsam Sauerstoff bedeuten, und Z bedeutet: OH,  $N_3$  oder  $O-R^{10}$ , worin  $R^{10}$  weiter oben definiert ist.

15 Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen, in denen X und Y gemeinsam Sauerstoff bedeuten, und Z  $S-R^{10}$  bedeutet, worin  $R^{10}$  weiter oben definiert ist.

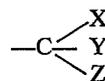
Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen, in denen X und Y gemeinsam Schwefel bedeuten, und Z bedeutet Methylmercapto und Amino.

20 Besonders bevorzugt sind ferner Verbindungen, in denen X und Y gemeinsam den Rest  $=N-R^3$  bedeuten, worin  $R^3$  weiter oben definiert ist.

Ferner sind Salze mit folgenden Kationen besonders bevorzugt:

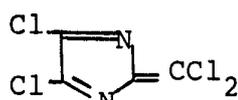
25 Natrium oder  $NR_4$ , wobei R unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl, oder wobei zwei der R zu einem Morpholinring oder drei der R zu einem Pyridinring untereinander verbunden sind.

30 Besonders bevorzugt ist ferner die Verbindung in der

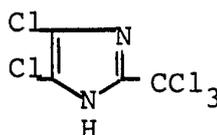


35 die CN-Gruppe bildet.

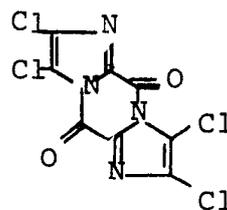
Die Herstellung der neuen aktiven Verbindungen erfolgt bevorzugt, indem man 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol der Formel (II) oder 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol der Formel (III) oder das dimere Keten der 4,5-Dichlor-40-imidazol-2-carbonsäure der Formel (IV)



(II)

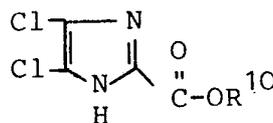


(III)

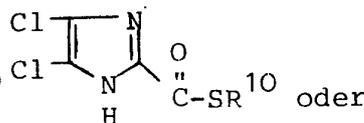


(IV)

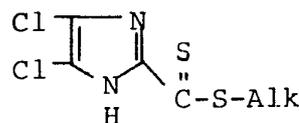
50 mit Nucleophilen der allgemeinen Formel H-Z, wobei Z die oben angegebene Bedeutung besitzt, gegebenenfalls in Gegenwart säurebindender Mittel und/oder in Gegenwart von Wasser umgesetzt, bzw. derartige Reaktionsprodukte nachträglich mit Wasser behandelt, und gegebenenfalls diese mit  
55 Hilfe von Basen in ihre Salze überführt oder indem man Verbindungen der Formeln



VI



VII

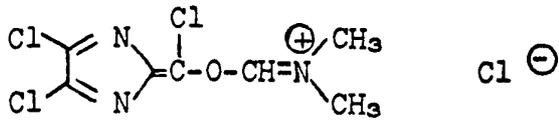


VIII

worin  $R^{10}$  die oben angegebene Bedeutung besitzt und Alk einen niederen Alkylrest darstellt, z.B. mit Nucleophilen der Formel (XV)



Besonders vorteilhaft kann man (IV) erhalten, wenn man b) die 1:1-Additionsverbindung aus II und dem Dialkylamid einer niederen aliphatischen Carbonsäure, vorzugsweise N,N-Dimethylformamid, der mutmasslichen Formel

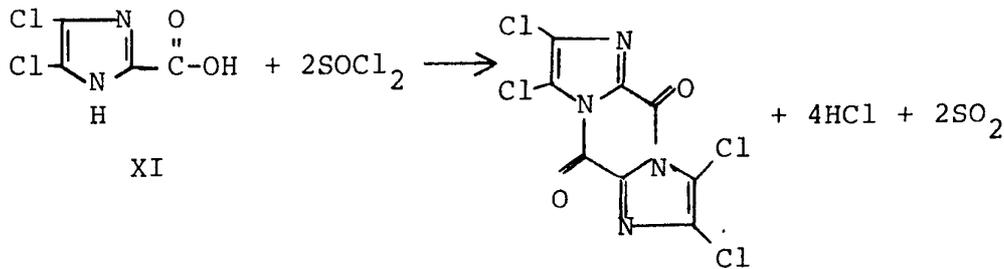


bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise 50 bis 100°C, der Spaltung unterwirft. Vorzugsweise arbeitet man in inerten, unpolaren Lösungsmitteln wie Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff.

5 Vorteilhaft wird hierbei die in situ erzeugte Additionsverbindung direkt der Spaltung unterworfen, wobei (IV) entsteht.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von (IV) besteht darin, dass man

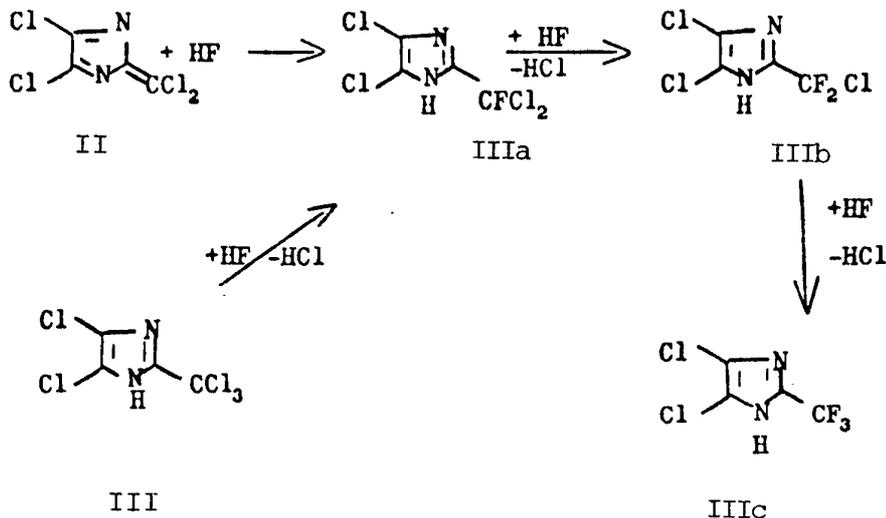
10 c) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure der Formel (XI) mit anorganischen Säurehalogeniden, vorzugsweise Thionylchlorid, umsetzt:



IV

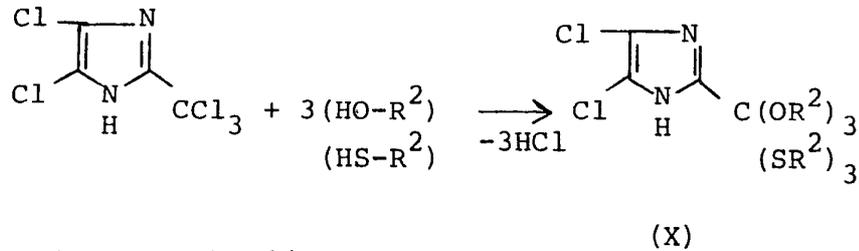
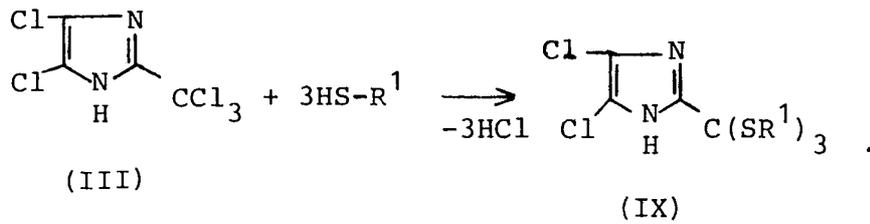
Man arbeitet vorzugsweise in überschüssigem Säurechlorid als Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Säurechlorids und isoliert IV durch Abdestillieren von überschüssigem Säurechlorid.

30 Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X, Y und Z Chlor oder Fluor bedeuten, aber mindestens eines von ihnen Fluor bedeutet (Formel III a, b, c) kann man so vorgehen, dass man auf die Verbindungen der Formeln II oder III trockenen Fluorwasserstoff und/oder gegebenenfalls  
35 Metallfluoride einwirken lässt. Die Reaktion kann stufenweise durchgeführt werden:

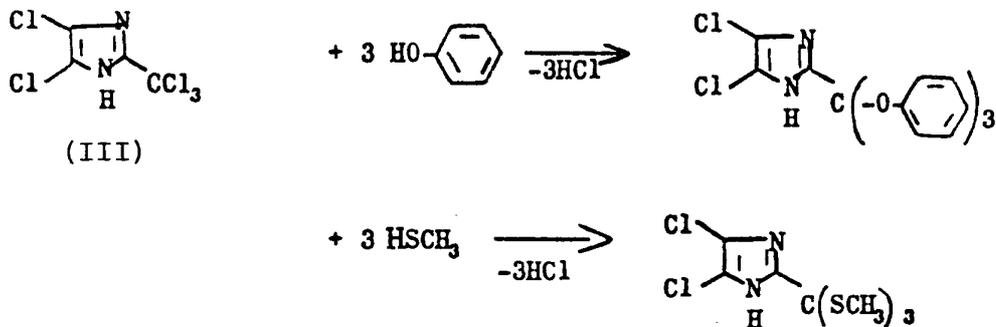


Die Umsetzungen werden vorzugsweise in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel oder aber in überschüssiger Fluss-  
60 säure durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich 0 bis 200°C für die Verbindung der Formel IIIa vorzugsweise 0-50°C, für die Verbindungen der Formeln IIIb und IIIc vorzugsweise bei 20-150°C.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen die X, Y und Z die Gruppen -S-R<sup>1</sup>, -O-R<sup>2</sup>, -S-R<sup>2</sup> bedeuten, kann man 2-Trichlormethyl-4,5-dichlor-imidazol (III)  
65 mit Phenolen, Mercaptanen oder Thiophenolen in Gegenwart säurebindender Mittel umsetzen.



Mit Phenol bzw. Methylmercaptan als Reaktionspartner nimmt die Reaktion z.B. folgenden Verlauf:



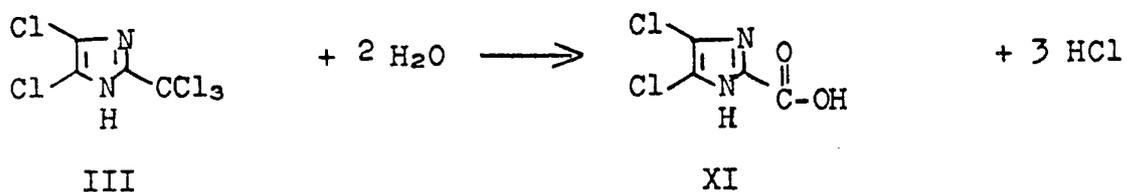
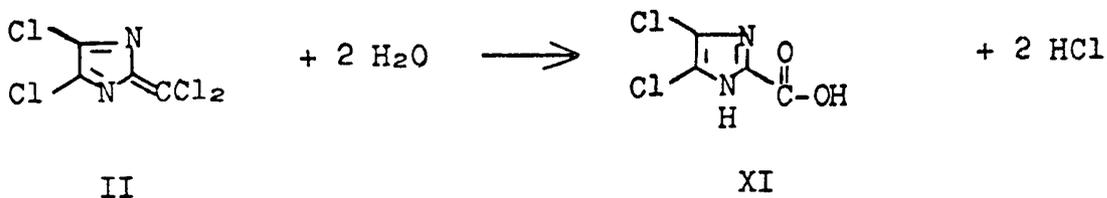
Hierbei arbeitet man gewöhnlich in inerten Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, Äthern, Ketonen oder dgl. Als säurebindende Mittel werden vorzugsweise Alkali- und Erdalkali-oxyde, -hydroxyde oder -carbonate oder auch tertiäre Amine verwendet. Man kann aber auch vorher bereitete Alkali- oder Erdalkaliphenolate, -mercaptide bzw. -thiophenolate für die Reaktion einsetzen und dann ohne den weiteren Zusatz säurebindender Mittel arbeiten. Die Reaktionen lassen sich auch in Gegenwart von Wasser durchführen, indem man z.B. wässrige Alkalien als Säurefänger benutzt, wobei man sowohl in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln oder aber auch im Zweiphasensystem in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln arbeiten kann. Die Reaktions-

temperaturen können in einem weiten Bereich, z.B. zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  variiert werden. Vorzugsweise arbeitet man zwischen  $0$  und  $100^\circ\text{C}$ .

40 Die Bedeutung von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  in den Formeln IX und X ist bereits oben definiert worden, ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen  $\text{R}^1$  für Methyl steht sowie Verbindungen in denen  $\text{R}^2$  für gegebenenfalls Cl-substituiertes Phenyl steht.

45 Die Verbindung der Formel I, in der X und Y gemeinsam ein Sauerstoffatom und Z die OH-Gruppe bedeutet, also die 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure, lässt sich bevorzugt dadurch herstellen, dass man die Verbindungen der Formel II oder III der sauren Hydrolyse unterwirft. Die Reaktion kann

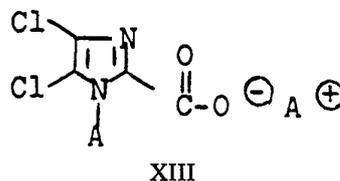
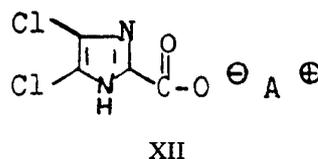
50 formelmässig in folgender Weise verlaufen:



Als wasserlieferndes Reaktionsmedium lassen sich mit Wasser verdünnte Mineralsäuren, z.B. 5- bis 90%ige Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder 5- bis 35%ige Salzsäure verwenden oder aber auch wasserfreie oder wasserhaltige organische Carbonsäuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Benzoesäure und dgl. Verwendet man z.B. wasserfreie organische Carbonsäuren als hydrolysierendes Agens, kann die Reaktion auch in Gegenwart von Salzen dieser Säuren vorgenommen werden, z.B. mit Gemischen aus Essigsäure und Natriumacetat. Die Umsetzungen werden in der Regel im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C vorgenommen, vorzugsweise zwischen 20 und 120°C.

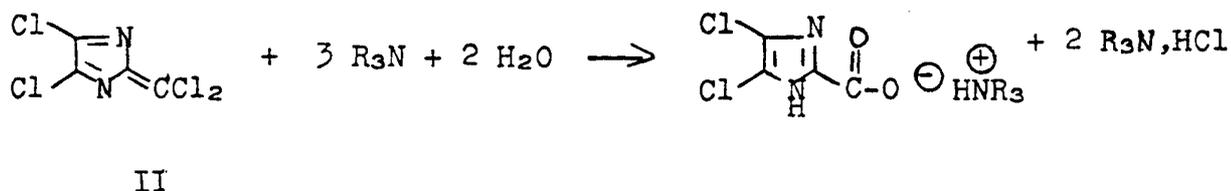
Am bequemsten ist es jedoch, mit Wasser allein zu hydrolysieren. Hierzu genügt z.B. kurzes Erhitzen von Verbindungen der Formeln II oder III in überschüssigem Wasser auf dessen Siedetemperatur, bis eine klare Lösung vorliegt. Beim Erkalten kristallisiert die Carbonsäure der Formel XI aus.

Zur Überführung der 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure in deren Salze der Formeln XII oder XIII, in denen A die oben genannte Bedeutung besitzt,



kann man die für die Umwandlung organischer Carbonsäuren bzw. NH-acider Verbindungen in ihre Salze üblichen Methoden anwenden, d.h. die Carbonsäure wird mit entsprechenden Metalloxiden oder -hydroxiden im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis zur Umsetzung gebracht bzw. mit der einfach- oder doppelt stöchiometrischen Menge Ammoniak, oder eines primären, sekundären oder tertiärenamins umgesetzt. Oder man geht z.B. so vor, dass man Metallsalze der Carbonsäure mit anorganischen Salzen solcher Anionen zur Umsetzung bringt, die mit dem ursprünglich an die Carbonsäure gebundenen Kation ein schwer lösliches Salz bilden. Diese Umsetzungen werden vorzugsweise in Wasser oder Alkoholen bzw. Gemischen aus diesen durchgeführt. Die Umsetzungen mit Ammoniak und Aminen können auch in organischen Lösungsmitteln vorgenommen werden, die sich gegenüber Aminen inert verhalten.

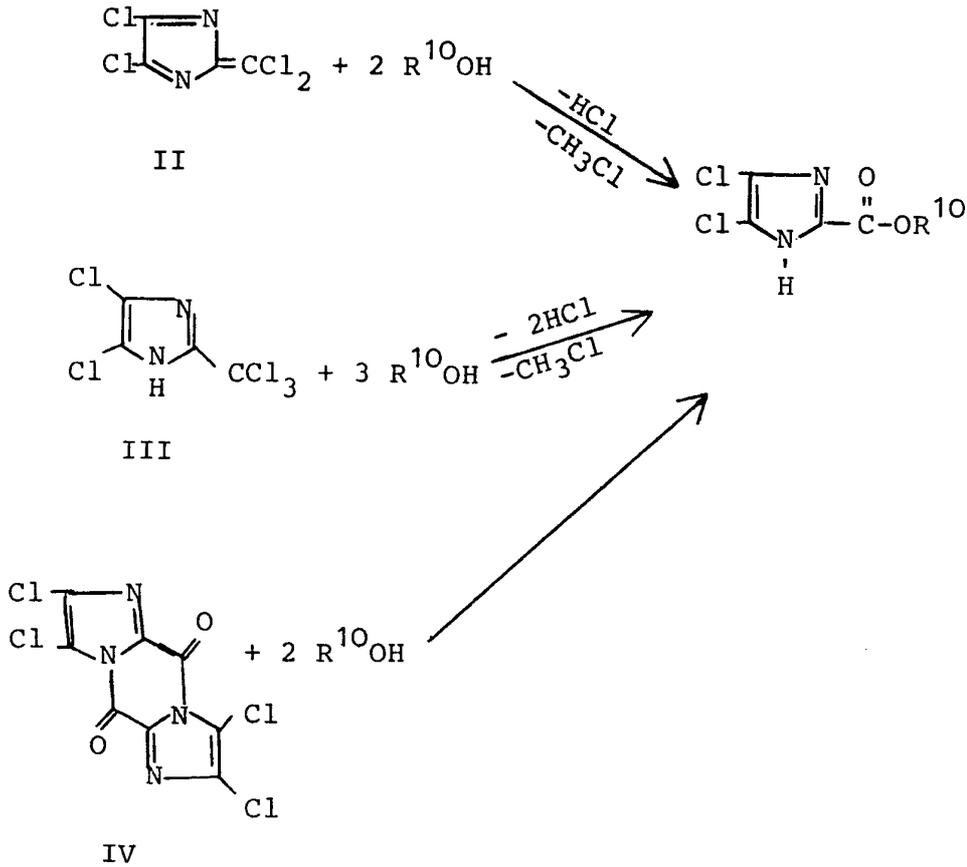
Zu Aminalsalzen der Carbonsäure gelangt man bevorzugt aus den Verbindungen der Formel II und III direkt auch dadurch, dass man diese mit mindestens drei bzw. vier Mol eines tertiärenamins in Gegenwart von Wasser zur Reaktion bringt, z.B. entsprechend folgendem Formelschema:



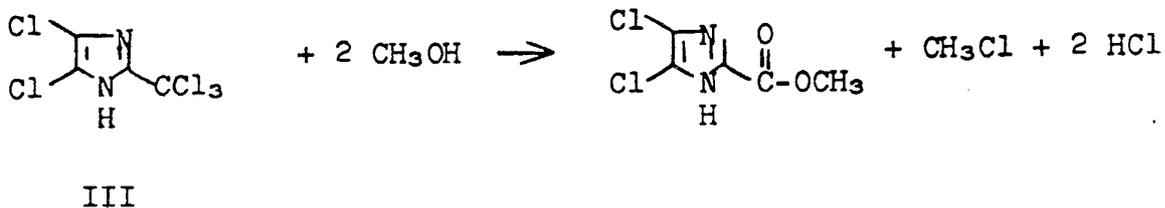
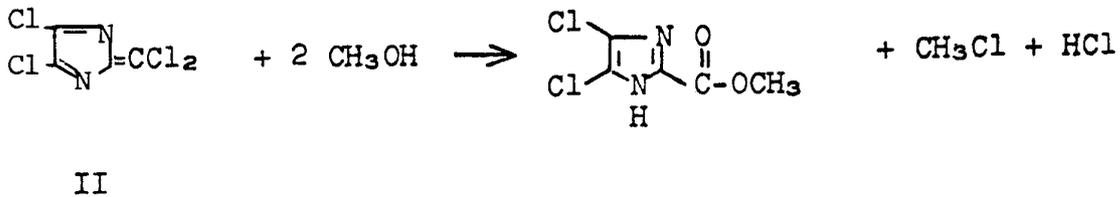
Diese Reaktion wird insbesondere bei 0-100°C, vorzugsweise bei 20-70°C durchgeführt. Eine Abtrennung von gleichzeitig entstehendem Aminhydrochlorid kann in der Regel dadurch erfolgen, dass die Aminalsalze der Carbonsäure in Wasser schwerer löslich sind.

Auch Salze der Formel XII mit primären aliphatischen Aminen lassen sich bequem aus Verbindungen der Formeln II bzw. III im Eintopf-Verfahren im wässrigen Medium herstellen. Hierzu kann das Amin-Wasser-Gemisch zunächst sauer gestellt (vorzugsweise mit Salzsäure) und dann mit Verbindungen der Formel II oder III kurz erhitzt werden, vorzugsweise auf 80-110°C. Nach Einstellen eines schwach alkalischen Reaktionsmediums, vorzugsweise mit Bicarbonat, fällt das gewünschte Salz aus.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam ein Sauerstoffatom und Z den Rest OR<sup>10</sup> bedeutet (Formel VI), in welcher R<sup>10</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkynyl bedeutet, geht man bevorzugt so vor, dass man die Verbindungen der Formeln II, III oder IV mit den entsprechenden aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen zur Reaktion bringt.



Mit Methanol und Verbindungen der Formeln II bzw. III als Reaktionskomponenten kann der Reaktionsablauf in folgender Weise dargestellt werden:

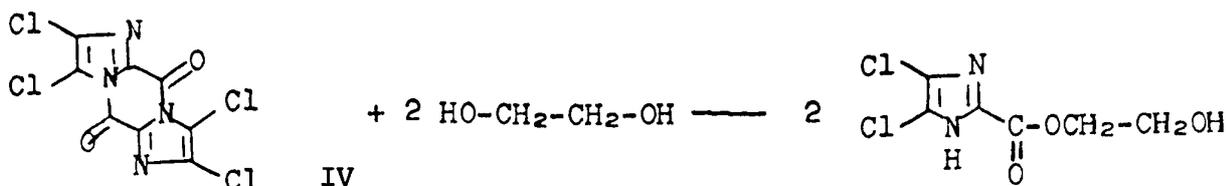


Wie aus dem Reaktionsschema hervorgeht, sind zur vollständigen Umsetzung gewöhnlich mindestens zwei Mol des jeweiligen Alkohols pro Mol Verbindung II bzw. III erforderlich. Die Reaktion kann in einem Überschuss dieses Alkohols als Lösungsmittel durchgeführt werden oder aber auch in inerten Lösungsmitteln, wie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, z.B. Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Chlorbenzol, in Äthern, z.B. Diäthyläther, Dibutyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan usw. Die Umsetzungen können in einem weiten Temperaturbereich vorgenommen werden, etwa zwischen 0 und 125°C. Vorzugsweise arbeitet man bei 15-100°C. Die Isolierung

der Reaktionsprodukte erfolgt im allgemeinen durch einfaches destillatives Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels und des bei der Reaktion gebildeten Alkylchlorids.

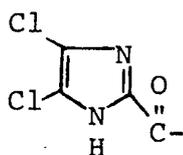
Zur Bindung des bei der Reaktion freiwerdenden Chlorwasserstoffs können auch säurebindende Mittel in bis zu stöchiometrischer Menge zugesetzt werden, z.B. Alkali- und Erdalkalioxide, -hydroxide und -carbonate sowie tertiäre Amine.

Mit Glykol und dem dimeren Keten der Formel IV als Ausgangsprodukte kann die Reaktion folgenden formelmässigen Ablauf nehmen:



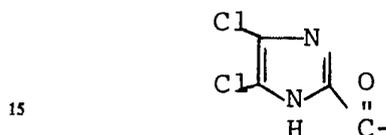
Die Umsetzungen zwischen dem dimeren Keten der Formel IV und alkoholischen Reaktionskomponenten werden gewöhnlich in inerten Lösungsmitteln wie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, offenkettigen und cyclischen Äthern, Ketonen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder dgl. oder aber im jeweils als Reaktionskomponente eingesetzten Alkohol als Lösungsmittel durchgeführt. Pro Mol der Verbindung IV wird insbesondere die mindestens zweifach molare Menge des Alkohols zur vollständigen Umsetzung benötigt. Die Reaktionstemperaturen betragen im allgemeinen 0-200°C, vorzugsweise 15°C bis zur Siedetemperatur des eingesetzten Lösungsmittels bzw. Alkohols.

Zu den beschriebenen Fällen bedeutet der Rest R<sup>10</sup> in Formel VI: Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkynyl mit 3 bis 12 C-Atomen, die substituiert sein können durch Halogen, insbesondere Chlor und Brom, Hydroxy, Acyloxy (wobei Acyl den Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Carbonsäure, u.a. auch den Rest



bedeutet), Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alkoxyalkylenoxy (insbesondere mit einer C<sub>2</sub>-Kette zwischen den Sauerstoffatomen), Aryloxy (gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Methyl oder Nitro), Alkylmercapto (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Benzylmercapto (gegebenenfalls im Arylrest durch Chlor substituiert), Arylmercapto, insbesondere Phenylmercapto (gegebenenfalls im Phenylrest substituiert durch Chlor oder Methyl), Acylamino (wobei Acyl den Rest einer aliphatischen, araliphatischen, cycloali-

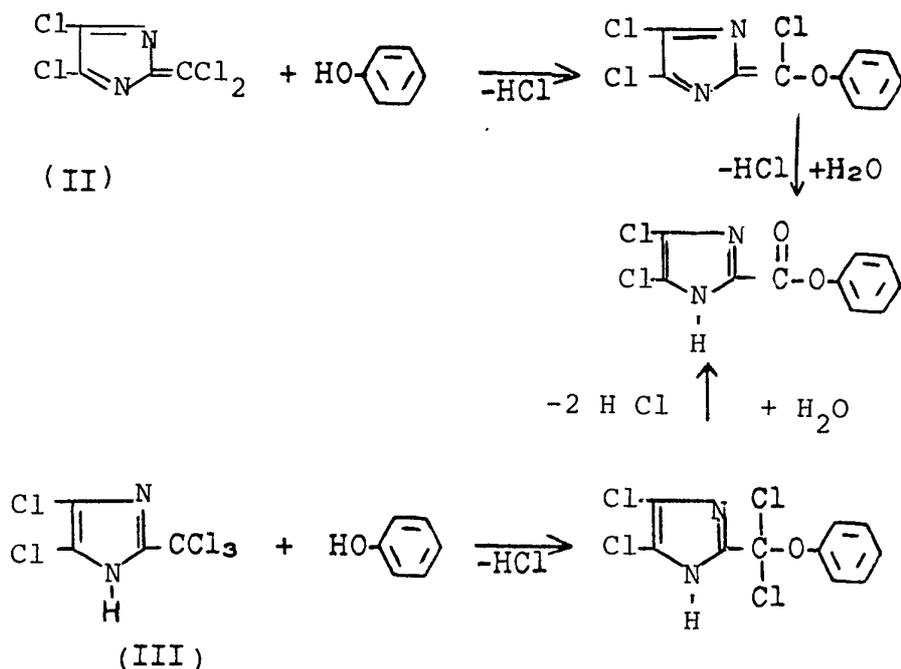
phatischen, aromatischen oder heterocyclischen Carbonsäure, u.a. auch den Rest



bedeutet), CN, Reste von Kohlensäureestern, Cycloalkyl mit 5-6 Ring-C-Atomen, Aryl insbesondere gegebenenfalls durch Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl, 5-6 gliedrige Heterocyclen die N, O oder S als Heteroatome enthalten können, insbesondere Furyl, Thienyl oder Pyridyl; ferner bedeutet R<sup>10</sup> C<sub>3-12</sub>Alkynyl oder Cycloalkyl mit 5-6 Ring-C-Atomen, gegebenenfalls durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl substituiert oder ankondensierte Ringe enthaltend.

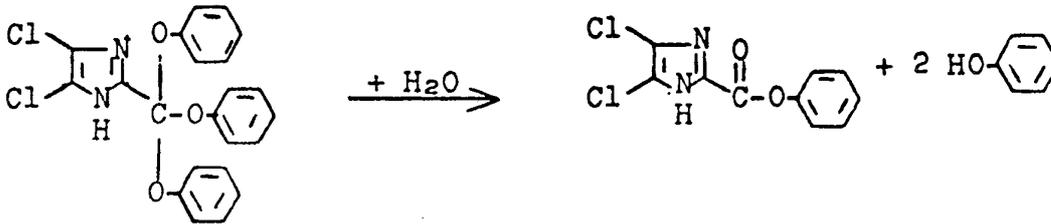
Carbonsäureester der Formel VI mit tertiären Alkoholen lassen sich aus der Carbonsäure der Formel XI und Alkenen, insbesondere Isobutylen und Isoamylen, unter dem katalytischen Einfluss starker Säuren wie z.B. Schwefelsäure, Perchlorsäure, Bortrifluorätherat, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan, gewinnen (vgl. «Houben-Weyl», 4. Auflage 1952, Band VIII, Seite 534 sowie «Methodicum Chemicum», 1975, Band V, Seite 652).

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam ein Sauerstoffatom und Z den Rest OR<sup>10</sup> bedeutet (Formel VI) in welchem R<sup>10</sup> gegebenenfalls substituiertes Aryl bedeutet, geht man bevorzugt so vor, dass man a) die Verbindungen der Formeln II oder III mit der mindestens äquimolaren Menge eines Phenols in Gegenwart von mindestens zwei bzw. drei Mol-äquivalenten eines säurebindenden Mittels und Wasser zur Umsetzung bringt. Mit Phenol als Reaktionskomponente nimmt die Reaktion folgenden Verlauf:



Die Umsetzungen können in Wasser als Reaktionsmedium, in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, z.B. Methanol oder Äthanol, Ketonen, z.B. Aceton, Äthern, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan oder aber auch im Zweiphasensystem mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel durchgeführt werden. Wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich, sollten mindestens ein bzw. zwei Mol Wasser und zwei bzw. drei Mol eines säurebindenden Mittels eingesetzt werden. Als säurebindende Mittel werden vorzugsweise Alkali- und Erdalkali-hydroxide und -carbonate verwendet. Die Reaktionstemperaturen bewegen sich insbesondere zwischen  $-10$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $5$  und  $60^{\circ}\text{C}$ .

b) 2-Triaryloxymethyl-4,5-dichlor-imidazole der Formel X der partiellen Verseifung im basischen Medium unterwirft. Für die Herstellung des Phenylesters nimmt die Reaktion z.B. formelmässig folgenden Verlauf:

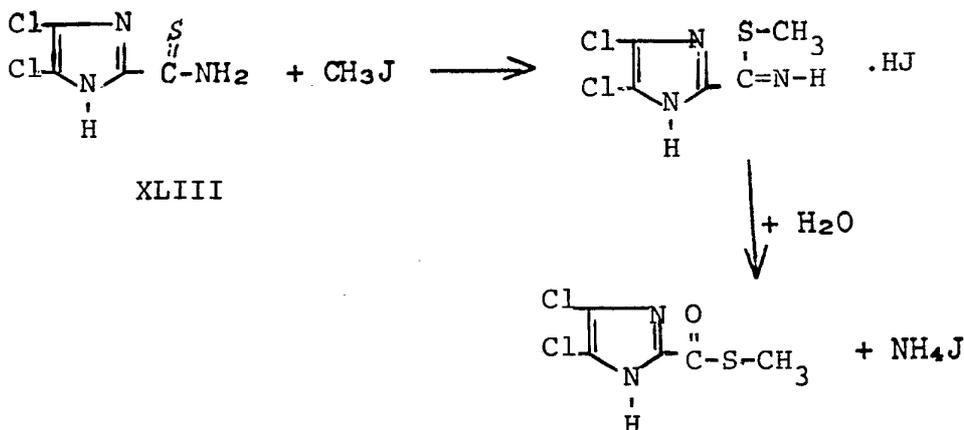


Die Reaktion kann in Gegenwart von mindestens einem Mol Wasser und mindestens zwei Moläquivalenten einer starken Base, vorzugsweise Alkali- und Erdalkali-hydroxiden oder -carbonaten, durchgeführt werden, wobei mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Alkohole, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und dgl. als Lösungsvermittler gleichzeitig anwesend sein können. Die Reaktionstemperaturen liegen insbesondere zwischen  $0$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $15$  und  $75^{\circ}\text{C}$ .

In diesen Fällen bedeutet  $\text{R}^{10}$  bevorzugt Phenyl- oder Naphthyl, das gegebenenfalls substituiert ist durch Halogen, Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ),  $\text{CF}_3$ , Alkoxy ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), Alkylmercapto ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ),

Alkylsulfonyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), Alkoxy-carbonyl, Cyan oder Nitro. Besonders bevorzugt sind dabei Verbindungen in denen  $\text{R}^{10}$  Phenyl oder Nitrophenyl bedeutet.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam für ein Sauerstoffatom und Z den Rest  $\text{S-R}^{10}$  bedeutet (Formel VII), kann man so vorgehen, dass man 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäureamid (XLIII) (die Herstellung des als Ausgangsprodukt benötigten 4,5-Dichlorimidazol-thiocarbonsäureamids wird weiter unten beschrieben), mit einem Alkylierungsmittel in das Salz eines entsprechenden Imino-thioäthers umwandelt und diesen im neutralen oder sauren Medium der Hydrolyse unterwirft. Mit Methyljodid als Reaktionskomponente nimmt die Reaktion beispielsweise folgenden Verlauf:



Als Alkylierungsmittel kann man die hierfür üblicherweise bekannten Alkylhalogenide, Dialkylsulfate, Sulfonsäurealkylester usw. verwenden. Die erste Reaktionsstufe wird gewöhnlich in einem weitgehend wasserfreien Lösungsmittel durchgeführt.

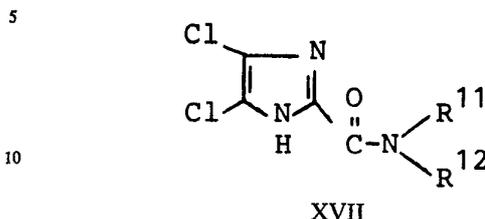
Besonders geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitromethan, Alkohole, Ketone, offenkettige und cyclische Äther usw. Die Reaktionstemperaturen liegen insbesondere zwischen  $0$  und  $120^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $20$  und  $100^{\circ}\text{C}$ .

Die zweite Stufe der Reaktion kann mit Hilfe der mindestens äquimolaren Menge Wasser durchgeführt werden, vorzugsweise in überschüssigem Wasser als Reaktionsmedium, dem Mineralsäuren bis zum pH-Wert 1 zugesetzt sein können. Der Zusatz eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels ist möglich, in der Regel aber nicht erforderlich.

In Formel VII bedeutet R<sup>10</sup> vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der substituiert sein kann durch eine oder mehrere Gruppen der Art: Hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylmercapto, Cyan, Carbonsäureester, Carbonsäureamid oder gegebenenfalls durch Chlor, Nitro, Methoxy oder Methyl substituiertes Phenyl, ferner einen Alkenyl- oder einen Alkynylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt ist jedoch die Verbindung, in der R<sup>10</sup> Methyl bedeutet.

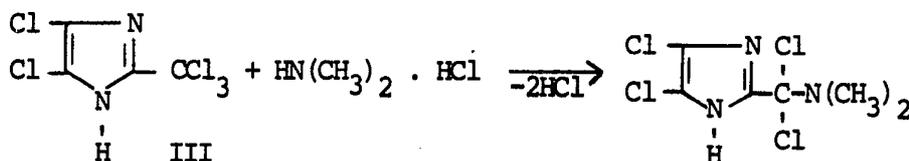
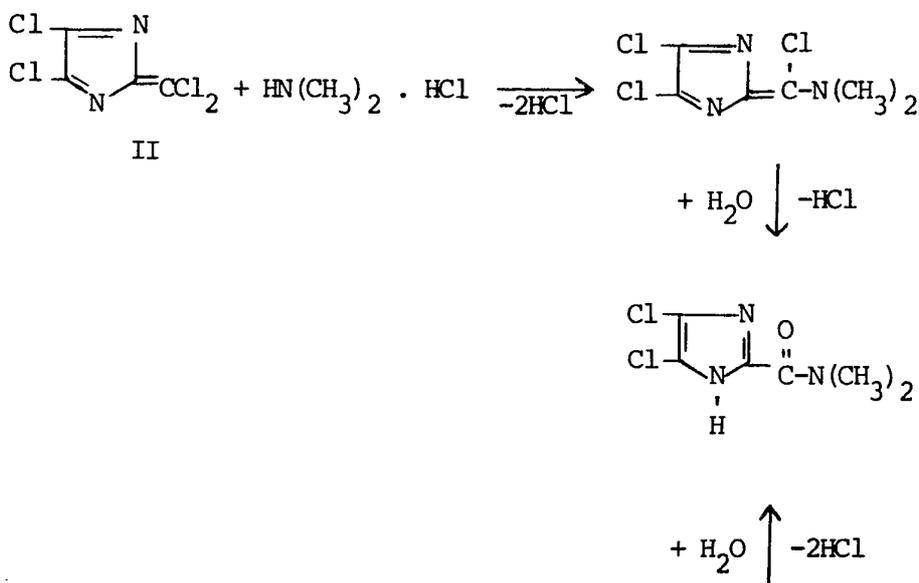
Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam ein Sauerstoffatom und Z eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe bedeuten (Formel XVII), kann man



so vorgehen, dass man

- 15 a) die Verbindungen der Formeln II oder III mit dem Hydrohalogenid eines primären oder sekundärenamins umgesetzt und die dabei entstehenden imidchloridartigen Verbindungen nachfolgend der Hydrolyse unterwirft.

Mit Dimethylamin-hydrochlorid nimmt die Reaktion z.B. 20 folgenden Verlauf:



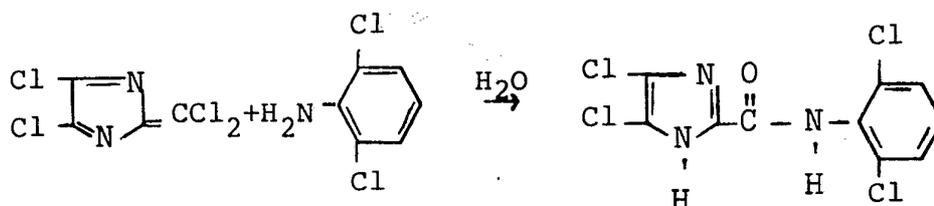
- 55 Die erste Stufe der Reaktion wird in der Regel in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Besonders geeignet sind cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran und Dioxan. Die Reaktionstemperaturen betragen insbesondere 50 bis 200°C, vorzugsweise 70-120°C. Die anschließende Hydrolyse-
- 60 reaktion kann mit oder ohne vorherige Isolierung der Zwischenstufen erfolgen, indem man auf diese Wasser zur Einwirkung bringt. Eine Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs ist nicht erforderlich, jedoch ist zu dessen Neutralisation die Anwesenheit äquivalenter Mengen, Säurebinder, z.B. Alkali-
- 65 oder Erdalkalioxide, -hydroxide oder -carbonate oder tertiärer Amine nicht schädlich. Die Reaktionstemperaturen bei der Hydrolyse-reaktion betragen gewöhnlich 0-100°C, vorzugsweise 10-70°C.

Zur Herstellung von 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-  
amiden sterisch stark gehinderter sekundärer Amine, z.B.  
Diisopropylamin, kann die erste Stufe der Reaktion statt mit  
den Hydrohalogeniden auch mit den freien Aminen selbst  
durchgeführt werden.

Man geht dabei bevorzugt so vor, dass man die Verbindungen der Formeln II bzw. III in inerten Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen, offenkettigen oder cyclischen Äthern, Ketonen usw. oder auch in niederen Alkoholen mit der mindestens zweifach molaren Menge eines sterisch stark gehinderten sekundären Amins

oder mit mindestens einem Mol dieses Amins unter Zusatz der mindestens äquimolaren Menge eines säurebindenden Mittels, wie Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder tertiären Aminen, im Temperaturbereich zwischen  $-10$  und  $+120^{\circ}\text{C}$ ,  
5 vorzugsweise bei  $0-75^{\circ}\text{C}$  umsetzt und direkt anschliessend oder nach Entfernung des Lösungsmittels die mindestens äquimolare Menge Wasser und gegebenenfalls die zur Neutralisation notwendige Menge eines anorganischen oder organischen säurebindenden Mittels einwirken lässt.

10 Bei der Umsetzung mit aromatischen Aminen, arbeitet man bevorzugt über  $90^{\circ}\text{C}$ . Dabei lässt sich der Reaktionsablauf z.B. wie folgt darstellen:



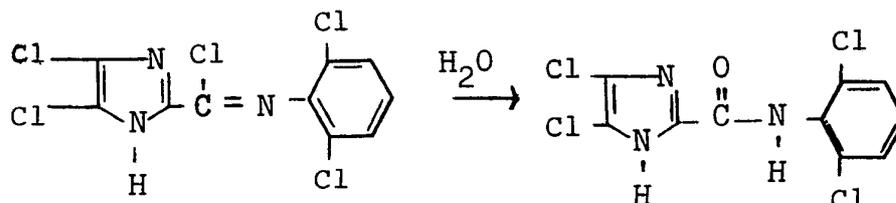
Die Reaktion kann unter Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Als solche kommt be-  
25 vorzugt Wasser in Frage. Die Reaktion wird bevorzugt in Anwesenheit von mindestens 1 Mol Salzsäure pro Mol des Anilins durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variiert werden, doch wird im allgemeinen über ca.  
30  $90^{\circ}\text{C}$  gearbeitet, vorzugsweise zwischen  $90^{\circ}$  und  $150^{\circ}\text{C}$ .

Die Umsetzung kann bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Weiterhin können Verbindungen der Formel XVII erhalten werden, indem man die Umsetzung zwischen dem Amin  
35 und die nachfolgende Hydrolyse in zwei Stufen, d.h. unter Zwischenisolierung eines Imidchlorids der Formel XIV durchführt.

Verwendet man z.B. als Imidchlorid der Formel (XIV) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-  
40 -imidchlorid und hydrolysiert dieses, lässt sich der Reaktionsverlauf wie folgt darstellen:



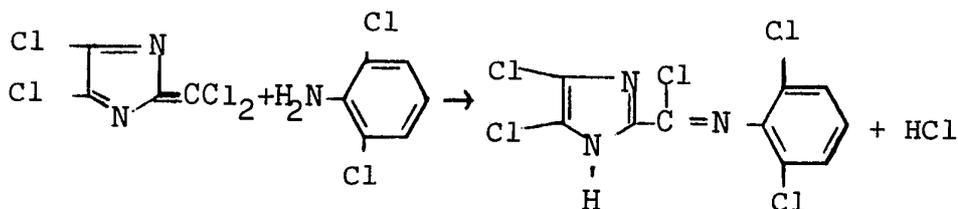
50 Als hydrolysierendes Agens dient bevorzugt konzentrierte Schwefelsäure, doch kann die Hydrolyse auch mit anderen üblichen Hydrolysemitteln durchgeführt werden, wie Ameisensäure, konzentrierter Salzsäure u.a.

55 Die Reaktionstemperaturen lassen sich in einem grösseren Bereich variieren, im allgemeinen arbeitet man bei Zimmertemperatur.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

60 Imidchloride der Formel XIV können erhalten werden, indem man 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol der Formel II mit äquimolaren Mengen eines Amins der Formel XV bei Temperaturen unter ca.  $90^{\circ}\text{C}$  umsetzt.

Verwendet man z.B. 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol der Formel (II) und eine äquimolare Menge eines Amins der Formel (XV), beispielsweise 2,6-Dichloranilin, so lässt sich der Reaktionsablauf bei Reaktionstemperaturen unter  
65  $90^{\circ}\text{C}$  durch folgendes Reaktionsschema darstellen:



Die Reaktion kann unter Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Als solches kommt insbesondere Wasser in Frage.

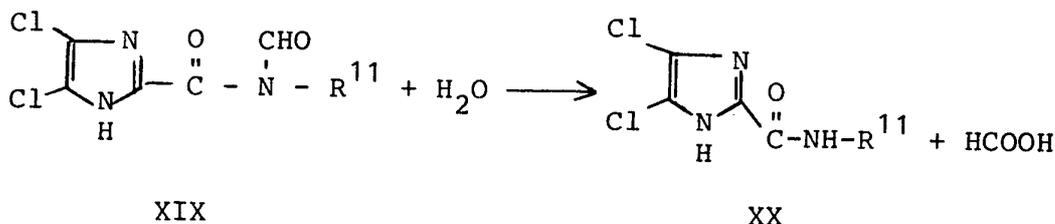
Die Reaktion wird ferner bevorzugt in Anwesenheit von mindestens 1 Mol Salzsäure pro Mol des Anilins durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variiert werden, doch wird im allgemeinen unter 90°C gearbeitet, vorzugsweise zwischen 40 und 70°C.

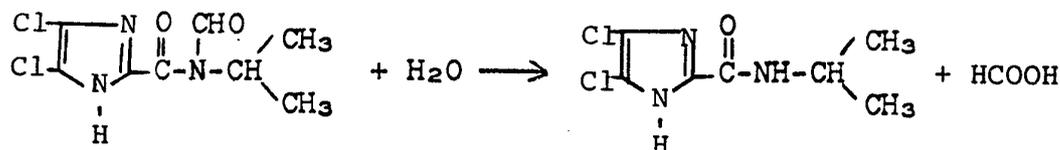
Die Umsetzung kann bei Normaldruck aber auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Die bei dieser Reaktion erhaltenen Imidchloride der Formel (XIV) können als Ausgangsmaterialien zur Herstellung weiterer neuer Verbindungen dienen.

b) Weiterhin können Verbindungen der Formel XVII erhalten werden, indem man 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formylamide der Formel XIX entacyliert.



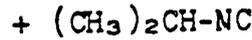
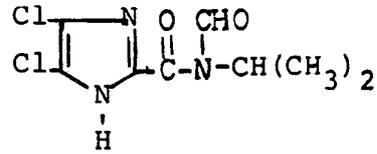
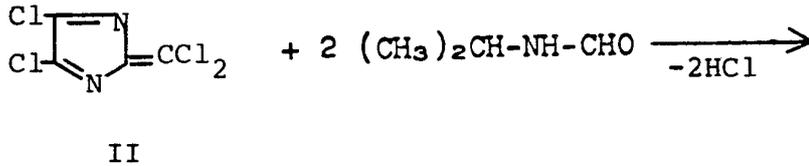
Mit dem 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formyl-isopropylamid nimmt die Reaktion formelmässig z.B. folgenden Verlauf:



Als hydrolysierendes Agens verwendet man vorzugsweise wässrige Mineralsäuren, oder aber auch organische Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Oxalsäure oder aber auch konzentrierte Mineralsäuren, wie z.B. konzentrierte Schwefelsäure. Die Reaktionstemperaturen betragen in Abhängigkeit von dem hydrolysierenden Agens gewöhnlich 10-150°C, vorzugsweise 20-100°C.

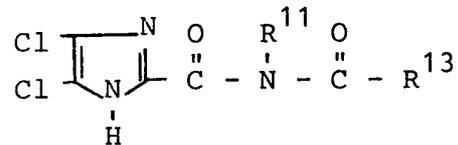
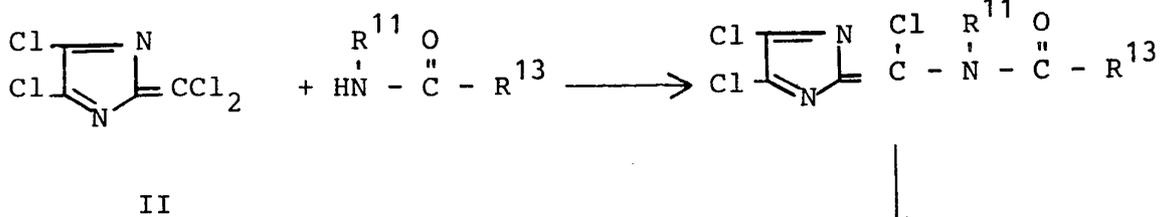
Die als Vorprodukte benötigten 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formylamide (entsprechend Formel XIX) werden vorzugsweise so gewonnen, dass man die Verbindung der Formel II mit mindestens zwei Mol eines Ameisensäureamids umsetzt. Diese Reaktion kann in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln vorgenommen werden. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Betracht: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, offenkettige und cyclische Äther oder aliphatische Nitrile wie z.B. Acetonitril, wobei auch Wasser zugegen sein kann. Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich -10 bis 110°C für den Fall, dass wasserfrei gearbeitet wird. Falls Wasser zugegen ist, beträgt die Reaktionstemperatur bevorzugt -10 bis +10°C.

Mit Verbindung II und dem N-Isopropyl-formamid nimmt die Reaktion z.B. folgenden formelmässigen Verlauf:



Setzt man bei dieser Reaktion z.B. mindestens 1 Mol Wasser pro Mol der Verbindung der Formel II zu, so erhält man bei einer Reaktionstemperatur von 50 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 120°C, in einem Eintopfverfahren direkt das entsprechende Amid.

Auf analogem Wege lassen sich 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-acyl-amide der Formel XXI herstellen, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Acylgruppe kein Wasserstoffatom enthalten.



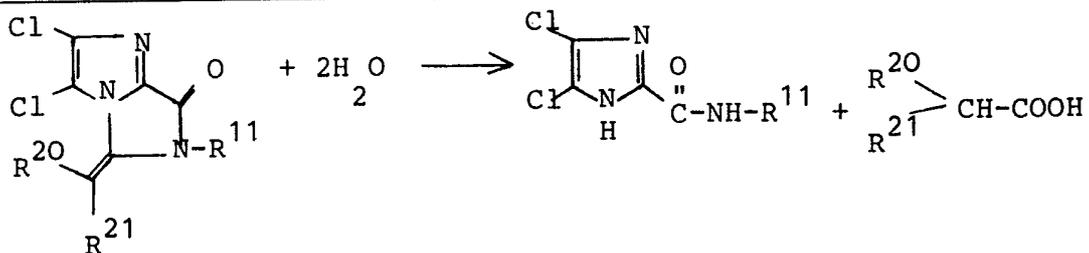
XXI

Die erste Stufe der Reaktion kann in den gleichen Lösungsmitteln und im gleichen Temperaturbereich wie oben angegeben durchgeführt werden. Für die zweite Reaktionsstufe wird dem nicht isolierten Zwischenprodukt bevorzugt die mindestens äquivalente Menge Wasser im Temperaturbereich zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 10 bis 50°C, zugesetzt.

In Formel XXI bedeutet R<sup>13</sup> in diesem Falle einen über Kohlenstoff an CO gebundenen Rest, der am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom enthält, und zwar eine tertiäre Alkylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine  $\alpha$ -alkylsubstituierte Vinylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

eine  $\alpha$ -substituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Ring-C-Atomen, eine Arylgruppe, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub> oder einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff im Ring, der auch ankondensierte carbocyclische oder weitere heterocyclische Ringe enthalten kann;

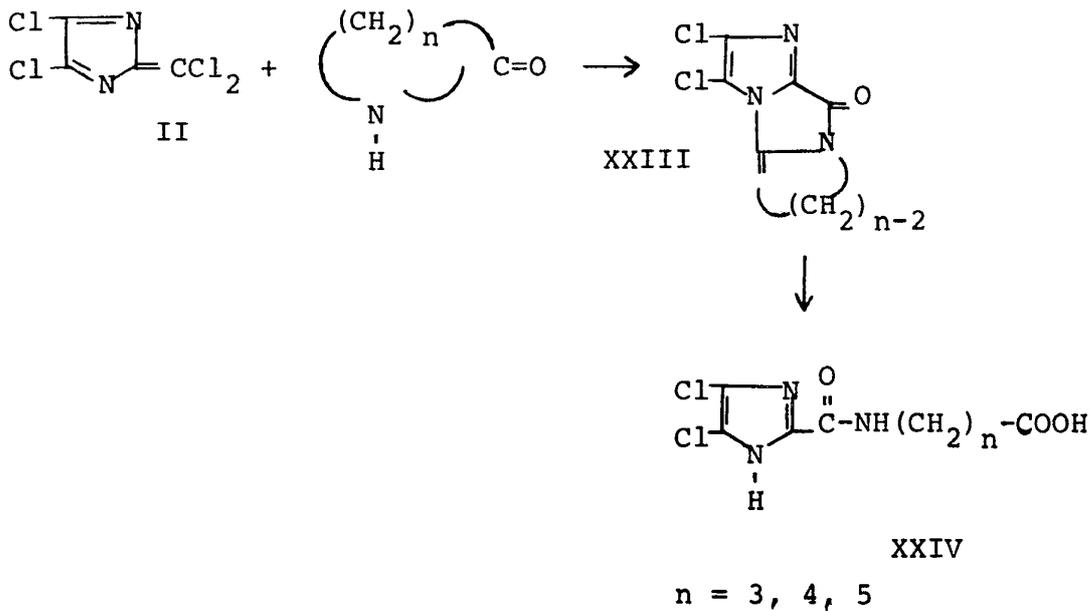
c) Verbindungen der Formel XVII können auch erhalten werden, indem man die cyclischen Reaktionsprodukte aus der Verbindung der Formel II und aliphatischen, araliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäureamiden, die am  $\alpha$ -ständigen C-Atom zur Carbonylgruppe mindestens ein Wasserstoffatom enthalten, der Formel XXIII der Hydrolyse unterwirft.



XXII

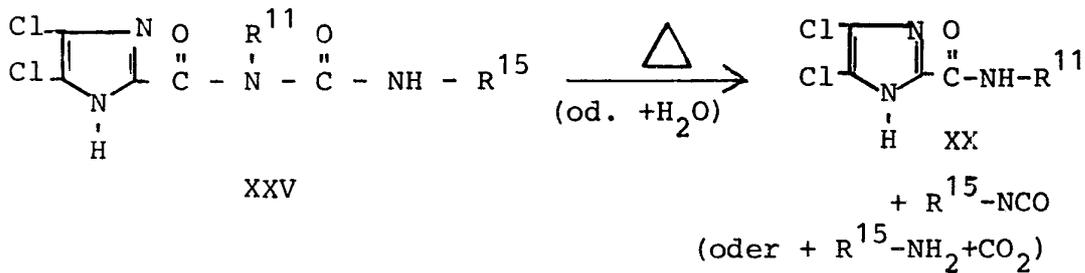
XX



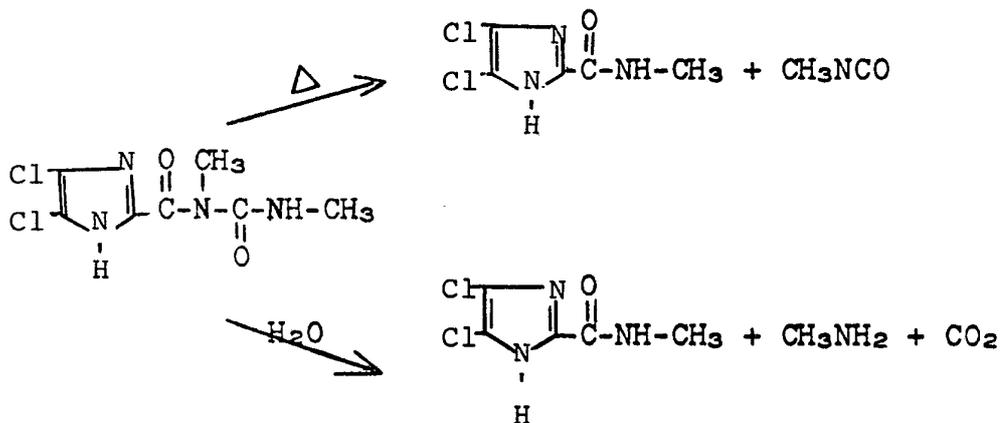


Als Lactame kommen z.B. in Frage: Pyrrolidon, Valerolactam und Caprolactam. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den oben beschriebenen.

d) Verbindungen der Formel XVII können auch erhalten werden, indem man 4,5-Dichlor-imidazol-2-oyl-harnstoffe der Formel XXVI der Spaltung unterwirft. Diese Spaltung kann thermisch oder hydrolytisch erfolgen.



Mit dem 4,5-Dichlor-imidazolyl-1,3-dimethyl-harnstoff nimmt die Reaktion formelmässig z.B. folgenden Verlauf:

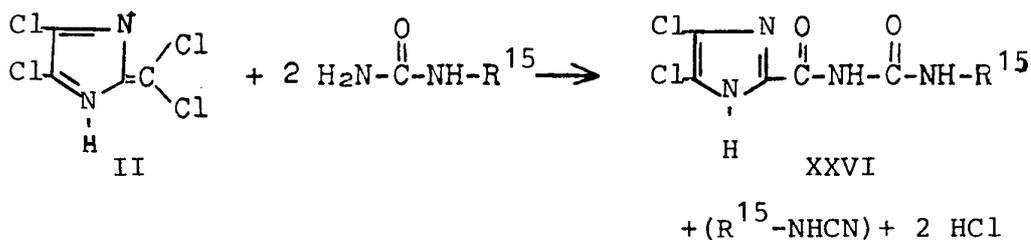


Die thermische Spaltung kann in der Schmelze, ohne Verdünnungsmittel oder aber in ausreichend hoch siedenden Lösungsmitteln, z.B. Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Mesitylen, Tetralin, usw. vorgenommen werden. Die Reaktionstemperaturen betragen 100-250°C.

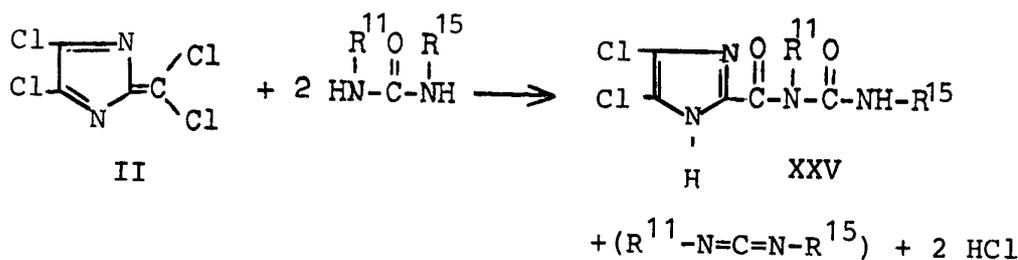
Die Hydrolysereaktion wird vorzugsweise mit konzentrierten Mineralsäuren, z.B. konzentrierter Schwefelsäure oder

Phosphorsäure oder auch mit konzentrierter Ameisensäure vorgenommen. Die Reaktionstemperatur beträgt 50-150°C.

Die als Vorprodukte benötigten 4,5-Dichlor-imidazolyl-harnstoffe entsprechend Formel XXV (bzw. XXVI) können aus den Verbindungen der Formel II und III durch Umsetzung mit Harnstoff bzw. mit mono- oder 1,3-disubstituierten Harnstoffen erhalten werden. Mit monosubstituierten Harnstoffen nimmt die Reaktion z.B. folgenden Verlauf:



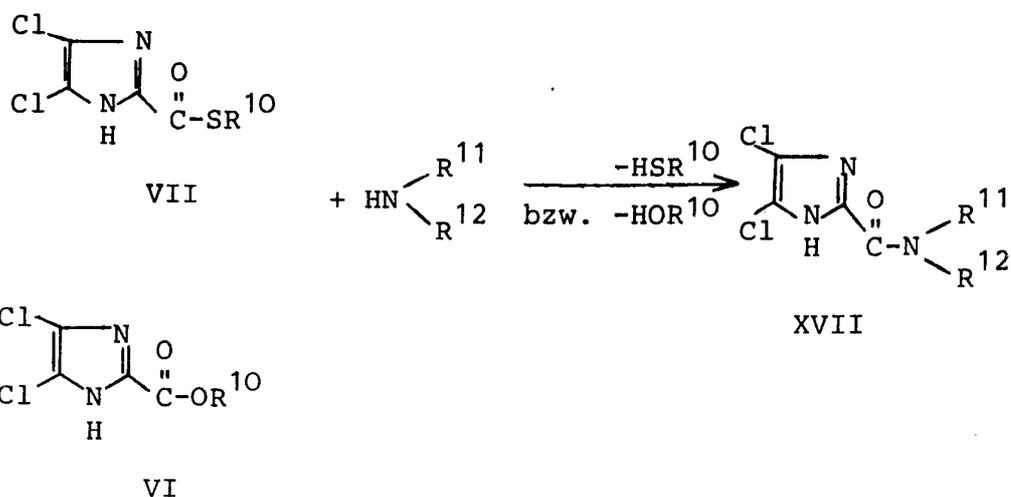
und mit 1,3-disubstituierten Harnstoffen:



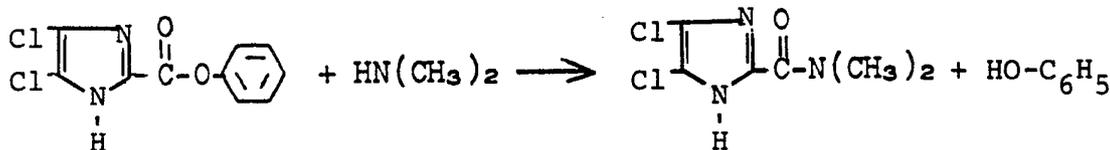
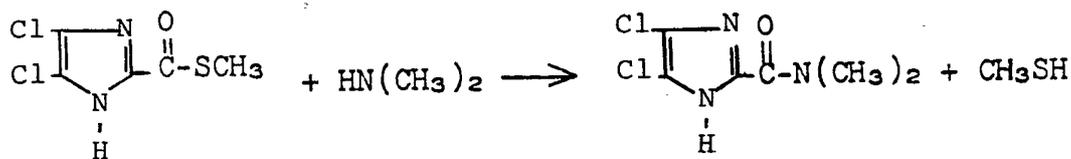
Die Herstellung erfolgt bevorzugt in der Weise, dass man die Verbindungen der Formel II oder III mit der mindestens zweifach molaren Menge des entsprechenden Harnstoffs umsetzt. Dies kann ohne Lösungsmittel oder in inerten organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan, oder aber auch in Wasser erfolgen. Die Reaktionstemperaturen betragen insbesondere 0 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 100°C.

In Formel XXVI und XXVII besitzt R<sup>15</sup> die bereits vorn definierte Bedeutung. Vorzugsweise stellt R<sup>15</sup> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen dar, der substituiert sein kann durch O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Phenyl (ggf. substituiert durch Halogen, oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), Cyclophenyl oder Cyclohexyl oder einen Phenylrest (ggf. substituiert durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, CF<sub>3</sub>, O-Alkyl und S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder NO<sub>2</sub>); oder

e) Verbindungen der Formel XVII können auch erhalten werden, indem man 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäure-S-alkylester (entsprechend Formel VII) oder 4,5-Dichlor-imidazol-carbonsäure-arylester (entsprechend Formel VI) mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen umsetzt.



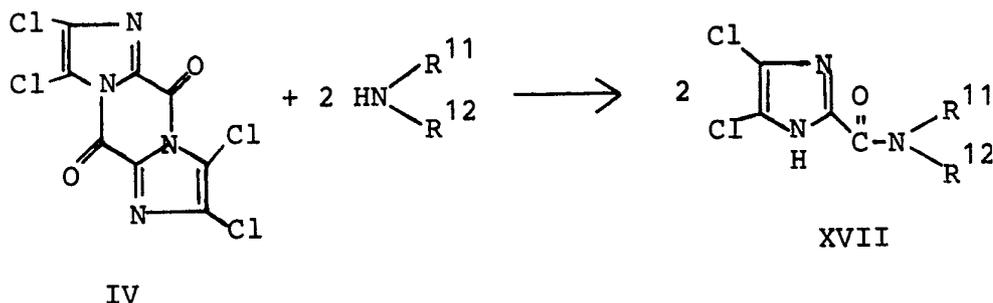
Mit dem 4,5-Dichlor-imidazol-2-thio-carbonsäure-S-methylester bzw. dem 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-phenylester und Dimethylamin nimmt die Reaktion z.B. folgenden formelmässigen Verlauf:



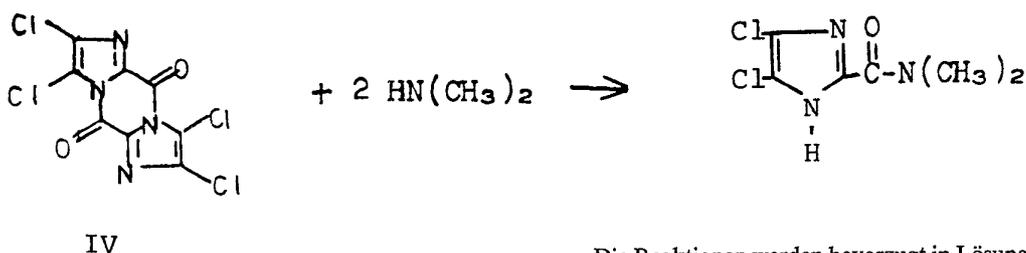
Die Umsetzungen werden vorzugsweise in Lösungsmitteln durchgeführt. Als solche eignen sich Wasser, Alkohole, offenkettige und cyclische Äther, Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und dergleichen. Als 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäure-S-alkylester eignen sich die Alkylester und die Benzylester, als 4,5-Dichlor-imidazol-carbonsäure-arylester Ester mit beliebigen Arylester-resten. Da der Phenolteil in diesen Verbindungen wieder entfernt wird, benutzt man vorzugsweise den unsubstituierten Phenylester. Das primäre bzw. sekundäre Amin kann in der mindestens äqui-

15 molaren Menge angewendet werden, jedoch kann es von Vorteil sein (z.B. bei leicht flüchtigen Aminen) einen Überschuss bis zu einem weiteren Mol einzusetzen. Die Reaktionstemperaturen betragen insbesondere  $-20$  bis  $+120^\circ\text{C}$ ,  
20 vorzugsweise  $20$  bis  $75^\circ\text{C}$ . Die Herstellung der 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäure-alkylester und der 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-arylester wurde bereits weiter vorn beschrieben;

f) Verbindungen der Formel XVII können auch erhalten werden, indem man das dimere Keten der 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure der Formel IV mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen umsetzt.



Mit Dimethylamin nimmt die Reaktion z.B. folgenden formelmässigen Ablauf:

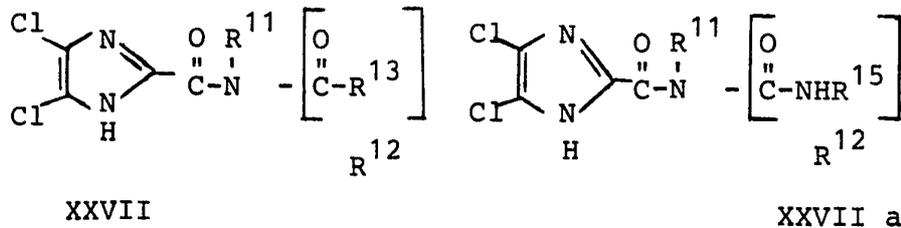


Die Reaktionen werden bevorzugt in Lösungsmitteln durchgeführt. Als solche eignen sich z.B. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, offenkettige und cyclische Äther, Ketone, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw.

Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich  $-10$  bis  $+150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise arbeitet man bei  $0$  bis  $100^\circ\text{C}$ .

In den Formeln XVII, XIX, XX, XXI, XXII und XXV besitzen  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  die bereits vorn näher definierte Bedeutung. Vorzugsweise stehen in diesen Formeln  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  für Wasserstoff, für einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, der substituiert sein kann durch Halogen (Fluor, Chlor, Brom), Hydroxy, Alkyl ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), O-Aryl (im Arylrest ggf. substituiert durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy), S-Alkyl ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ), S-Benzyl, S-Aryl (im Arylrest ggf. substituiert durch Chlor oder Methyl), Carboxyl, Carbonsäureamid,

Cyan, Aryl (vorzugsweise Phenyl und Naphthyl, ggf. substituiert durch Halogen, Methyl,  $\text{CF}_3$ , O-Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ),  $\text{NO}_2$ ), Cycloalkyl (mit 5 oder 6 Ring-C-Atomen) oder durch einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als Heteroatome; für einen Alkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch (substituiertes) Phenyl oder Cycloalkyl ( $\text{C}_5\text{-C}_6$ ); für einen Cycloalkylrest mit 4 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), der auch ankondensierte carbocyclische Ringe enthalten kann; für einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als Heteroatome, der auch carbocyclische oder heterocyclische Ringe ankondensiert enthalten kann, wobei  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom auch einen 3- bis 7gliedrigen Ring bilden können, der ausser diesem Stickstoffatom auch noch weitere Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff sowie ankondensierte carbocyclische Ringe enthalten kann, ferner Aryl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl. Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel XXVII und XXVII a, in denen  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff oder einen ggf. substituierten organischen



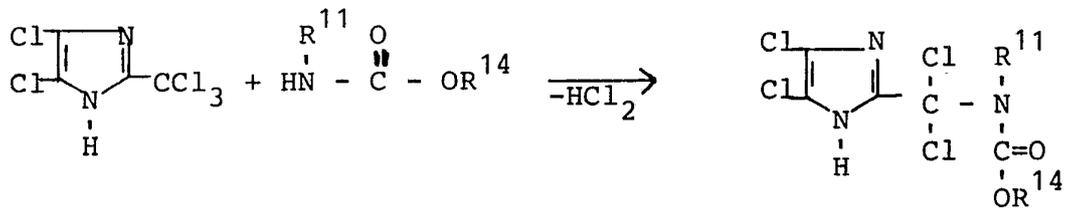
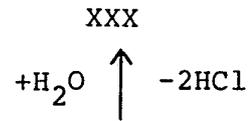
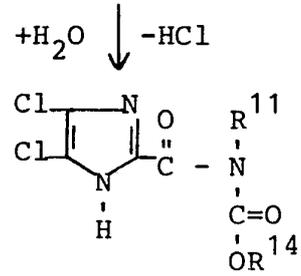
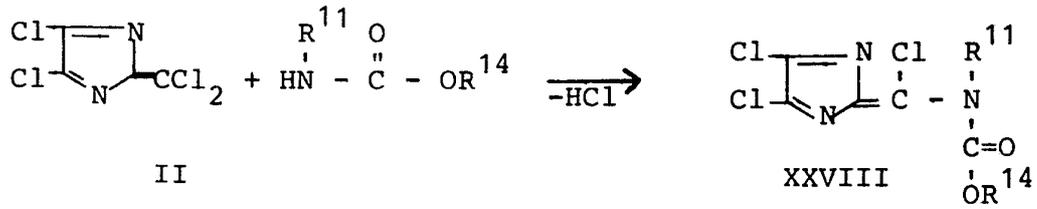
Rest bzw.  $\text{R}^{15}$  Alkyl oder Aryl bedeuten, ist bereits vorangehend (vgl. die Verfahren bei der Herstellung von 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäureamiden, Formel XIX, XXI, XXV und XXVI) beschrieben worden.

In analoger Weise lassen sich auch solche Verbindungen herstellen, in denen  $\text{R}^{12}$  eine Gruppe



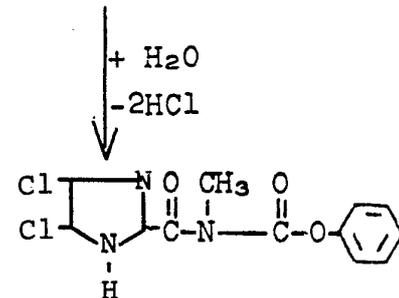
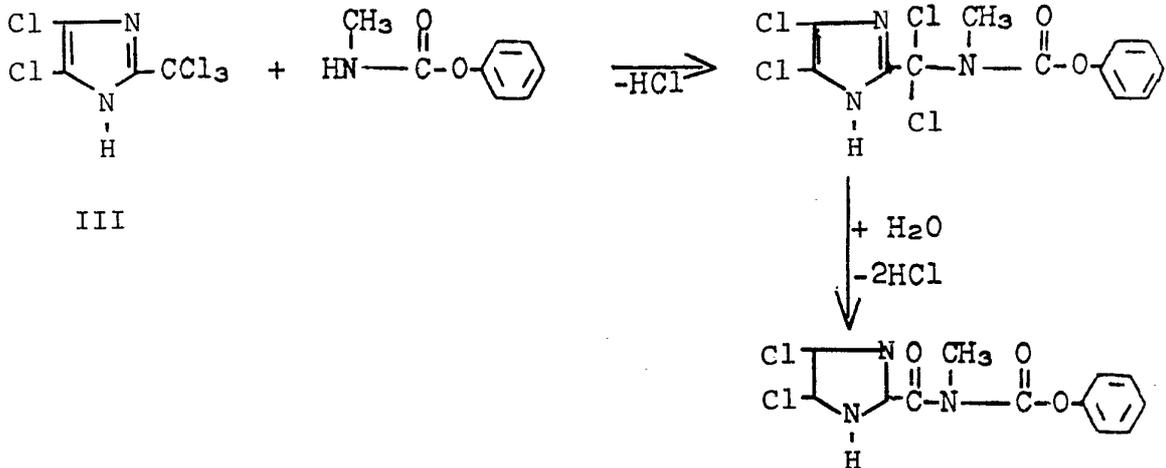
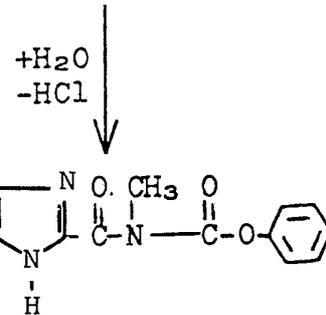
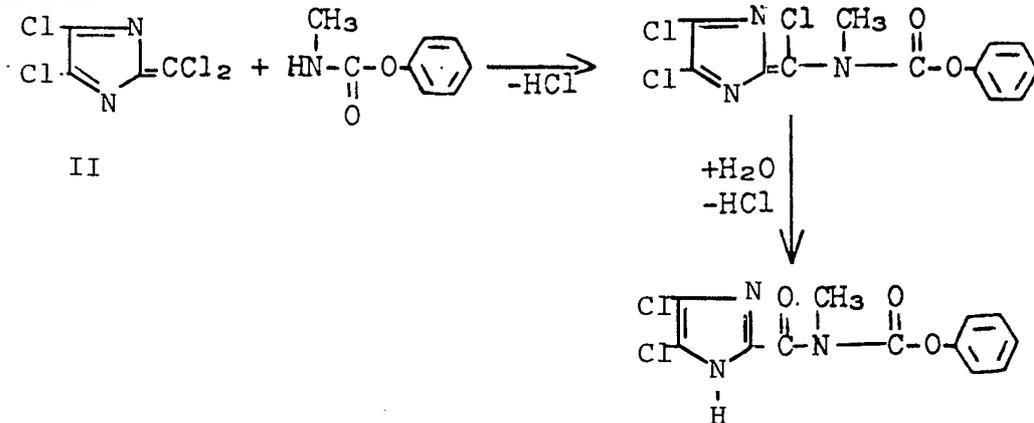
bedeutet, wobei  $\text{R}^{14}$  Alkyl oder Aryl bedeutet. Dazu setzt man Carbamidsäureester mit den Verbindungen der Formel II oder III um.

Gelangen z.B. N-monosubstituierte Carbamidsäureester zum Einsatz, so erhält man in erster Stufe amidchloridartige Verbindungen, die man anschliessend gewöhnlich hydrolysiert.



Mit N-Methyl-carbaminsäure-phenylester als Ausgangsprodukt verläuft die Reaktion z.B. entsprechend folgendem Formelschema:

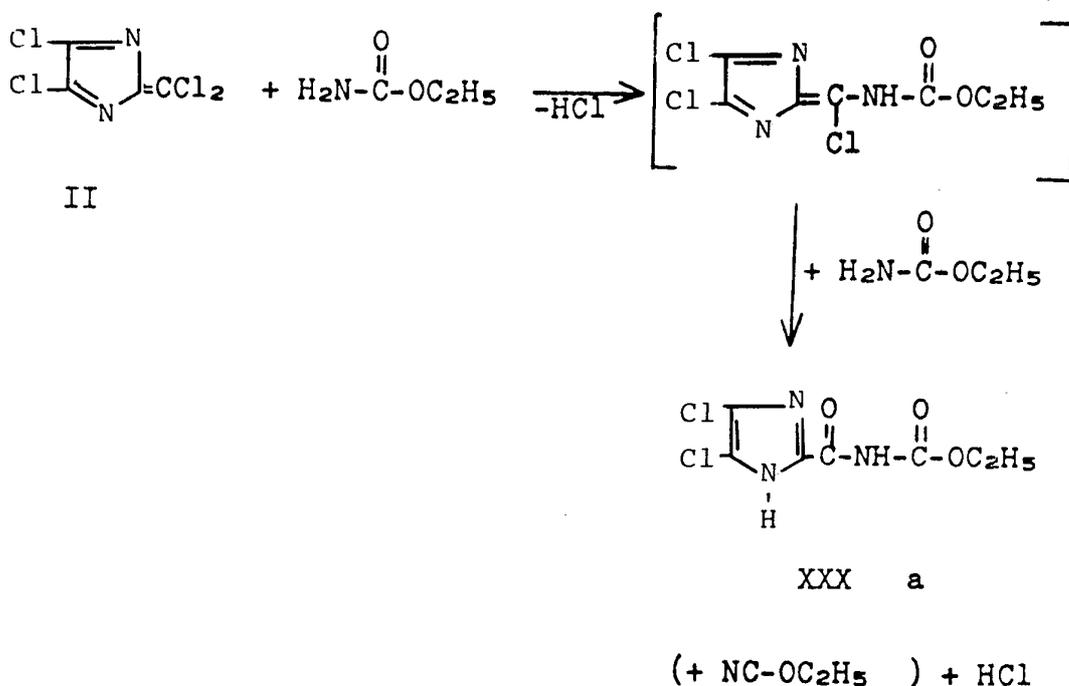
35



Die erste Stufe der Reaktion wird bevorzugt in aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise cyclischen Äthern wie Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C durchgeführt. Die anschließende zweite Stufe kann mit der mindestens äquimolaren Menge Wasser durchgeführt werden, wobei Verdünnungsmittel wie Alkohole, Ketone, cyclische Äther usw. zugegen sein können. Der bei der Hydrolysereaktion freiwerdende Chlorwasserstoff kann durch Zusatz äquimolarer Mengen einer Base, z.B. Alkali- und Erdalkalioxide, -hydroxide oder -carbonate oder tertiäre Amine, gebunden werden, jedoch ist dies in der Regel nicht erforderlich. Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich 0-100°C, vorzugsweise 20-70°C.

Gelangen z.B. N-unsubstituierte Carbamidsäureester zum Einsatz, so kann der Reaktionsverlauf so gesteuert werden, dass N-(4,5-Dichlorimidazolyl)-(2)-carbamid-säureester XXXI in einer einstufigen Reaktion entstehen. In diesem Fall kann als «hydrolysierendes» Agens für die Intermediärprodukte entsprechend Formel XXIX ein zweites Mol des Carbamidsäureesters dienen.

Mit Carbamidsäureäthylester als Ausgangsprodukt verläuft z.B. die Reaktion wie folgt:



Entsprechend diesem Reaktionsschema lässt man gewöhnlich auf die Verbindung der Formel II mindestens zwei Mol, vorzugsweise 2-3 Mol, eines Carbamidsäureesters einwirken. Als Reaktionsmedium werden cyclische Äther wie Dioxan und Tetrahydrofuran bevorzugt. Die Reaktionstemperaturen betragen insbesondere 20°C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels.

Für Formel XXX ist R<sup>11</sup> bereits oben genauer definiert worden. Der Rest R<sup>14</sup> bedeutet einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkynylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die jeweils auch substituiert sein können durch Halogen, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Aryl, vorzugsweise Phenyl (gegebenfalls substituiert durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl) oder Cyclohexyl sowie einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub>, O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), NO<sub>2</sub> oder Cyan.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXVII, in denen R<sup>11</sup> Wasserstoff und R<sup>12</sup> eine Sulfonylgruppe SO<sub>2</sub>-R<sup>8</sup> bedeutet (Formel XXXI) kann man so vorgehen, dass man 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol (II) mit dem Alkalisalz eines N-unsubstituierten Sulfonsäureamids R<sup>8</sup>-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> und Wasser umsetzt.



Die Reaktion führt man in der Regel so durch, dass man einen 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-alkylester in einem Lösungsmittel mit mindestens der äquimolaren Menge Hydrazin oder eines substituierten Hydrazins umsetzt. Als Lösungsmittel eignen sich aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, offenkettige und cyclische Äther, Alkohole und dgl., wobei auch Wasser zugegen sein kann. Infolge der starken Basizität der Hydrazine fallen die Reaktionsprodukte in Form ihrer Hydraziniumsalze an (Salzbildung am sauren Ring-Stickstoff des Imidazolrestes), wenn mehr als die äquimolare Menge des jeweiligen Hydrazins angewendet wird. Durch Ansäuern lassen sich hieraus die freien Hydrazide gewinnen. Die Reaktionstemperaturen betragen 0-120°C, vorzugsweise 20-100°C.

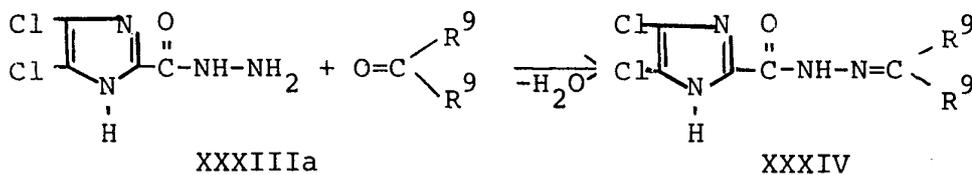
In Formel XXXIII bedeuten R<sup>11</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff

oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls durch Halogen oder Methyl substituierten Benzylrest oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Methyl, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder CF<sub>3</sub> substituierten Phenylrest.

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> können gemeinsam mit dem sie verbindenden Stickstoffatom und gegebenenfalls weiteren Heteroatomen wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring geschlossen sein.

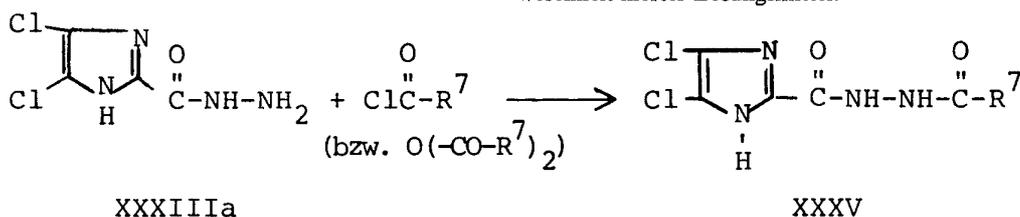
Die Carbonsäurehydrazide der Formel XXXIII, in denen mindestens eines der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom bedeutet, lassen sich nach bekannten Verfahren noch weiteren Umsetzungen unterwerfen. Nachfolgend seien einige dieser möglichen Umsetzungen am Beispiel des 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-hydrazids erläutert:

a) Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter saurer Katalyse:



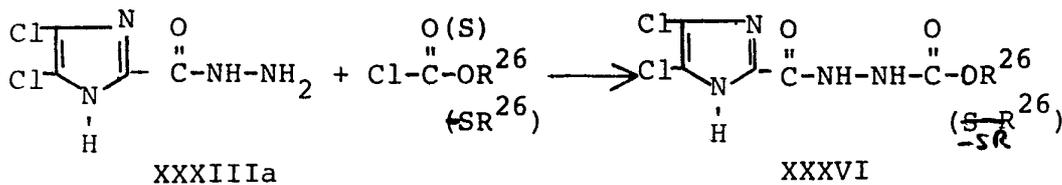
In Formel XXXIV bedeutet R<sup>9</sup> Alkylreste (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), gegebenenfalls substituiert durch OH, O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), COOH oder COO-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, Aralkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und gegebenenfalls im Aryl substituiert durch Halogen, Nitro, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Arylreste, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, gegebenenfalls substituiert durch OH-Halogen, Nitro, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alkylmercapto (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub>, heterocyclische Reste mit 5 oder 6 Ringgliedern mit Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff im Ring, wobei beide Reste R<sup>9</sup> miteinander zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring geschlossen sein können. Einer der Reste R<sup>9</sup> kann auch Wasserstoff bedeuten.

b) Umsetzung mit Carbonsäurechloriden in Gegenwart säurebindender Mittel in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder mit Carbonsäureanhydriden in An- oder Abwesenheit inerten Lösungsmitteln:



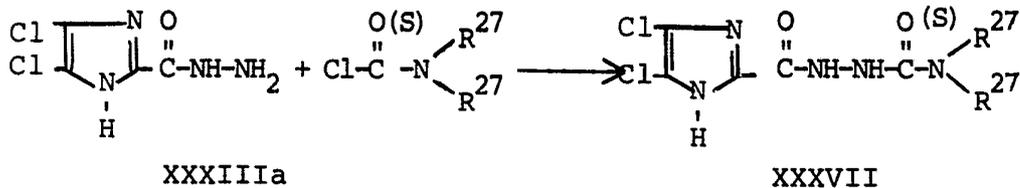
In Formel XXXV bedeutet R<sup>7</sup> vorzugsweise Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest mit 2-8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Aryl, insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Methyl oder Nitro substituiertes Phenyl, S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), S-Aryl (gegebenenfalls substituiert durch Chlor oder Methyl), Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch Halogen oder Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)); einen Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, einen Arylrest, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff im Ring, der auch ankondensierte carbocyclische oder weitere heterocyclische Ringe enthalten kann.

c) Umsetzung mit (Thio)kohlen säure ester-chloriden in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart säurebindender Mittel:

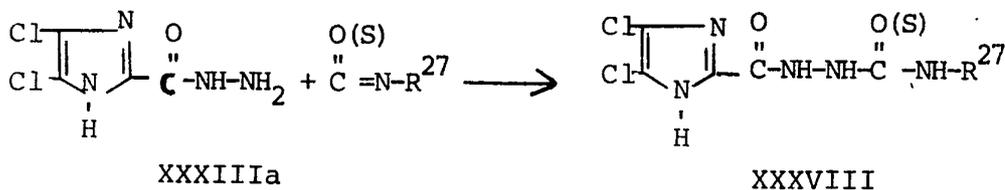


In Formel XXXVI bedeutet R<sup>26</sup> vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann durch Halogen, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen), Cyclohexyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 6 Ring-Kohlenstoffatomen, oder einen Arylrest, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder Nitro.

d) Umsetzung mit (Thio)Carbaminsäurechloriden, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart säurebindender Mittel:

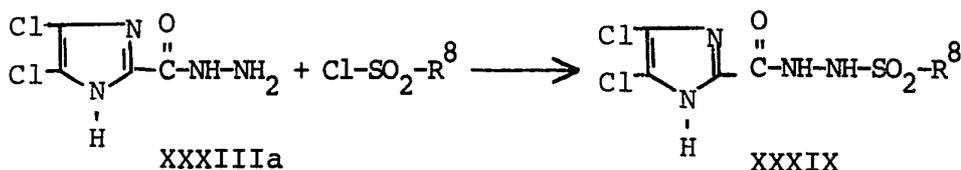


oder mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln:



In Formeln XXXVII und XXXVIII bedeutet R<sup>27</sup> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 3-8 Kohlenstoffatomen, der substituiert sein kann durch Halogen, O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch Halogen oder Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), einen Cycloalkylrest mit 5 oder 6 Ring-Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), S-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub>.

e) Umsetzung mit Sulfonsäurechloriden und Sulfamid-säurechloriden, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart säurebindender Mittel:

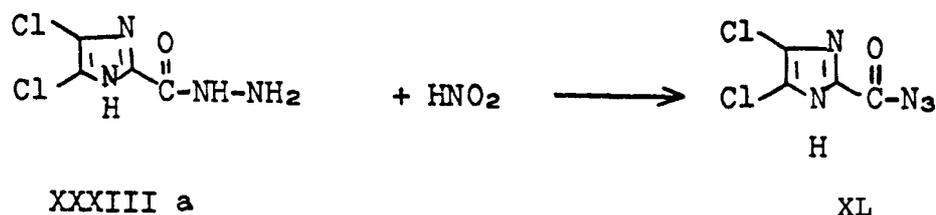


In Formel XXXIX bedeutet R<sup>8</sup> einen gegebenenfalls durch Chlor oder Fluor substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls substituiert sind durch Chlor, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Alkyl

65 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), CF<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub>; oder eine sekundäre Aminogruppe.

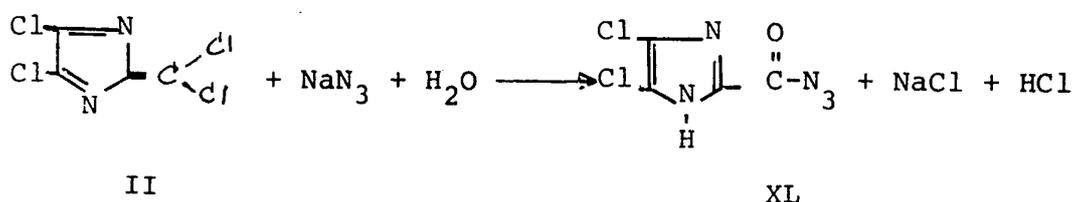
Die Verbindung der Formel I, in der X und Y gemeinsam ein Sauerstoffatom und Z eine Azidgruppe bedeuten, das 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-azid (Formel XL) lässt

sich bevorzugt dadurch herstellen, dass man a) auf das 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-hydrazid (XXXIIIa) salpetrige Säure oder einen ihrer niederen Alkylester einwirken lässt. Mit salpetriger Säure selbst nimmt die Reaktion z.B. folgenden Verlauf:



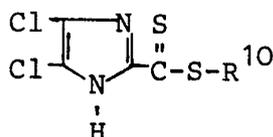
Die Reaktion kann in Wasser oder niederen Alkoholen bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $+50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $0-20^\circ\text{C}$ , durchgeführt werden, oder

b) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol (II) mit wässrigen Lösungen von Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure umsetzt:

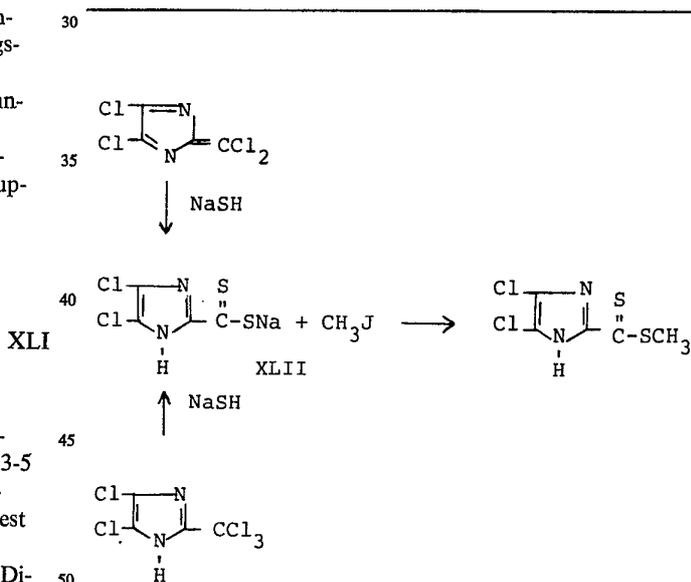


Die Reaktion kann in Wasser allein oder auch in gleichzeitiger Anwesenheit eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran oder Aceton vorgenommen werden. Die Reaktionstemperatur beträgt gewöhnlich  $0-100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0-50^\circ\text{C}$ .

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in denen X und Y gemeinsam ein Schwefelatom und Z eine Gruppe S-R<sup>10</sup> bedeuten (Formel XLI)



wobei R<sup>10</sup> vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest oder einen Alkinylrest mit 3-5 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexylrest oder einen gegebenenfalls durch Chlor oder Methyl substituierten Benzylrest darstellt, kann man die Verbindungen II oder III zunächst mit Salzen des Schwefelwasserstoffs zu einem Salz der 4,5-Dichlorimidazol-2-dithiocarbonsäure (XLII) umsetzen und dieses mit einem Alkylierungsmittel reagieren lassen. Mit Natriumhydrogensulfid und Methyljodid als Reaktionspartner nimmt die Reaktion beispielsweise folgenden Verlauf:



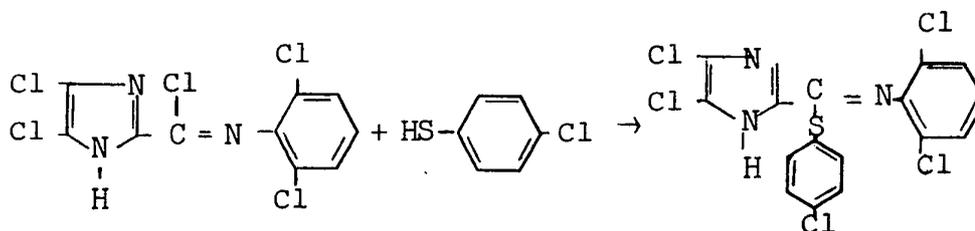
Für die erste Stufe der Reaktion verwendet man vorzugsweise Alkali- oder Erdalkali-hydrogensulfide. Als Lösungsmittel können Wasser oder niedere Alkohole bzw. Gemische aus diesen dienen. Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich  $-20$  bis  $+100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0-70^\circ\text{C}$ . Die Salze entsprechend Formel XLII können durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. In der Regel führt man sie jedoch ohne Reinigung wie oben beschrieben, in zweiter Stufe mit einem Alkylierungsmittel in einen Dithiocarbonsäureester, entsprechend Formel XLI, über.

Als Alkylierungsmittel kann man die üblicherweise bekannten Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylhalogenide, bzw. entsprechende Dialkylsulfate oder Sulfonsäurealkylester verwenden. Im allgemeinen arbeitet man in dem gleichen Reaktionsmedium, in dem die Salz der Formel XLII anfallen, vorzugsweise in niederen Alkoholen oder de-



Verbindungen der Formel I in denen X und Y gemeinsam eine substituierte Iminogruppe bedeuten, können erhalten werden, indem man ein Imidchlorid der Formel XIV mit einer Verbindung der allgemeinen Formel Z-H umsetzt.

Verwendet man z.B. als Imidchlorid der Formel (XIV) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid und als Verbindung der Formel (Z-H) 4-Chlorthiophenol, lässt sich der Reaktionsverlauf wie folgt darstellen:



Die Reaktion kann unter Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Als solche kommen insbesondere Wasser in Frage.

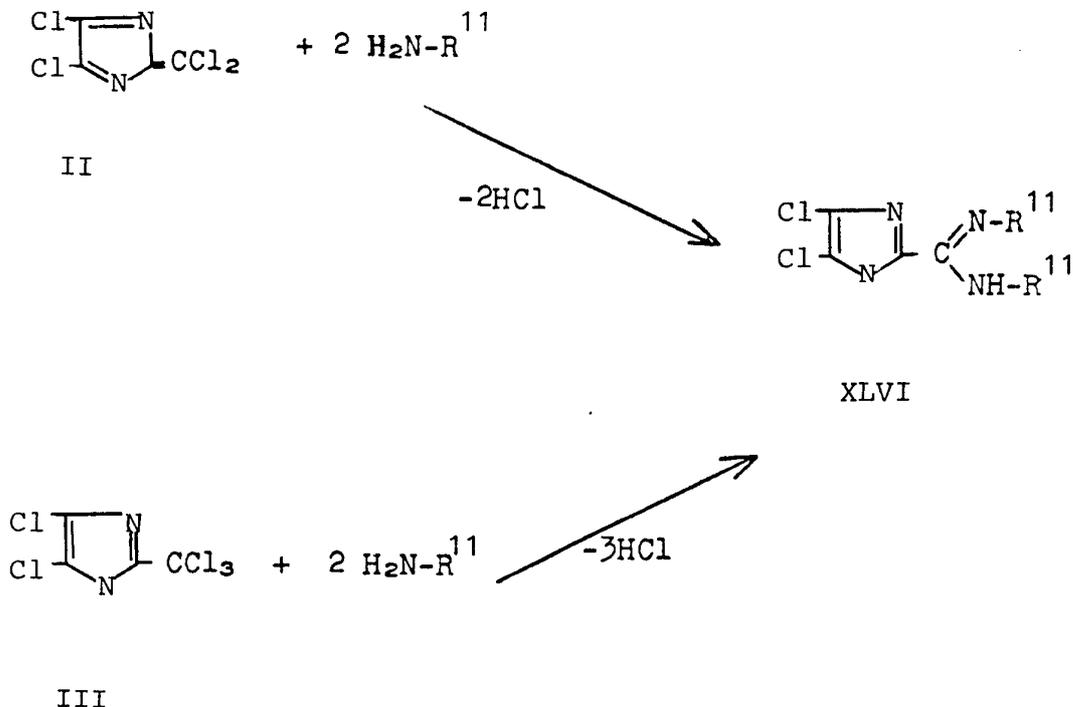
Die Reaktion kann ferner in Anwesenheit geeigneter Säurebinder durchgeführt werden, als solche kommen in Frage z.B. Alkalihydroxide, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variieren. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 10 bis 100°C.

Die Reaktionskomponenten werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen eingesetzt mit Ausnahme der Fälle in denen die Verbindung Z-H aufgrund ihrer basischen Eigenschaften gleichzeitig als Säurebinder dient. In diesen Fällen kann mit einem Überschuss einer Verbindung der Formel Z-H gearbeitet werden.

Im allgemeinen arbeitet man bei Normaldruck.

Verbindungen der Formel I, in der X und Y gemeinsam eine substituierte Iminogruppe und Z eine monosubstituierte Aminogruppe bedeuten (Formel XLVI), können dadurch hergestellt werden, dass man auf die Verbindungen II oder III primäre Amine einwirken lässt:



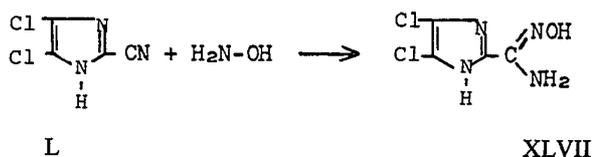
In Formel XLVI hat  $R^{11}$  die bereits vorn definierte Bedeutung, bedeutet jedoch nicht Wasserstoff.

Bei der Reaktion müssen zwei Mol (aus II) bzw. drei Mol (aus III) Chlorwasserstoff gebunden werden. Das kann dadurch geschehen, dass man von dem zur Reaktion eingesetzten Amin anstelle der zwei notwendigen Mole deren vier bzw. fünf anwendet. Als säurebindendes Mittel kann aber auch die entsprechende Menge eines Alkali- oder Erdalkalicarbonats oder eines tert. Amins eingesetzt werden. Die Umsetzungen

werden in der Regel in Lösungsmitteln vorgenommen. Als solche sind geeignet:

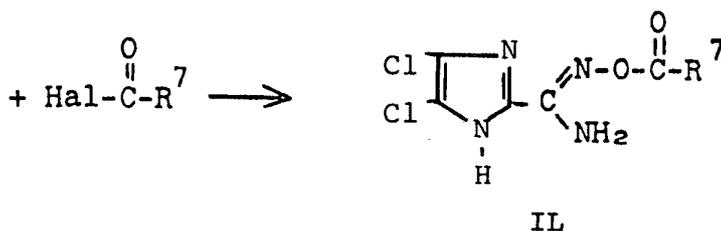
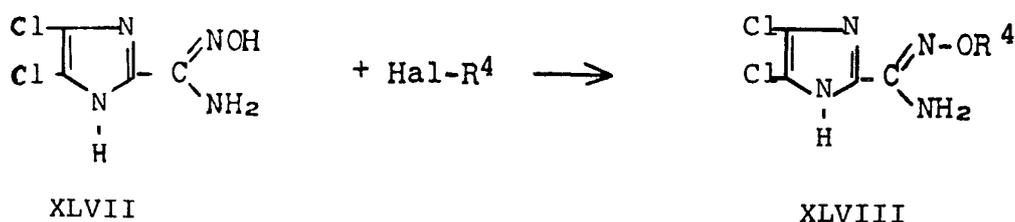
Kohlenwasserstoffe, Alkohole, offenkettige und cyclische Äther sowie auch Wasser. Werden Wasser und Alkohole als Lösungsmittel verwendet, empfiehlt es sich zur Vermeidung von Nebenreaktionen so vorzugehen, dass während der Reaktion das Amin stets im Überschuss vorliegt. Die Reaktionstemperaturen betragen gewöhnlich  $-20$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ .

Die Verbindung der Formel I, in der X und Y gemeinsam die Hydroximino-gruppe und Z die Aminogruppe bedeuten, das 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-amid-oxim (Formel XLVII), kann hergestellt werden indem man an 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-nitril (L) Hydroxylamin addiert:



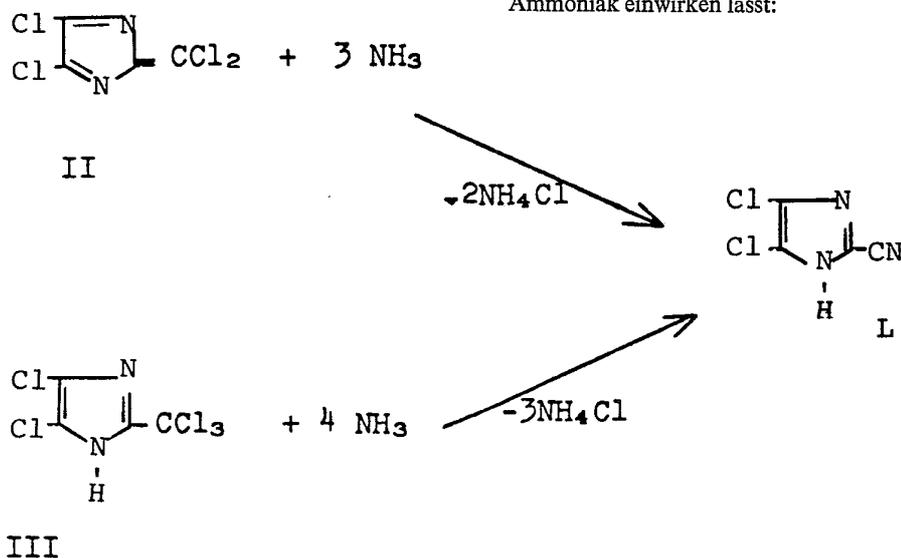
Diese Reaktion wird vorzugsweise in Wasser oder niederen Alkoholen oder in Gemischen aus diesen durchgeführt. Das Hydroxylamin wird gewöhnlich in der mindestens äquimolaren Menge angewandt. Die Reaktionstemperaturen betragen insbesondere  $0-100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $15$  bis  $75^{\circ}\text{C}$ .

Aus XLVII lassen sich auch Derivate an der  $-\text{NOH}$  bzw. an der  $-\text{NH}_2$ -Gruppe des Amidoxim-restes herstellen. So führt z.B. die Alkylierung im alkalischen Medium zu O-Alkyl-amidoximen (XLVIII), die Acylierung z.B. mit Carbonsäurehalogeniden oder Halogenkohlen säurederivaten zu O-Acyl-amidoximen (IL):



wobei in den Formeln XLVIII und IL die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^7$  die bereits vorn angegebene Bedeutung besitzen.

Die Verbindung der Formel I, in der S, Y und Z gemeinsam ein dreifach gebundenes Stickstoffatom bedeuten, das 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-nitril der Formel (L), kann dadurch hergestellt werden, dass man auf die Verbindungen der Formeln II bzw. III mindestens drei bzw. 4 Mol Ammoniak einwirken lässt:



Die Verbindung der Formel L wird bevorzugt in guter Ausbeute ohne wesentliche Nebenreaktionen gewonnen, wenn bei der Reaktion stets Ammoniak im Überschuss vorliegt, d.h. man geht vorzugsweise so vor, dass man die Verbindungen der Formeln II bzw. III in vorgelegtes Ammoniak einbringt.

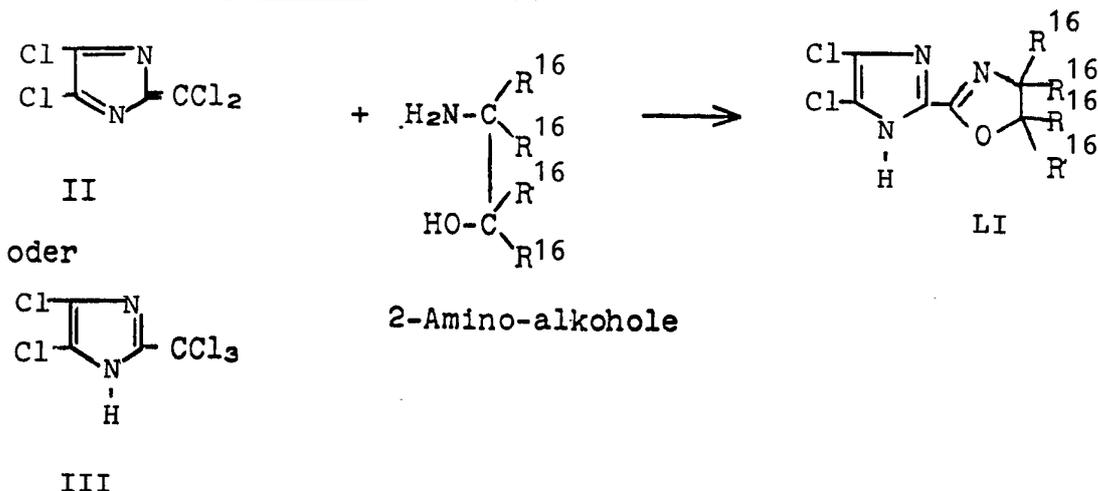
Als Lösungsmittel kann Ammoniak selbst dienen, was bedeutet, dass man bevorzugt in flüssigem Ammoniak arbeitet. Oder man kann Lösungen von Ammoniak in cyclischen Äthern verwenden, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran oder in niederen Alkoholen oder Wasser bzw. in Gemischen aus diesen. Beim Arbeiten in niederen Alkoholen, Wasser oder Gemischen aus diesen werden gewöhnlich Reaktionstemperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0-25^{\circ}\text{C}$  angewandt. Das Nitril der Formel L fällt bei der Herstellung in

Form seines wasserlöslichen Ammoniumsalzes an, aus dem man es durch Zugabe ausreichender Mengen an Mineralsäuren in freier Form gewinnen kann.

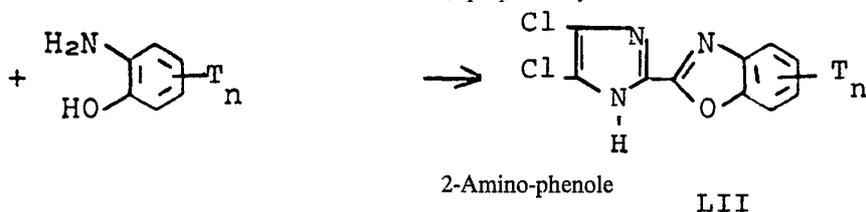
Verbindungen der Formel I, in denen zwei oder drei der 5 Reste X, Y und Z über mindestens je ein Heteroatom, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, zu einem 5gliedrigen Ring miteinander verbunden sind, können hergestellt werden, indem man auf die Verbindungen der Formeln II bzw. III Reaktionspartner einwirken lässt, die in 1,4-Stellung 10 zueinander zwei durch Acylgruppen substituierbare Wasserstoffatome enthalten.

Beispiele für auf diese Weise herstellbare Verbindungen sind:

a) 5-Ringe mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoff-15 atom:

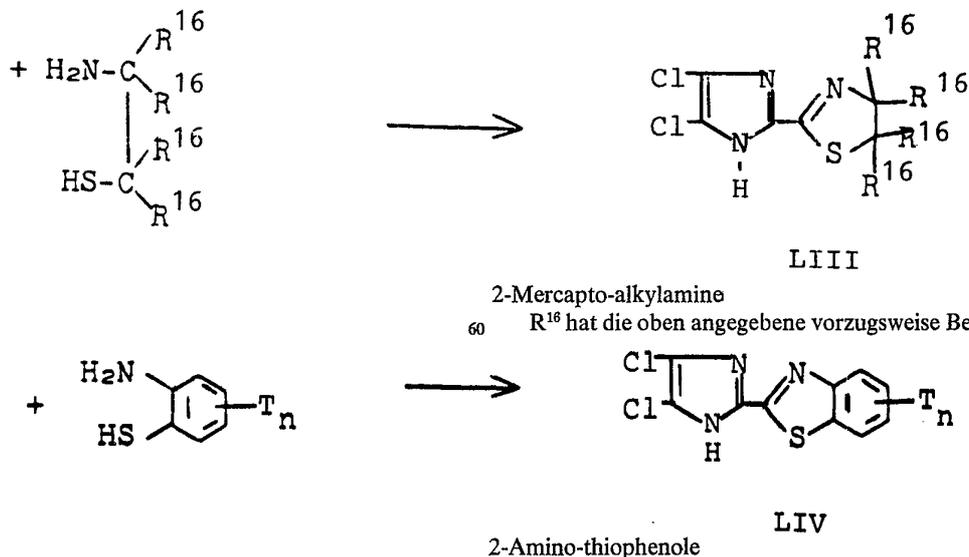


R<sup>16</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) Alkyl und 35 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) Alkoxy.



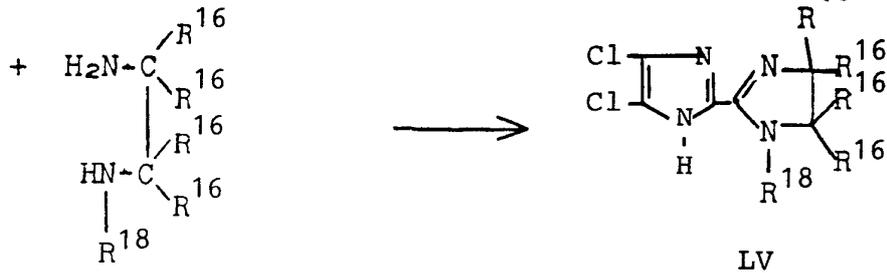
In Formel LII bedeutet T gleiche oder verschiedene Reste 45 Halogen, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), O-Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> und n eine ganze Zahl von 1-4.

b) 5-Ringe mit einem Schwefel- und einem Stickstoff-atom:



T und n haben die oben genannte vorzugsweise Bedeutung.

c) 5-Ringe mit zwei Stickstoffatomen:



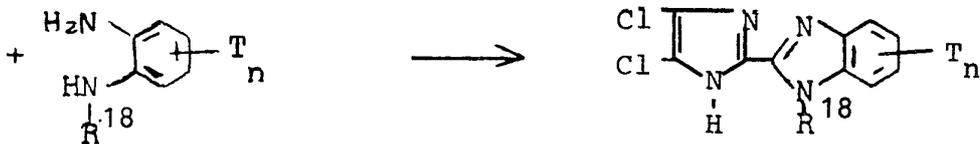
1,2-Diamino-alkane

15

R<sup>16</sup> hat die oben genannte Bedeutung,

R<sup>18</sup> bedeutet Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch Chlor, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) Alkyl oder NO<sub>2</sub>).

20



1,2-Phenylen-diamine

30

T und n haben die oben genannte Bedeutung.

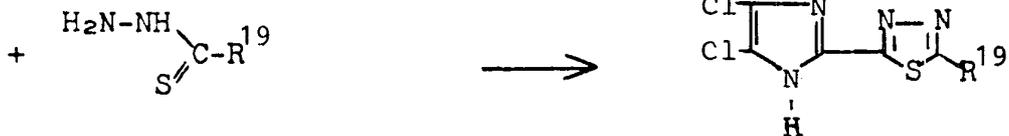
d) 5-Ringe mit einem Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen:



Carbonsäure-hydrazide  
Carbazinsäureester  
Thiocarbazinsäure-S-ester

e) 5-Ringe mit einem Schwefel- und zwei Stickstoffatomen:

45



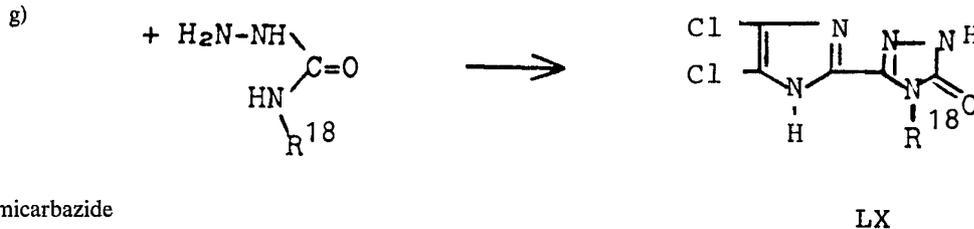
Thiocarbonsäurehydrazide  
Dithiocarbazinsäureester  
Thiosemicarbazide

55

f) 5-Ringe mit drei Stickstoffatomen:



Amidrazone  
O-Alkyl-semicarbazide  
S-Alkyl-thiosemicarbazide  
Aminoguanidine



## Semicarbazide

In den Formeln LVII, LVIII, LIX und LX hat  $\text{R}^{18}$  die oben angegebene Bedeutung.

$\text{R}^{19}$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ), gegebenenfalls substituiert durch ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy, Phenoxy (gegebenenfalls substituiert durch Methyl oder Halogen), ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylmercapto, Phenylmercapto (gegebenenfalls substituiert durch Methyl oder Halogen), Phenyl oder Naphthyl (die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy oder Halogen);

Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ring-Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-Alkyl substituiert;

Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkyl,  $\text{CF}_3$ , ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylmercapto oder  $\text{NO}_2$ ;

einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als Heteroatome, der auch ankondensierte carbocyclische oder weitere heterocyclische Ringe enthalten kann;

Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Phenoxy, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkyl,  $\text{CF}_3$ , ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylmercapto, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylsulfonyl,  $\text{NO}_2$ , CN;

Alkylmercapto, gesättigt oder ungesättigt, mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy, Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch Chlor, Nitro, Methyl oder Methoxy);

Amino, gegebenenfalls substituiert durch ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ) Alkyl, ( $\text{C}_5\text{-C}_6$ ) Cycloalkyl, Benzyl, Phenyl (gegebenenfalls substituiert durch Halogen, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkyl,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy oder ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylmercapto.

10 tiert durch Halogen, ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkyl,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkoxy oder ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) Alkylmercapto.

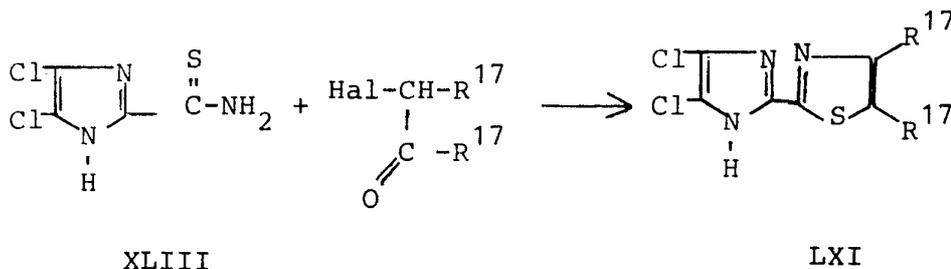
Die Reaktionen entsprechend a) bis g) werden z.B. in der Weise durchgeführt, dass man die Verbindungen II oder III mit mindestens der äquimolaren Menge der angegebenen 15 Reaktionspartner umsetzt. Dabei kann man auf den Zusatz weiterer Stoffe verzichten und z.B. die Reaktionsgemische in Abwesenheit von Lösungsmitteln oder aber in organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen (Toluol, Chlorbenzol), cyclischen Äthern (Dioxan, Tetrahydrofuran), Dimethylsulfoxid und dergleichen bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung aufeinander einwirken lassen. Diese Reaktionen führt man bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und  $250^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen 20 und  $220^\circ\text{C}$ , durch.

25 Man kann jedoch auch unter Zusatz säurebindender Mittel arbeiten, die man in zweifach (bei Einsatz von Verbindung II) bzw. dreifach molarer Menge (bei Einsatz von Verbindung III) anwendet. Als säurebindende Mittel sind geeignet: Alkali- und Erdalkali-oxide, -hydroxide und -carbonate sowie tertiäre Amine, wie Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und dergleichen. Die Arbeitstemperaturen betragen dann  $-20$  bis  $+120^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^\circ\text{C}$ .

In 2-Stellung durch heterocyclische Reste substituierte 4,5-Dichlor-imidazole lassen sich jedoch auch durch weitere 35 Umsetzung von Folgeprodukten von II und III gewinnen.

Als Beispiel sei genannt:

die Umsetzung des 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäureamids (XLIII) mit  $\alpha$ -Halogen-carbonyl-Verbindungen, die zu 2-Thiazolo-4,5-dichlor-imidazolen (LXI) führt:



Die Arbeitsweise ist die gleiche wie für andere Thiazol-derivate bereits in der Literatur beschrieben, indem man z.B. die Reaktionskomponenten in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Dimethylformamid, Acetonitril oder dergleichen, vorzugsweise 55 in äquimolarem Verhältnis zur Umsetzung bringt. Zur Beschleunigung der Reaktion können dabei halogenwasserstoffbindende Basen zugesetzt werden, wie Alkali- und Erdalkali-oxide, -hydroxide und -carbonate oder tertiäre Amine wie Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin. Die Reaktions- 60 temperaturen betragen  $0\text{-}150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $15\text{-}100^\circ\text{C}$ .

In Formel LXI bedeutet  $\text{R}^{17}$  vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ), Cycloalkyl mit 5 oder 6 Ring-Kohlenstoffatomen, Aralkyl und Aryl, die im Arylteil gegebenenfalls 65 substituiert sind durch Halogen, Methyl, OH, O-Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), S-Alkyl ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) oder  $\text{NO}_2$ . Beide Reste  $\text{R}^{17}$  können miteinander auch zu einem 5- oder 6gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring geschlossen sein.

Die neuen Wirkstoffe zeichnen sich durch ein breites herbizides Wirkungsspektrum aus, sie sind den vorbekannten Benzimidazol-2-carbonsäure-derivaten deutlich überlegen und stellen somit eine Bereicherung der Technik dar. Die Wirkstoffe können sowohl im Pre-emergence- als auch im Post-emergence-Verfahren angewandt werden. Sie eignen sich zur Unkrautbekämpfung in Getreide, Baumwolle und Mais als selektive Herbizide und können in höheren Aufwandmengen auch als Total-Herbizide Verwendung finden. Die Einsatzmöglichkeiten zur selektiven Unkrautbekämpfung und als Total-Herbizide sind wesentlich von der Aufwandmenge abhängig.

Die genannten Wirkstoffe weisen ebenfalls eine starke fungitoxische und bakteriotoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen und Bakterien geeignet. Fungitoxische Mittel im Pflanzenschutz können zur Bekämpfung von Plasmodiophodomycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromyces eingesetzt werden.

Die neuen Wirkstoffe haben ein breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen, sowie gegen samenübertragbare Krankheitserreger.

Die neuen Wirkstoffe weisen eine besonders gute Wirksamkeit gegen parasitäre Pilze auf, die oberirdische Pflanzenteile befallen, wie Rostkrankheiten an Getreide, verursacht durch Puccinia-Arten, Bohnenrost (*Uromyces phaseolae*), ferner gegen Echten Mehltau, verursacht durch Erysiphe-Arten, Apfelmehltau (*Podosphaera leucotricha*), bei Reis gegen *Pyricularia oryzae* und *Pellicularia sasakii*. An oberirdischen Pflanzenteilen wirken die Verbindungen auch gegen *Botrytis*-Arten, *Septoria*-Arten, *Helminthosporium*-Arten und *Cercospora*-Arten. Wirksam und von besonderer praktischer Bedeutung sind die genannten Wirkstoffe, wenn sie als Saatgutbeizmittel oder Bodenbehandlungsmittel gegen phytopathogene Pilze eingesetzt werden, die dem Saatgut anhaften und im Boden vorkommen, und an Kulturpflanzen Keimlingskrankheiten, Wurzelfäulen, Tracheomykosen und Samenkrankheiten verursachen, wie *Fusarium*-Arten, *Thizoctonia*-Arten, *Verticillium albo-atrum*, *Phialophora cinereascens*.

Die neuen Stoffe sind in den für die Bekämpfung von pilzlichen und bakteriellen Krankheitserregern notwendigen Aufwandmengen gut pflanzenverträglich.

Die neuen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolians, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die neuen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

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

*Dicotyle Unkräuter* der Gattungen: Senf (*Sinapis*), Kresse (*Lepidium*), Labkraut (*Galium*), Sternmiere (*Stellaria*), Kamille (*Matricaria*), Hundskamille (*Anthemis*), Knopfkraut (*Galinsoga*). Gänsefuß (*Chanopodium*), Brennessel (*Urtica*), Kreuzkraut (*Senecio*), Fuchsschwanz (*Amaranthus*), Portulak (*Portulaca*), Spitzklette (*Xanthium*), Winde (*Convolvulus*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Knöterich (*Polygonum*), Sesbanie (*Sesbania*), Ambrosie (*Ambrosia*), Kratzdistel (*Cirsium*), Distel (*Carduus*), Gänsedistel (*Sonchus*), Nachtschatten (*Solanum*), Sumpfkresse (*Rorippa*), Rotala, Büchsenkraut

(*Lindernia*), Taubnessel (*Lamium*), Ehrenpreis (*Veronica*), Schönmalve (*Abutilon*), Emex, Stechapfel (*Datura*), Veilchen (*Viola*), Hanfnessel, Hohlzahn (*Galeopsis*), Mohn (*Papaver*), Flockenblume (*Centaurea*).

5 *Dicotyle Kulturen* der Gattungen: Baumwolle (*Gossypium*), Sojabohne (*Glycine*), Rübe (*Beta*), Möhre (*Daucus*), Gartenbohne (*Phaseolus*), Erbse (*Pisum*), Kartoffel (*Solanum*), Lein (*Linum*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Bohne (*Vicia*), Tabak (*Nicotiana*), Tomate (*Lycopersicon*), Erdnuss (*Arachis*),  
10 Kohl (*Brassica*), Lattich (*Lactuca*), Gurke (*Cucumis*), Kürbis (*Cucurbita*).

*Monokotyle Unkräuter* der Gattungen: Hühnerhirse (*Echinochloa*), Borstenhirse (*Setaria*), Hirse (*Panicum*), Fingerhirse (*Digitaria*), Lieschgras (*Phleum*), Rispengras (*Poa*),  
15 Schwingel (*Festuca*), Eleusine, Brachiaria, Lolch (*Lolium*), Trespe (*Bromus*), Hafer (*Avena*), Zypergras (*Cyperus*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Quecke (*Agropyron*), Hundszahngras (*Cynodon*), Monocharia, Fimbristylis, Pfeilkraut (*Sagittaria*), Sumpfried (*Eleocharis*), Simse (*Scirpus*), Paspalum,  
20 *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, Straussgras (*Agrostis*), Fuchsschwanzgras (*Alopecurus*), Windhalm (*Apera*).

*Monokotyle Kulturen* der Gattungen: Reis (*Oryza*), Mais (*Zea*), Weizen (*Triticum*), Gerste (*Hordeum*), Hafer (*Avena*),  
25 Zuckerrohr (*Saccharum*), Ananas (*Ananas*), Spargel (*Asparagus*), Lauch (*Allium*).

Die Verwendung der neuen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

30 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Zier-  
35 gehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi- Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die neuen Wirkstoffe können als solche oder in ihren  
40 Formulierungen zur Verstärkung und Ergänzung ihres Wirkungsspektrums je nach beabsichtigter Verwendung mit anderen herbiziden Wirkstoffen kombiniert werden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist. Dafür eignen sich auch insbesondere die nachfolgend genannten  
45 Wirkstoffe sowie andere Vertreter der durch diese Wirkstoffe charakterisierten Wirkstoffgruppen.

2,3,6-Trichlorbenzoesäure sowie deren Salze, 2,3,5,6-Tetrachlorbenzoesäure sowie deren Salze, 3-Nitro-2,5-dichlorbenzoesäure sowie deren Salze, 3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure sowie deren Salze, 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure sowie deren Salze, 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoesäure sowie deren Salze, 2,6-Dichlor-thiobenzamid, 2,6-Dichlorbenzotrinitril, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure sowie deren Salze und Ester, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure sowie deren Salze  
55 und Ester, (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure sowie deren Salze und Ester, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, 2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure und 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure sowie deren Salze und Ester, 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure sowie deren Salze und  
60 Ester, 4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-buttersäure sowie deren Salze und Ester, 2,3,6-Trichlorphenyl-essigsäure sowie deren Salze, 4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure.

Trichloressigsäure sowie deren Salze, 2,2-Dichlorpropionsäure sowie deren Salze, 2-Chlor-N,N-diallylessigsäureamid, Dinitrokresol, Dinitro-sec.-butylphenol sowie dessen  
65 Salze.

3-Phenyl-1,1-dimethyl-harnstoff, 3-(4'-Chlorphenyl)-1,1-dimethyl-harnstoff, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1-dime-

thyl-harnstoff, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1-n-butyl-1-methyl-harnstoff, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1,3-trimethyl-harnstoff, 3-(4'-Chlorphenyl)-1-methoxy-1-methyl-harnstoff, 3-(3'-Trifluormethyl-phenyl)-1,1-dimethyl-harnstoff, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methyl-harnstoff, 3-(4'-Bromphenyl)-1-methoxy-1-methyl-harnstoff, 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-3-methoxy-1,1-dimethyl-harnstoff, 3-(4'-Chlorphenoxyphenyl)-1,1-dimethyl-harnstoff, N'-Cyclooctyl-N,N-dimethyl-harnstoff, 3-(Benzotriazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff, 3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff.

N,N-Di-(n-propyl)-S-n-propyl-thiocarbaminsäureester, N-Äthyl-N-(n-butyl)-S-n-propyl-thiocarbaminsäureester, N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiocarbaminsäureester, N-Phenyl-O-isopropyl-carbaminsäureester, N-(m-Chlorphenyl)-O-isopropyl-carbaminsäureester, N-(3',4'-Dichlorphenyl)-O-methyl-carbaminsäureester, N-(m-Chlorphenyl)-O-(4-chlorbutin-(2)-yl)-carbaminsäureester, N-(3'-Methylphenyl)-O-(3-methoxycarbonylaminophenyl)-carbaminsäureester, N,N-Diisopropyl-thiocarbaminsäure-2,3,3-trichlorallylester.

3-Cyclohexyl-5,6-trimethylen-uracil, 5-Brom-3-sec.-butyl-6-methyl-uracil, 3,6-Dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridazin, 4-Amino-5-chlor-1-phenyl-pyridazon-(6).

2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin, 2-Chlor-4,6-bis-(methoxypropylamino)-s-triazin, 2-Methoxy-4,6-bis-(isopropylamino)-s-triazin, 2-Diäthylamino-4-isopropylacetamido-6-methoxy-s-triazin, 2-Isopropylamino-4-methoxypropylamino-6-methylthio-s-triazin, 2-Methylthio-4,6-bis-(iso-propylamino)-s-triazin, 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin, 2-Methylthio-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin, 2-Methoxy-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin, 2-Methylthio-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin, 2-Methoxy-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin, 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)-s-triazin.

N,N-Diäthyl-2,4-dinitro-6-trifluormethyl-1,3-phenylen-diamin, N,N-Di-n-propyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-anilin, 4'-Nitro-2,4-dichlor-diphenyläther, 3,4-Dichlorphenyl-propionamid, 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid.

Die Wirkstoffe eignen sich ferner zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spec.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spec.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spec.*, *Linognathus spec.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spec.*, *Damalinea spec.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spec.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spec.*

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spec.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*, *Euscelis bilobatus*, *Neprotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spec.* *Psylla spec.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysochorrea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earias insulana*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Lepitotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spec.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spec.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spec.*, *Trogoderma spec.*, *Anthrenus spec.*, *Attagenus spec.*, *Lyctus spec.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spec.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium spec.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spec.*, *Conoderus spec.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spec.*, *Hoplocampa spec.*, *Lasius spec.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spec.*

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*, *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spec.*, *Fannia spec.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spec.*, *Chrysomya spec.*, *Cuterebra spec.*, *Gastrophilus spec.*, *Hypoboscia spec.*, *Stomoxys spec.*, *Oestrus spec.*, *Hypoderma spec.*, *Tabanus spec.*, *Tannia spec.*, *Bobio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spec.*

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas spec.*, *Ornithodoros spec.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus spec.*, *Rhipicephalus spec.*, *Amblyomma spec.*, *Hyalomma spec.*, *Ixodes spec.*, *Psoroptes spec.*, *Chorioptes spec.*, *Carcoptes spec.*, *Tarsonemus spec.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spec.*, *Tetranychus spec.*

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus spec.*, *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera spec.*, *Meloidogyne spec.*, *Aphelenchoides spec.*, *Longidorus spec.*, *Xiphinema spec.*, *Trichodorus spec.*

Die neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden

gewöhnlich in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel; nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweisshydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die neuen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden und Akariziden.

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

Die herbizide Anwendung ist sowohl nach dem post-emergence-Verfahren als auch nach dem pre-emergence-Verfahren möglich; sie wird bei Anwendung der Wirkstoffe als Totalherbizide vorzugsweise nach dem Auflaufen der Pflanzen vorgenommen, bei der Anwendung zur selektiven Unkrautbekämpfung dagegen vor dem Auflaufen.

Die eingesetzte Wirkstoffmenge kann in grösseren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen ab von der Art des gewünschten Effektes. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,1 und 25 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,25 und 10 kg/ha.

Die Anwendung der neuen Wirkstoffe kann in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen erfolgen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem grösseren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,00001 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,0001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Zur Bodenbehandlung sind in der Regel Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g je cbm Boden, vorzugsweise von 10 bis 200 g, erforderlich.

Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit der neuen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

#### Beispiel A

##### Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglycoläther

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

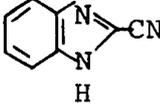
Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, dass die in der Tabelle angegebenen Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 2000 l Wasser/ha die in der Tabelle angegebenen Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- 0 = keine Wirkung
- 1 = einzelne leichte Verbrennungsflecken
- 2 = deutliche Blattschäden
- 3 = einzelne Blätter und Stengelteile zum Teil abgestorben
- 4 = Pflanzen teilweise vernichtet
- 5 = Pflanzen total abgestorben

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE A

*Post-emergence-Test*

Beispiel Nr.	Wirkstoffaufwand kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matricaria	Daucus	Sinapis	Hafer	Baumwolle	Weizen
	1	3	2	1	4	2	1	0	3	3	2	3
	0,5	1	0	1	2	1	1	0	3	2	0	1
13	1	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2	3
	0,5	5	5	5	4-5	4	5	5	5	2	2	2
14	1	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	2
10	1	5	5	5	5	4-5	5	5	5	2	1	3
	0,5	5	4	5	5	3	3	5	5	2	0	2
28	1	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	2
	0,5	5	4-5	5	5	4	5	5	4-5	3	1	2
54	1	5	5	5	5	5	—	5	5	4	3	4
	0,5	4	5	5	3	4	—	5	5	4	1	3
51	1	5	5	5	5	5	—	5	5	4	2	3
	0,5	5	5	5	3	3	—	5	5	4	1	3
62	1	4-5	5	5	4	—	5	5	5	1	4	2
	0,5	3	5	5	3	—	5	5	5	0	1	1
65	1	3	5	5	2	—	5	5	5	4	4	2
	0,5	2	4-5	5	1	—	5	5	3	1	2	1
71	1	4-5	5	5	5	—	5	5	5	2	3	3
	0,5	2	5	5	5	—	4	2	4	0	3	2
70	1	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	4
128	1	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5
	0,5	3	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4
3	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
90	1	5	5	5	5	4	5	5	5	4	3	5
	0,5	4	5	5	5	3	5	5	5	3	1	5
89	1	3	5	5	2	3	5	5	5	2	1	3
	0,5	1	5	4	2	3	5	5	5	1	0	3
41	1	4	5	5	5	5	5	5	5	4-5	4	5
	0,5	4	5	5	5	5	5	5	5	4	1	5
142	1	3	4-5	5	3	5	3	5	5	3	2	4
	0,5	0	3	3	1	4	1	4	5	2	1	2
237	1	4	4-5	5	4	5	3	5	5	3	1	3
	0,5	1	4	3	2	3	2	3	5	3	0	2
238	1	3	5	5	5	5	5	5	5	3	4-5	3
	0,5	2	5	5	5	5	5	5	5	2	2	2
239	1	4	5	5	5	5	5	5	5	2	3	4
	0,5	3	5	5	4	5	5	5	5	2	2	3
244	1	2	5	5	5	3	5	—	4	3	1	3
	0,5	0	5	4	5	3	5	—	4	3	1	2

*Beispiel B*  
Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglycoläther

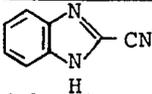
Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmässigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur

die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- <sup>5</sup> 0 = keine Wirkung  
1 = leichte Schäden oder Wachstumsverzögerung  
2 = deutliche Schäden oder Wachstumshemmung  
3 = schwere Schäden und nur mangelnde Entwicklung oder nur 50% aufgelaufen  
<sup>10</sup> 4 = Pflanzen nach der Keimung teilweise vernichtet oder nur 25% aufgelaufen  
5 = Pflanzen vollständig abgestorben oder nicht aufgelaufen  
<sup>15</sup> Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE B  
Pre-emergence-Test

Beispiel Nr.	Wirkstoffaufwand kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Galinsoga	Stellaria	Loilium	Matricaria	Sinapis	Mais	Hafer	Baumwolle
 (bekannt)	5	3	0	–	1	0	4	0	0	0	0
	2,5	2	0	–	0	0	4	0	0	0	0
70	5	5	5	5	5	5	5	5	1	2	2
	2,5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	0	1	1
3	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	4	4
	2,5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	4	3
90	5	5	5	–	5	5	5	5	3	4-5	3
	2,5	5	5	–	5	5	5	5	3	4-5	2
89	5	5	5	–	5	5	5	5	3	4	1
	2,5	5	5	–	5	5	5	5	2-3	3	0
41	5	5	5	–	5	5	4	5	4	4	2
	2,5	5	5	–	5	5	4	5	3	4	2
142	5	4	5	5	5	4	5	5	3	4	3
	2,5	4	5	5	5	4	5	5	2	4	2
237	5	5	5	5	5	4	5	4	3	4	2
	2,5	5	5	5	5	4	5	4	4	4	3
238	5	3	5	5	4	3	5	5	2	3	2
	2,5	3	5	5	4	3	5	4	2	3	2
239	5	3	5	5	5	3	5	5	3	3	2
	2,5	2	5	5	5	3	5	5	3	3	2
144	5	4-5	5	5	5	4	5	5	2	5	4
	2,5	4	5	5	5	4	5	5	1	4	3
145	5	5	5	5	5	4	5	5	3	5	4
	2,5	5	5	5	5	4	5	5	2	4	4
147	5	5	5	5	5	4	5	5	3	5	4
	2,5	5	5	5	5	4	5	5	0	4	3
148	5	4	5	5	5	4	5	5	3	5	4
	2,5	4	5	5	5	3	4	5	2	4	2
149	5	5	5	5	5	4	5	5	3	5	4
	2,5	5	5	5	5	3	4	5	1	5	3
150	5	5	5	5	5	4	5	5	2	5	4
	2,5	4	5	4	5	2	5	5	1	4	3

## Beispiel C

Sprossbehandlungs-Test / Getreiderost/protektiv  
(blattzerstörende Mykose)

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gew.-Teile Wirkstoff in 25 Gew.-Teilen Dimethylformamid und 0,06 Gew.-Teilen Emulgator W auf und gibt 975 Gew.-Teile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit inokuliert man einblättrige Weizenjungpflanzen der Sorte Michigan Amber mit einer Uredosporensuspension von *Puccinia recondita* in 0,1%igem Wasseragar. Nach Antrocknen der Sporensuspension besprüht man die Weizenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht und stellt sie zur Inkubation für 24 Stunden bei etwa 20°C und einer 100%igen Luftfeuchtigkeit in ein Gewächshaus.

Nach 10 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 20°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80-90% wertet man den Besatz der Pflanzen mit Rostpusteln aus. Der Befall auf den inokulierten Blättern wird in Wertzahlen von 1-9 ausgewertet. 1 bedeutet 100%ige Wirkung, 3 = sehr gute Wirkung, 5 = mässige Wirkung und 9 = keine Wirkung.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen hervor aus der nachfolgenden Tabelle:

TABELLE C

## Sprossbehandlungstest / Getreiderost/protektiv

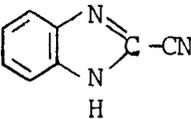
Wirkstoffe Beispiel- Nr.	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
	0,025	9
21	0,025	1
23	0,025	1
32	0,025	2
35	0,025	3
39	0,025	1
5	0,025	2
28	0,025	3
29	0,025	1
6	0,025	1
44	0,025	3
65	0,025	3
71	0,025	1
67	0,025	3
69	0,025	3
70	0,025	3
47	0,025	3
121	0,025	3

TABELLE C (Fortsetzung)

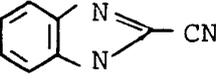
Wirkstoffe Beispiel- Nr.	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
53	0,025	3
56	0,025	2
74	0,025	3
128	0,025	3
139	0,025	1
138	0,025	1
129	0,025	3
132	0,025	1

## Beispiel D

## Myzelwachstums-Test

25	Verwendeter Nährboden:
20	Gewichtsteile Agar-Agar
200	Gewichtsteile Kartoffeldekot
5	Gewichtsteile Malz
30	15 Gewichtsteile Dextrose
5	Gewichtsteile Pepton
2	Gewichtsteile Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
0,3	Gewichtsteile Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
35	Verhältnis von Lösungsmittelgemisch zum Nährboden:
2	Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch
100	Gewichtsteile Agarnährboden
	Zusammensetzung Lösungsmittelgemisch
0,19	Gewichtsteile DMF oder Aceton
40	0,01 Gewichtsteile Emulgator Alkylarylpolyglykoläther
1,80	Gewichtsteile Wasser
	2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch
45	Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration im Nährboden nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittelgemisches. Das Konzentrat wird im genannten Mengenverhältnis mit dem flüssigen, auf 42°C abgekühlten Nährboden gründlich vermischt und in 50 Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm gegossen. Ferner werden Kontrollplatten ohne Präparatbeimischung aufgestellt. Ist der Nährboden erkaltet und fest, werden die Platten mit den in der Tabelle angegebenen Pilzarten beimpft und bei etwa 21°C inkubiert.
55	Die Auswertung erfolgt je nach der Wachstumsgeschwindigkeit der Pilze nach 4-10 Tagen. Bei der Auswertung wird das radiale Myzelwachstum auf den behandelten Nährböden mit dem Wachstum auf dem Kontrollnährboden verglichen. Die Bonitierung des Pilzwachstums geschieht mit folgenden
60	Kennzahlen:
	1 kein Pilzwachstum
	bis 3 sehr starke Hemmung des Wachstums
	bis 5 mittelstarke Hemmung des Wachstums
	bis 7 schwache Hemmung des Wachstums
65	9 Wachstum gleich der unbehandelten Kontrolle
	Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE D  
Myzelwachstums-Test

Wirkstoffe Beispiel- Nr.	Pilze und 1 Bakterium																	
	Wirkstoffkonzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeaeum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinereascens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Venturia inaequalis	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
 (bekannt)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	-	-	9	
22	10	5	1	5	-	1	1	-	-	5	1	-	1	-	1	-	1	-
23		-	1	1	1	1	1	-	-	5	1	-	1	1	1	-	1	-
28		1	2	1	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1
39		-	-	-	-	1	1	-	-	5	1	-	1	5	1	-	1	-
56		-	1	-	-	1	3	5	5	-	5	-	1	5	3	-	-	-
61		5	3	5	-	5	3	5	3	5	3	-	1	-	3	-	-	-
69		-	5	-	-	-	5	5	-	5	1	-	1	5	3	-	5	-
84		-	1	-	5	5	5	-	5	5	1	-	1	-	-	-	-	-
132		-	-	-	-	-	-	5	5	-	1	-	1	-	1	-	1	-
40		-	-	-	-	1	2	5	-	-	1	-	1	-	1	-	1	-
73		-	3	-	5	5	5	5	-	5	1	-	1	-	5	-	-	-
48		3	1	3	3	-	3	3	5	1	1	5	1	-	5	-	1	1
47		3	1	3	1	5	3	3	-	1	1	5	1	-	3	-	1	1
92		5	3	5	1	5	3	3	-	1	1	5	1	3	5	-	3	-
97		3	2	3	1	1	5	2	5	1	1	5	1	1	5	-	1	1
95		3	3	3	5	3	-	3	-	5	1	-	1	-	5	-	1	5
119		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	-	1	-	-	1

Beispiel E

Phaedon-Larven-Test

50

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (Brassica oleracea) tropfnass und besetzt sie mit Meerrettichblattkäfer-Larven (Phaedon Cochleariae).

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Zeiten der Auswertung und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE E

(pflanzenschädigende Insekten)  
Phaedon-Larven-Test

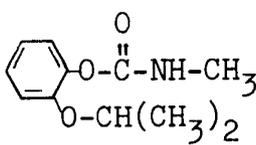
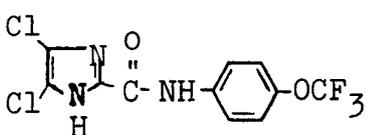
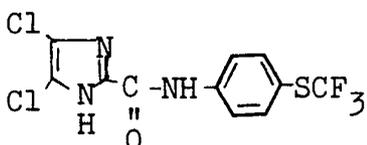
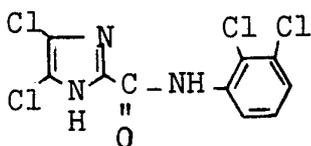
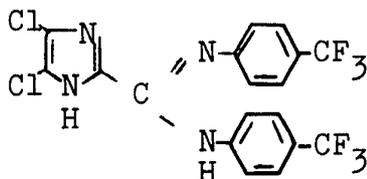
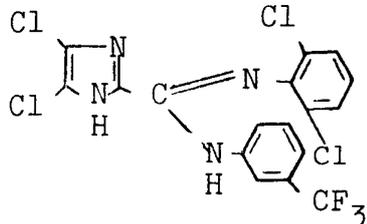
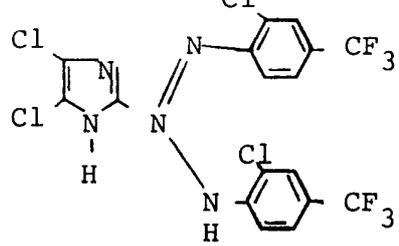
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1 0,01	100 0
(bekannt)		
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

TABELLE E (Fortsetzung)

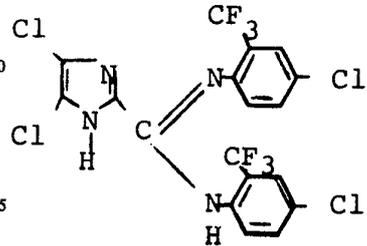
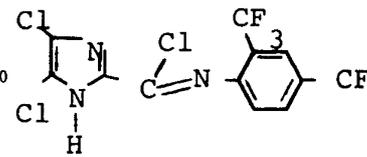
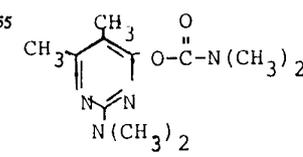
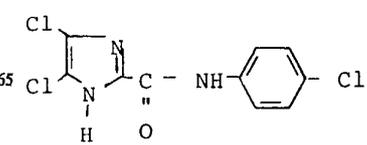
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
25 <i>Beispiel F</i> Plutella-Test		
Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid		
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther		
30 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.		
35 Mit der Wirkstoffzubereitung besprüht man Kohlblätter (Brassica oleracea) taufeucht und besetzt sie mit Raupen der Kohlschale (Plutella maculipennis).		
40 Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden, 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.		
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:		
45 TABELLE F (pflanzenschädigende Insekten) Plutella-Test		
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1	0
(bekannt)		
	0,1	100

TABELLE F (Fortsetzung)

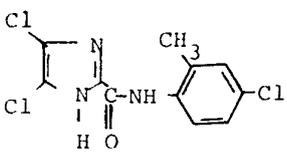
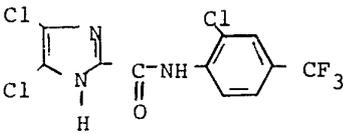
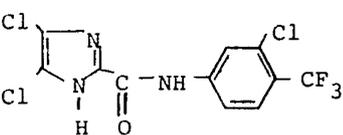
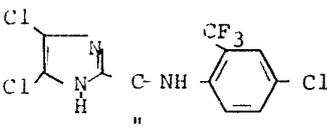
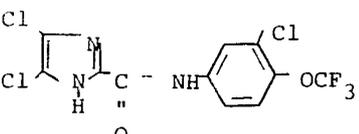
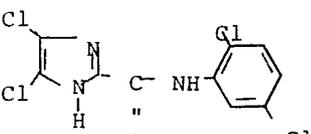
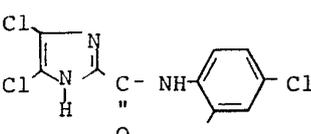
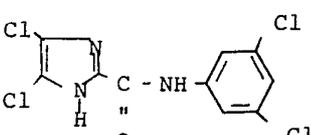
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

TABELLE F (Fortsetzung)

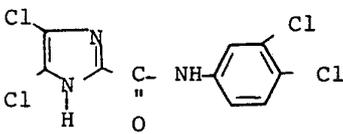
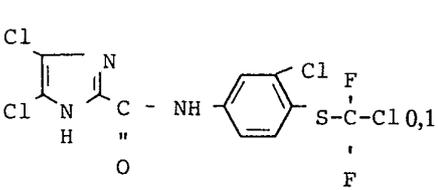
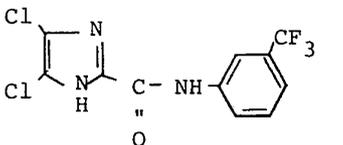
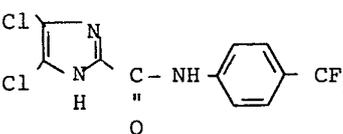
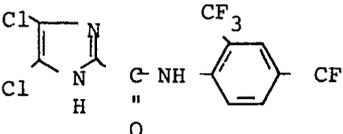
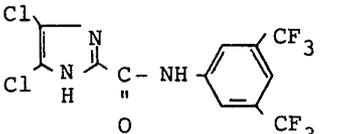
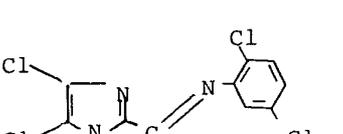
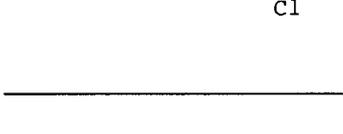
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

TABELLE F (Fortsetzung)

TABELLE F (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 d
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100
	0,1	100		0,1	100

## Beispiel G

## Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylaryl-polyglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung werden Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, tropfnass besprüht.

Nach den angegebenen Zeiten wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE G

(pflanzenschädigende Milben)  
Tetranychus-Test

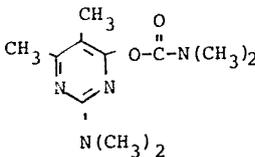
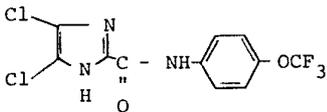
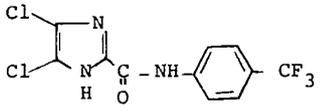
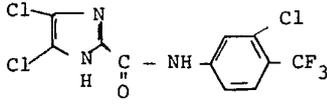
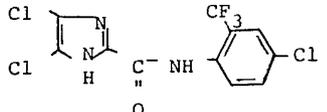
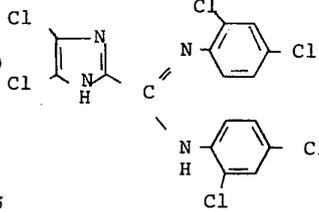
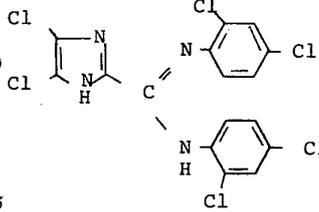
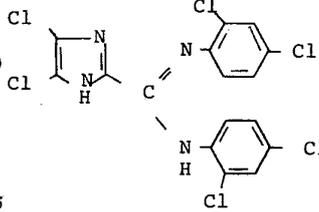
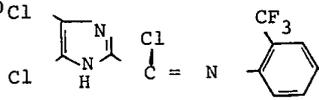
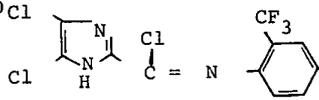
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 d
	0,1	0
(bekannt)		
	0,1	100
		99
	0,1	90
	0,1	98

TABELLE G (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 2 d
5 	0,1	90
10 		
15 		
20 	0,1	99
25 		

## Beispiel H

## Phytophthora-Test (Tomaten) / Protektiv

30 Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykoläther  
Wasser: 95 Gewichtsteile

35 Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

40 Mit der Spritzflüssigkeit besprüht man junge Tomatenpflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% im Gewächshaus. Anschliessend werden die Tomatenpflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feuchtkammer mit einer 100%igen Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 18 bis 20°C gebracht.

45 Nach 5 Tagen wird der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt. Die erhaltenen Boniturwerte werden auf Prozent Befall umgerechnet. 0% bedeutet keinen Befall, 100% bedeutet, dass die Pflanzen vollständig befallen sind.

Wirkstoff, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

55

60

65



TABELLE I

Myzelwachstums-Test

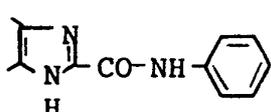
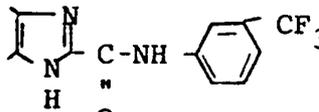
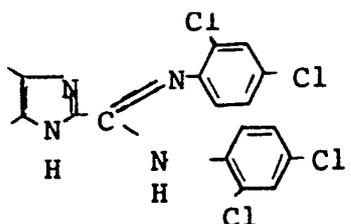
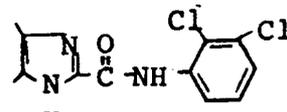
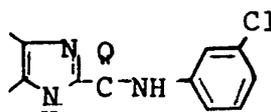
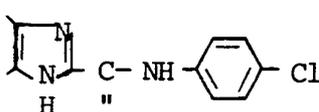
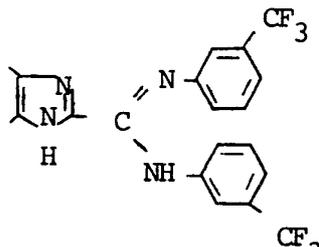
Wirkstoffe	Pilze und 1 Bakterium														
	Wirkstoffkonzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	10	-	-	-	-	5	5	5	-	-	1	1	-	1	-
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	-	-	-	-	-	3	5	5	-	1	1	-	1	-	
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	1	1	5	1	1	1	2	-	5	1	1	2	1	-	
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	1	1	5	1	1	1	1	-	5	1	1	3	1	5	
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	-	-	-	-	5	5	-	-	5	1	1	5	1	-	
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	1	1	5	5	5	5	5	5	-	1	1	1	-	-	
$\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ 	-	1	5	-	3	3	5	5	5	3	5	5	-	5	

TABELLE I (Fortsetzung)

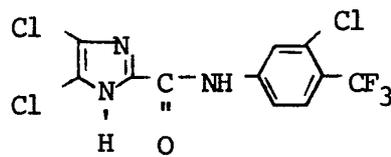
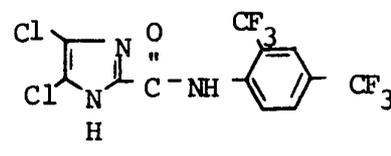
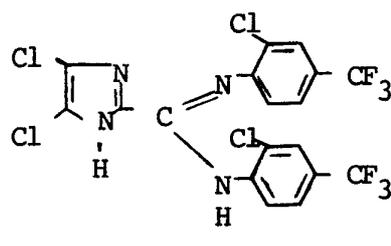
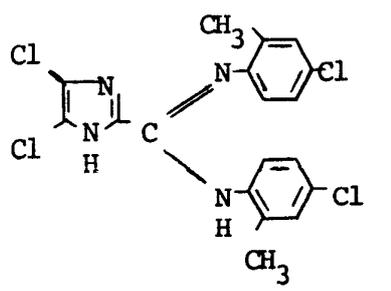
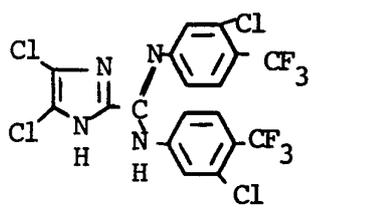
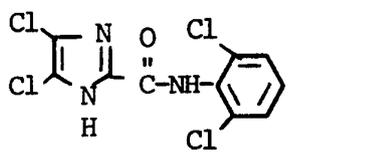
Wirkstoffe	Pilze und 1 Bakterium														
	Wirkstoffkonzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeae	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
	10	1	1	5	3	5	5	5	5	-	5	1	-	-	-
	-	-	-	-	5	-	3	-	5	-	3	1	5	5	-
	-	-	5	-	3	3	-	-	5	1	5	-	1	-	-
	-	1	5	-	1	3	5	5	-	1	1	-	-	-	-
	-	5	-	-	5	5	-	5	-	-	1	1	-	5	5
	-	3	-	-	5	5	5	3	-	5	3	5	3	-	-

TABELLE I (Fortsetzung)

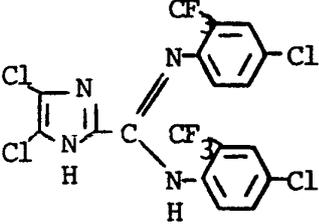
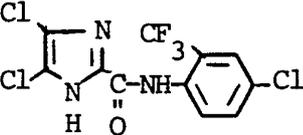
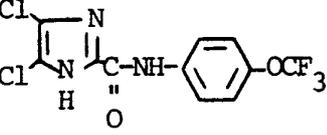
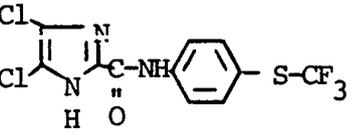
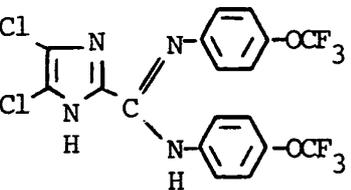
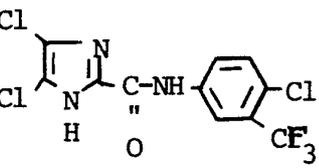
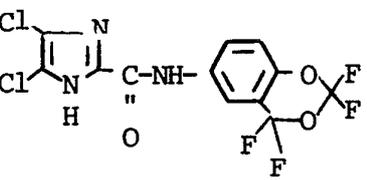
Wirkstoffe	Pilze und 1 Bakterium														
	Wirkstoffkonzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeaeum	Rhizoctonia solani	Pythium ulimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium alboatrum	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Phytophthora cactorum	Pellicularia saskii	Xanthomonas oryzae
	10	3	1	3	1	1	5	1	2	3	1	1	-	-	-
	-	1	-	2	3	2	5	5	-	1	2	5	1	-	
	5	1	3	1	2	1	3	5	-	1	1	5	1	-	
	-	-	-	5	5	5	5	5	5	1	3	-	-	-	
	5	5	5	5	5	5	5	5	-	1	1	-	-	-	
	5	1	5	1	2	3	5	3	-	1	5	3	5	-	
	-	1	-	1	1	3	5	5	-	1	1	5	5	-	

TABELLE I (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Pilze und 1 Bakterium														
	Wirkstoffkonzentration ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Helminthosporium gramineum	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae
	10	-	-	5	1	1	5	-	-	5	1	1	-	2	-
	5	1	3	1	1	3	3	5	5	1	3	1	5	-	

## Beispiel J

Sprossbehandlungs-Test / Getreide/protektiv  
(blattzerstörende Mykose)

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,66 Gewichtsteile Emulgator Alkylarylpolglykoläther auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit inokuliert man einblättrige Weizenjungpflanzen der Sorte Michigan Amber mit einer Uredosporensuspension von *Puccinia recondita* in 0,1% igem Wasseragar. Nach Antrocknen der Sporensuspension besprüht man die Weizenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht und stellt sie zur Inkubation für 24 Stunden bei etwa 20°C und einer 100% igen Luftfeuchtigkeit in ein Gewächshaus.

Nach 10 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 20°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80-90% wertet man den Besatz der Pflanzen mit Rostpusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0% keinen Befall und 100% den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Rostbefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen hervor aus der nachfolgenden Tabelle:

## TABELLE J

Sprossbehandlungs-Test / Getreiderost/protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
40 50 Cl 	0,025	25
55 Cl 	0,025	0
60 65 Cl 	0,025	25

TABELLE J (Fortsetzung)

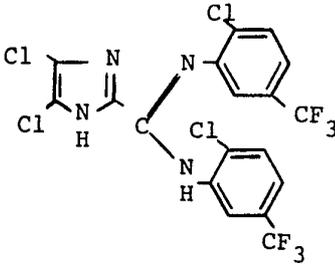
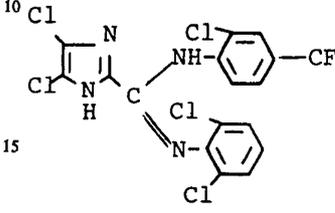
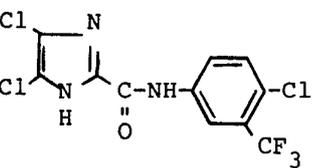
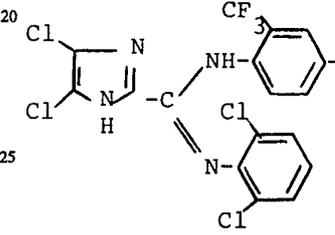
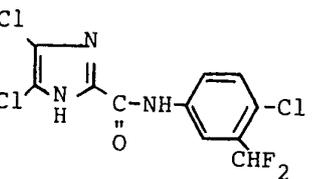
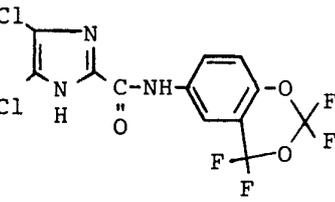
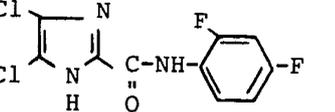
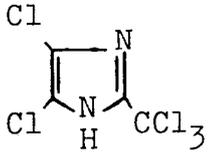
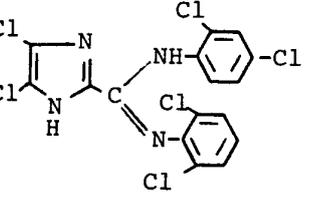
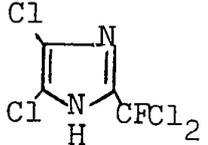
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem>	0,025	0
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(C)cc1</chem>	0,025	12,5
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(C)c(Cl)c1</chem>	0,025	0
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(F)cc1</chem>	0,025	25
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(Br)cc1</chem>	0,025	25
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem>	0,025	25
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,025	0
C1  C1  <chem>C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,025	0

TABELLE J (Fortsetzung)

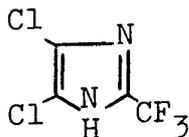
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
10  15  <chem>C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,025	25
20  25  <chem>C(=O)Nc1ccc(OC(F)(F)F)cc1</chem>	0,025	0
30  35  <chem>C(=O)Nc1ccc(SC(F)(F)F)cc1</chem>	0,025	0
40  45  <chem>C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,025	12,5
50  55  <chem>C(=O)Nc1ccc(SC(F)(F)F)cc1</chem>	0,025	25
60  65  <chem>C(=O)Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	0,025	12,5

TABELLE J (Fortsetzung)

TABELLE J (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
	0,025	12,5		0,025	12,5
	0,025	25		0,025	0
	0,025	0	<i>Herstellungsbeispiele</i>		
	0,025	0	<i>Beispiel 1</i>		
	0,025	0			
	0,025	25	<p>In eine Lösung von 218 g (1,0 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlor-methylenimidazol in etwa 2 Liter trockenem Toluol wird trockener Chlorwasserstoff bis zur Beendigung der Niederschlagsbildung (mindestens 1 Mol) eingeleitet. Nach dem Abkühlen (die HCl-Addition verläuft exotherm), Absaugen und Trocknen erhält man 235 g (89% der Theorie) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol vom Schmelzpunkt 210°C (unter Zersetzung).</p>		
			<i>Beispiel 2</i>		
					
			<p>25 g 4,5-Dichlor-2-dichlormethylimidazol werden in 100 ml HF in einem Autoklaven 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen wird das überschüssige HF durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird in Äther gelöst, 2 x kurz mit kaltem Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschliessend das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 21 g 4,5-Dichlor-2-dichlorfluormethylimidazol nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol/Waschbenzin. F: 172°C unter Zers.</p>		

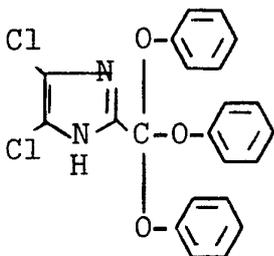
## Beispiel 3



380 g 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol werden in einem Fluorierungsautoklaven vorgelegt und bei 0°C 400 ml HF zulaufen gelassen. Dann wird der Autoklav verschlossen und ein Schutzdruck von ca. 2 atü Cl<sub>2</sub> aufgedrückt. Im Verlauf von 1 Stunde heizt man bis auf 100°C, in weiteren 2 Stunden bis auf 140°C und hält diese Temperatur für weitere 3½ h. Der durch die entstehende HCl ansteigende Druck wird über einen Kühler durch ein Regulierventil bei 20 Bar entspannt.

Nach Abkühlen und Entspannen wird die restliche HF abdestilliert, der Rückstand in Tetrahydrofuran gelöst und mit NaF geschüttelt. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 262 g (85,5% d.Th.) 4,5-Dichlor-2-trifluormethyl-imidazol vom F: 186-8°C.

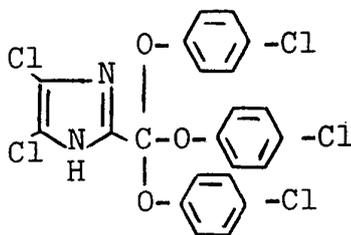
## Beispiel 4



Zur Mischung aus 28,2 g (0,3 Mol) Phenol, 27,3 g (0,3 Mol) konz. Natronlauge und 200 ml Dioxan gibt man unter kräftigem Rühren bei 10-15°C portionsweise 25,5 g (0,075 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol. Das Reaktionsgemisch wird 2 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt und dann mit 1 l Wasser versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 25 g (78% d.Th.) 4,5-Dichlor-2-triphenoxymethyl-imidazol. F: 192 bis 194°C (Essigester).

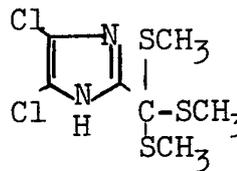
## Beispiel 5

In analoger Weise erhält man mit 4-Chlor-Benzol anstelle von Phenol 4,5-Dichlor-2-tris-(4-chlor-phenoxy)-methyl-imidazol der Formel



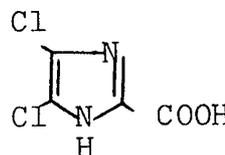
F: 220-222°C (Butanol).

## Beispiel 6



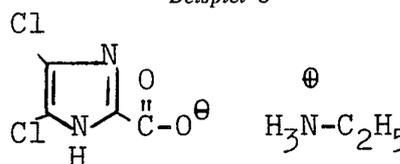
In eine Lösung von 9,2 g (0,4 Mol) Natrium in 300 ml Äthanol leitet man Methylmercaptan bis zur Sättigung ein. Hierzu gibt man bei 0-5°C in kleinen Portionen 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol. Man rührt 2 Std. bei Raumtemperatur nach, filtriert das abgeschiedene Kochsalz ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 300 ml Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 23 g (78,5% d.Th.) 4,5-Dichlor-2-tris-(methylmercapto)-methyl-imidazol von F: 175-177°C (aus Toluol).

## Beispiel 7



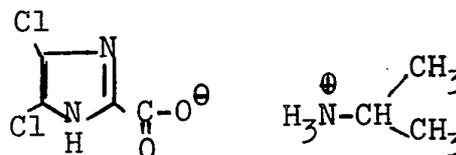
50 g (0,23 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol werden mit ca. 250 ml Wasser 5-10 Minuten gekocht, wobei eine farblose Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen scheiden sich farbl. Kristalle von 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäuremonohydrat ab, die bei 180°C unter Zersetzung (Decarboxylierung zum bekannten 4,5-Dichlor-imidazol) schmelzen. Ausbeute: 35 g (80% der Theorie). Zur gleichen Verbindung gelangt man, wenn man 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol einsetzt.

## Beispiel 8



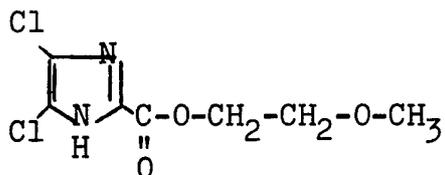
40 g (0,44 Mol) 50prozentiges wässriges Äthylamin werden mit konzentrierter Salzsäure bis eben zur sauren Reaktion versetzt und anschliessend mit 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol kurz aufgeköcht bis zur Bildung einer klaren Lösung. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumbicarbonat leicht alkalisch gestellt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 14 g (62% der Theorie) des Äthylaminsalzes der 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure vom Schmelzpunkt < 290°C. Aus Wasser in langen feinen Nadeln umkristallisierbar.

## Beispiel 9



Anf ähnliche Weise wie im oben beschriebenen Beispiel Nr. 8 wurde das Isopropylaminsalz der 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure vom Schmelzpunkt > 290°C erhalten.

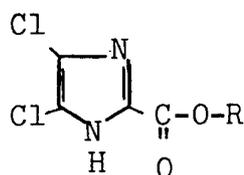
## Beispiel 10



In 1 kg (13,2 Mol) Glykolmonomethyläther gibt man unter leichter Kühlung und Rühren allmählich 560 g (2,56 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in dem Masse zu, dass sich die Temperatur der exothermen Reaktion bei 80-100°C hält. Danach wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man erhält so den 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäuremethoxyäthylester in praktisch quantitativer Ausbeute. Schmelzpunkt 130°C.

Zur gleichen Verbindung gelangt man, wenn man statt 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol das 4,5-Dichlor-2-trichlor-methylimidazol einsetzt, wobei man gegebenenfalls auf 90-100°C nacherhitzt.

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäureester der allgemeinen Formel

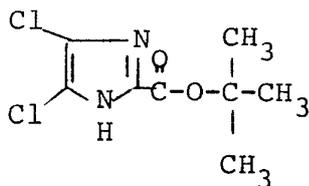


erhalten werden:

TABELLE 1

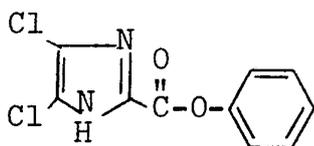
Beispiel Nr.	R	Fp°C
5		
11	CH <sub>3</sub>	160
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	111
10 13	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	85
14	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	168
15	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl	136
16	CH <sub>2</sub> -CCl <sub>3</sub>	220
15 17	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	105
18	CH <sub>2</sub> -C≡CH	185
19	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	94
20 20	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i)	156
21	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sek.)	157
22	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	40
25 23	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	58
24	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	195
25	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	~50
30 26	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (n)	~40
27	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	~40
35 28	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH} < \\ \text{CH}_3 \end{array}$	131
29	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH} < \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	150
40 30	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} < \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89
31	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	168
45 32	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
33	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Öl
34	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	Öl
50 35	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	Öl
36	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
55 37	-CH <sub>2</sub> -	139
38	-CH <sub>2</sub> --Cl	137
60 39	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	119
65 40	--H	163

## Beispiel 41



Zu einer Mischung aus 130 g (0,65 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-monohydrat (Herstellung siehe Beispiel Nr. 7) und 1,3 l Dioxan werden unter Rühren und Kühlen bei etwa 10-20°C 65 ml konzentrierte Schwefelsäure getropft. Anschliessend leitet man bei Raumtemperatur etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom von gasförmigem Isobutylen durch die Reaktionsmischung. Nach dem Stehen über Nacht wird überschüssiges gelöstes Isobutylen und ein Teil des Dioxans im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand in etwa 5 l Eiswasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 43 g (28% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-tert.-butylester. Farblose Nadeln aus Acetonitril vom Schmelzpunkt 180°C (unter Zersetzung).

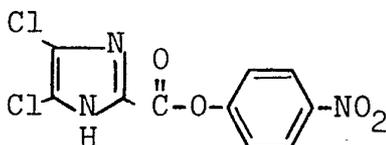
## Beispiel 42



9,4 g (0,1 Mol) Phenol und 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. Hierzu tropft man bei 0-5° unter kräftigem Rühren 27 g (ca. 0,3 Mol) konz. Natronlauge. Die Mischung wird 1 Std. unter Kühlung und noch 1 Std. bei Raumtemperatur verrührt. Dann gibt man 1 Liter Wasser zu, säuert mit Salzsäure an und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Diese werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11,2 g (43,5% d.Th.), 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-phenylester vom F: 102-103°C (aus Toluol).

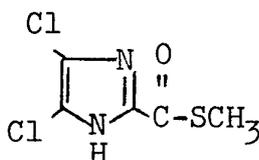
## Beispiel 43

In entsprechender Weise erhält man mit 4-Nitrophenol anstelle von Phenol 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-(4-nitrophenylester) der Formel



vom F: 216-218°C (aus Äthanol).

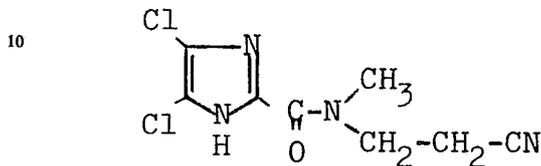
## Beispiel 44



19,6 (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-thiocarbonylsäureamid werden mit 17 g (0,12 Mol) Methyljodid in 150 ml Dioxan 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Man filtriert von gerin-

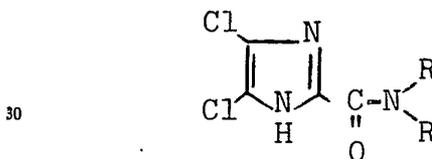
gen Mengen unlöslicher Bestandteile ab und dampft die Lösung im Vak. ein. Der Rückstand wird mit ca. 5%iger wässriger Salzsäure verrührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 13,5 g (63% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-thiocarbonylsäure-S-methylester vom F: 162-164°C (aus Waschbenzin).

## Beispiel 45



Eine Lösung von 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in 100 ml Dioxan wird mit 24 g (0,2 Mol) 3-Methylaminopropionitrilhydrochlorid versetzt und unter Rühren zwei Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 16,5 g (67% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2-cyanoethyl)-N-methylamid. Schmelzpunkt 184°C (aus Acetonitril).

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonamide der allgemeinen Formel

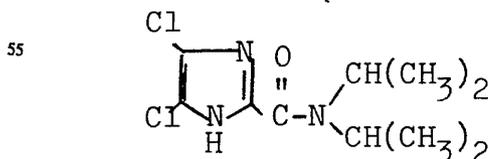


erhalten werden:

TABELLE 2

Beispiel Nr.	$\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ -N \\ \diagup \\ R \end{matrix}$	Fp°C
46	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	245 (Chlorbenzol)
47	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	119 (Acetonitril)
48		213 (Acetonitril)
49		215 (Acetonitril)

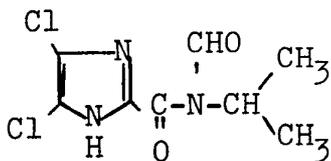
## Beispiel 50



In die Mischung aus 30,3 g (0,3 Mol) Diisopropylamin und 150 ml Methanol trägt man bei 0-5°C in kleinen Portionen 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol ein. Man rührt 1 Std. bei Raumtemperatur nach, gibt dann 150 ml Wasser zu und rührt eine weitere Std. bei Raumtemperatur nach. Anschliessend wird das Gemisch mit Salzsäure angesäuert und in Eis gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 16,5 g (62,5% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-diisopropylamid. F: 133-135°C (Waschbenzin).

Beispiel 51

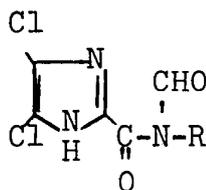


a) In eine vorgelegte Mischung aus 783 g (9 Mol) Isopropylformamid, 162 g (9 Mol) Wasser und 3 l Acetonitril werden unter Rühren und unter Kühlung bei etwa 0°C 654 g (3 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol in feingepulverter Form anteilweise im Verlauf von etwa einer Stunde zugegeben. Anschliessend wird die klare Lösung in ca. 15 kg Eiswasser gegossen. Der entstandene weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 630 g (84% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formyl-isopropylamid vom Schmelzpunkt 142°C. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch ohne Zusatz von Wasser.

b) Zu 87 g (1 Mol) Isopropylformamid werden unter Rühren anteilweise 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in feingepulverter Form gegeben, wobei sich die Reaktionsmischung auf ca. 40-50°C erwärmt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird in überschüssiges Eiswasser gegossen. Es entsteht zunächst eine zähflüssige Fällung, die nach etwa einstündigem Stehen erstarrt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 23 g einer Substanz, die zum überwiegenden Teil mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch ist. Schmelzbereich etwa 132-137°C. Durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril lässt sich nach Abtrennung einer schwerer löslichen Nebenkomponente das unter a) beschriebene Produkt in reiner Form vom Schmelzpunkt 142°C isolieren.

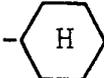
c) Führt man den Ansatz b) bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C durch, so beobachtet man keine wesentliche Änderung der Produktzusammensetzung gegenüber b).

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formyl-amide der allgemeinen Formel



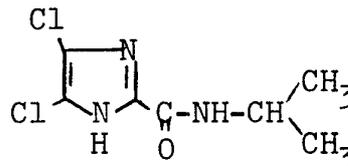
erhalten werden:

TABELLE 3

Beispiel Nr.	R	Fp°C
5		
52	H	250
53	CH <sub>3</sub>	216
54	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	169
10	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	135
56	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	140
57	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	150
15	58 CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	147
59	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	130
20	60 	172 (Z)
61	61 	142
25		

Beispiel 62

30



35

a) aus 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formyl-isopropylamid (s. Beispiel 51).

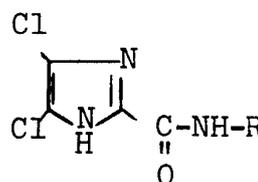
25 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-formyl-isopropylamid werden mit 200 ml konzentrierter Schwefelsäure etwa 15 Minuten bei 50-70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegeben, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält so 16 g (72% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-isopropylamid vom Schmelzpunkt 150°C.

45 b) aus 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol («Eintopf-Verfahren»).

In eine vorgelegte Mischung aus 783 g (9 Mol) Isopropylformamid und 162 g (9 Mol) Wasser werden unter Rühren und unter gelinder Kühlung 654 g (3 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in feingepulverter Form anteilweise im Verlauf von etwa einer Stunde zugegeben, wobei die In-  
nentemperatur auf etwa 75°C ansteigt. Anschliessend wird noch eine halbe Stunde auf etwa 90-110° nachgeheizt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit  
55 Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 566 g (85% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-isopropylamid vom Schmelzpunkt 150°C.

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäureamide der allgemeinen Formel

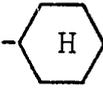
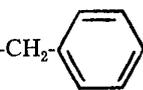
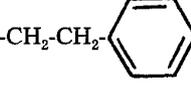
60



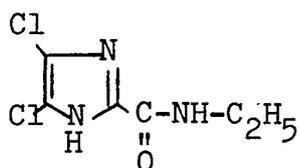
65

erhalten werden:

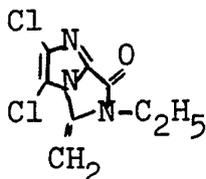
TABELLE 4

Beispiel Nr.	R	Fp°C
63	H	260
64	CH <sub>3</sub>	240
65	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	146
66	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	236
67	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	140
68	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	194
69	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	105
70	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	218
71	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	153
72	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	86
73		186
74		172
75		149

Beispiel 76

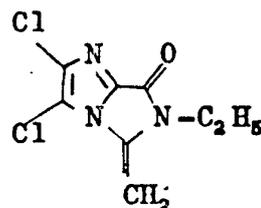


10 g (0,043 Mol) des cyclischen Reaktionsproduktes der Formel



werden mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure etwa 5 Min. zwischen 60 und 80°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegeben, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält so 6 g (67% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-äthylamid vom Schmelzpunkt 146°C.

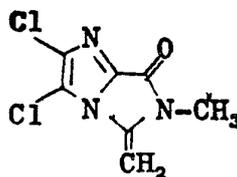
Das in Beispiel 75 verwendete Ausgangsprodukt kann folgendermassen hergestellt werden:



76 a

87 g (1 Mol) N-Äthyl-acetamid werden unter Rühren mit 21,8 g (0,1 Mol) feingepulvertem 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol versetzt, wobei die Temperatur der exothermen Reaktion auf etwa 50°C ansteigt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 14 g (60% der Theorie) der bicyclischen Verbindung obiger Formel vom Schmelzpunkt 155°C. Farblose Nadeln aus Hexan.

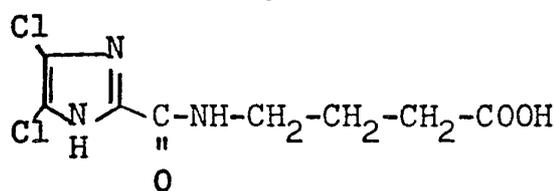
In ähnlicher Weise kann, ausgehend von N-Methyl-acetamid, die bicyclische Verbindung der Formel



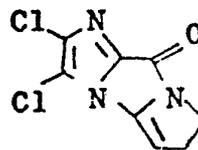
76 b

vom Schmelzpunkt 194°C erhalten werden. Deren Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure führt entsprechend obigem Beispiel zu 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-methylamid vom Schmelzpunkt 240°C (vgl. Beispiel Nr. 64).

Beispiel 77



Ein Gemisch aus 20 g (0,087 Mol) der tricyclischen Verbindung der Formel

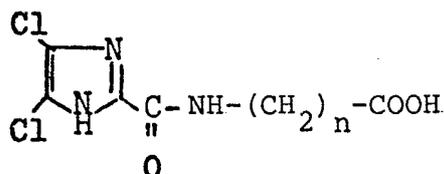


77 a

und 100 ml wasserfreier Ameisensäure wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 19 g (82% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-(3-carboxy-n-propylamid) vom Schmelzpunkt 285°C. Weitere 3 g der Carbonsäure werden erhalten, wenn man das Ameisensäure-Filtrat 60 nochmals 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man das tricyclische Ausgangsprodukt mit etwa der 10fachen Menge an konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten auf etwa 100°C erhitzt, abkühlt, auf Eis austrägt und in üblicher Weise isoliert.

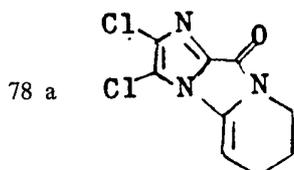
Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-(ω-carboxy-n-alkylamide) der allgemeinen Formel



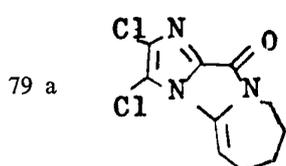
erhalten werden:

TABELLE 5

Beispiel Nr. 78	n	Fp°C	Ausgangsprodukt
	4	233	

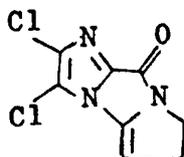


Beispiel Nr. 79	n	Fp°C	Ausgangsprodukt
	5	215	



Die in den Beispielen 77 bis 79 verwendeten tricyclischen Ausgangsprodukte können folgendermassen hergestellt werden:

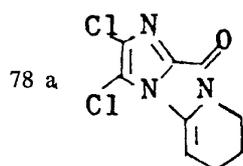
77 a



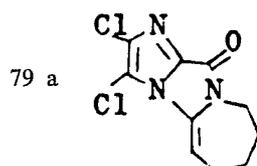
Zu einem Gemisch aus 25 g (0,3 Mol) Pyrrolidon und 125 ml Dioxan gibt man anteilweise 21,8 g (0,1 Mol) feingepulvertes 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol, wobei die Reaktionstemperatur auf etwa 50°C ansteigt. Es wird kurz bis auf etwa 90°C nachgeheizt, dann abgekühlt und in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man so 17 g (74% der Theorie) der tricyclischen Verbindung obiger Formel vom Schmelzpunkt 230°C.

Zur gleichen Verbindung gelangt man, wenn man 4,5-Dichlor-2-trichlormethylenimidazol als Ausgangsprodukt einsetzt.

Auf ähnliche Weise können, ausgehend von  $\delta$ -Valerolactam bzw.  $\epsilon$ -Caprolactam, die tricyclischen Verbindungen der Formeln



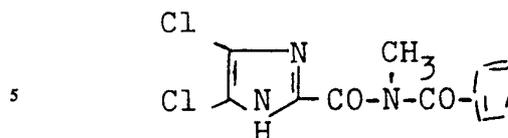
Fp: 230°C



Fp: 168°C

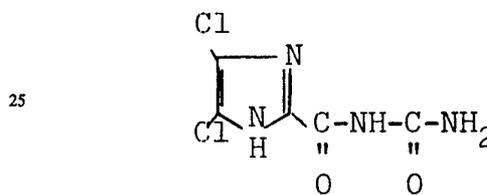
erhalten werden.

Beispiel 80



Eine Lösung von 15 g (0,11 Mol) N-Methyl-benzamid in 100 ml Dioxan wird mit einer Lösung von 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol versetzt. Anschliessend erhitzt man kurz zum Sieden und trägt auf Eiswasser aus. Das zunächst ausfallende Öl wird nach einigen Stunden fest. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 6,0 g (20% der Theorie) N-Benzoyl-N-methyl-4,5-dichlorimidazol-2-carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 168°C (Acetonitril).

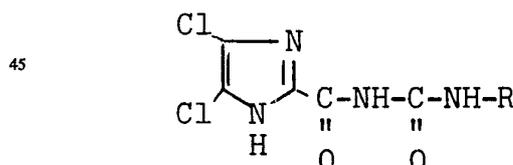
Beispiel 81



30

Eine Suspension von 15 g (0,25 Mol) Harnstoff in 100 ml Dioxan wird mit 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol versetzt und unter Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 18 g (67% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-oyl-harnstoff, der mit einem halben Mol Dioxan kristallisiert. Schmelzpunkt >290°C. Das Kristall-Dioxan lässt sich bei ca. 140°C im Vakuum entfernen, ebenso beim kurzen Aufkochen in Äthanol.

Auf ähnliche Weise können die folgenden substituierten Imidazoloylharnstoffe der allgemeinen Formel



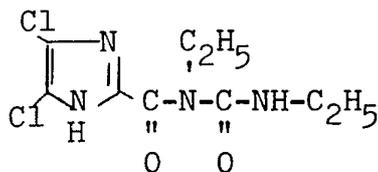
50

erhalten werden:

TABELLE 6

Beispiel Nr.	R	Fp°C
82	-CH <sub>3</sub>	> 290
83	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	214 (aus Acetonitril)
84		280 (aus Acetonitril)

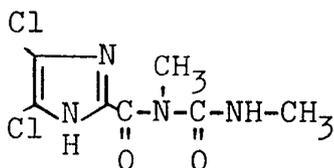
## Beispiel 85



Eine Lösung von 26 g (0,22 Mol) N,N'-Diäthylharnstoff in 150 ml Wasser wird mit 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol versetzt und unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 18,5 g (66% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-oyl-N,N'-diäthylharnstoff vom Schmelzpunkt 159°C.

Kocht man ein Gewichtsteil des Reaktionsproduktes etwa 1 Std. mit der etwa 10fachen Menge wasserfreier Ameisensäure, zieht dann anschliessend im Vakuum die Ameisensäure ab und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um, so erhält man in guter Ausbeute 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-äthylamid vom Schmelzpunkt 146°C (siehe Beispiel Nr. 65).

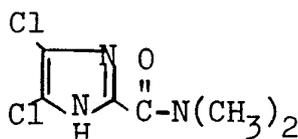
## Beispiel 86



erhält man auf analoge Weise wie die im vorstehenden Beispiel Nr. 77 beschriebene Verbindung. Schmelzpunkt 205°C.

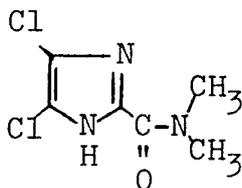
Bereits beim Versuch, das Reaktionsprodukt aus siedendem Acetonitril umzukristallisieren, findet Spaltung zum 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-methylamid vom Schmelzpunkt 240°C statt (siehe Beispiel Nr. 64).

## Beispiel 87

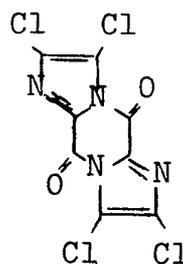


21,1 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäure-S-methylester werden mit der Lösung von 11 g (0,25 Mol) Dimethylamin in 100 ml Wasser 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird filtriert, abgekühlt und angesäuert. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 9 g (43% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-dimethylamid. F: 244-246°C (Toluol) (s.a. Beispiel 46).

## Beispiel 88



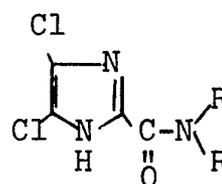
In eine Suspension von 10,0 g (0,0306 Mol) des dimeren Ketens der Formel IV



IV

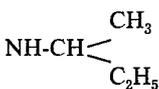
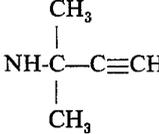
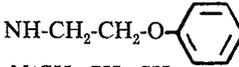
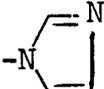
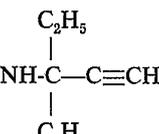
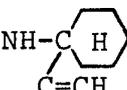
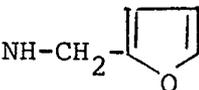
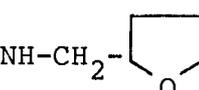
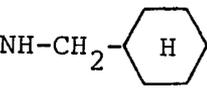
in 100 ml Dimethylformamid wird gasförmiges Dimethylamin bis zur Bildung einer klaren, praktisch farblosen Lösung eingeleitet. Anschliessend wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält so 11,5 g (90% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N,N-dimethylamid vom Schmelzpunkt 245°C.

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonamide der allgemeinen Formel

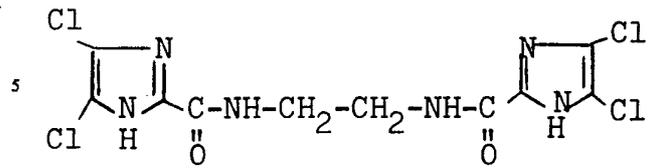


erhalten werden:

TABELLE 7

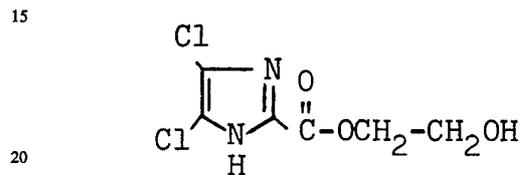
Beispiel Nr.		Fp°C
89		127 (Petroläther)
90		159 (Cyclohexan)
91		182 (Acetonitril)
92	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$	93 (Petroläther)
93	$-(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	90 (Petroläther)
94	$-(i-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	127 (Petroläther)
95		242 (Dioxan)
96		>290 (DMF)
97		186 (Acetonitril)
98	$\text{NH}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(n)$	86 (Petroläther)
99	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	95 (Petroläther)
100		173 (Acetonitril)
101		180 (Acetonitril)
102		184 (Acetonitril)
103		133 (Acetonitril)
104		197 (Dioxan)
105		169 (Acetonitril)

Beispiel 106

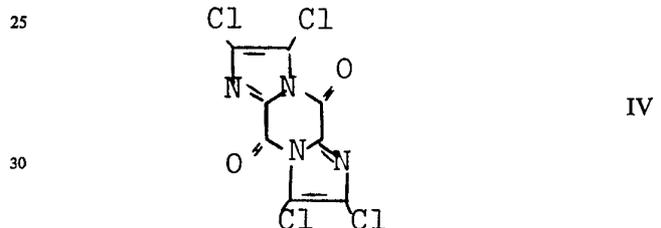


10 konnte auf ähnliche Weise aus Äthylendiamin erhalten werden. Schmp. 290°C (aus Äthanol).

Beispiel 107

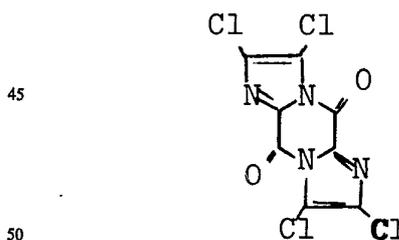


20 Eine Suspension von 10,0 g (0,0306 Mol) des dimeren Ketens der Formel IV



35 in 100 ml Glykol wird bis zur Bildung einer klaren Lösung auf etwa 150°C erhitzt. Anschliessend wird das überschüssige Glykol im Vakuum abrotiert. Man erhält so 13 g (14% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-(2-hydroxy-äthyl)-ester vom Schmelzpunkt 170°C. Farblose Kristalle aus Acetonitril.

40 Das in den Beispielen 88 bis 107 verwendete dimere Keten kann folgendermassen hergestellt werden:

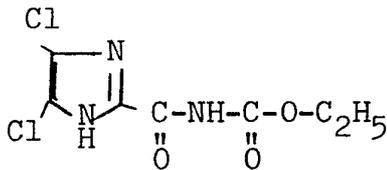


55 a) In eine siedende Lösung von 100 g (0,46 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol in 1 l Petroläther (Siedebereich ca. 60°C) werden in etwa 10 Min. 40 g (0,55 Mol) Dimethylformamid getropft, wobei ein Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen wird der Petroläther abdekantiert und der Niederschlag mit Aceton verrührt. Anschliessend wird abgesaugt und so lange mit Aceton gewaschen, bis dieses hellgelb abläuft. Man erhält so 41 g (55% d.Th.) des dimeren Ketens obiger Formel in Form eines hellgelben Pulvers vom Schmp. >290°C.

60 b) Eine Mischung aus 500 g (2,51 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-monohydrat (Herstellung siehe Beispiel Nr. 7) und 1,8 l Thionylchlorid wird etwa 24 Stunden unter Rückfluss gerührt (ca. 75°C). Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit etwas Thionylchlorid, dann mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Man erhält so 362 g (89% d.Th.) des dimeren Ketens obiger Formel in Form eines hellgelben Pul-

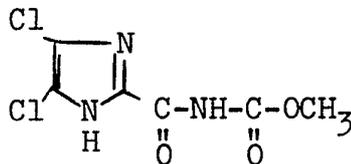
vers vom Schmp.  $>290^{\circ}\text{C}$ , identisch mit dem unter a) hergestellten Produkt.

## Beispiel 108



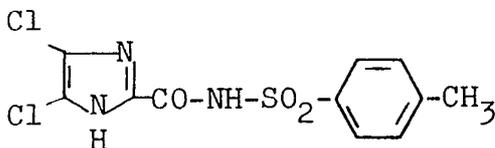
Eine Lösung von 20 g (0,225 Mol) Carbamidsäureäthylester und 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in 50 ml Dioxan wird kurz zum Sieden erhitzt (ca.  $115^{\circ}\text{C}$ ). Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 15 g (60% der Theorie) N-(4,5-Dichlorimidazol-2-yl)-carbamid-äthylester vom Schmelzpunkt  $208^{\circ}\text{C}$  (aus Acetonitril).

## Beispiel 109



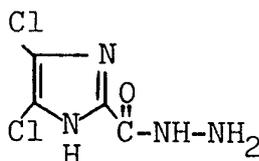
Auf ähnliche Weise wie im oben beschriebenen Beispiel 108 wurde N-(4,5-Dichlorimidazol-2-yl)-carbamidsäuremethylester vom Schmelzpunkt  $247^{\circ}\text{C}$  (aus Äthanol) erhalten.

## Beispiel 110



Eine Suspension von 22 g (0,114 Mol) des Natriumsalzes von p-Toluol-sulfonamid in 200 ml Wasser wird unter Rühren mit einer Lösung von 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in 25 ml Dioxan versetzt. Anschließend wird kurz zum Sieden erhitzt und noch kochend heiss abgesaugt. Der Niederschlag wird getrocknet und aus Acetonitril oder Toluol umkristallisiert. Man erhält so 14 g (42% der Theorie) N-(4-methylphenylsulfonyl)-4,5-dichlorimidazol-2-carbonsäureamid vom Schmelzpunkt  $238^{\circ}\text{C}$ .

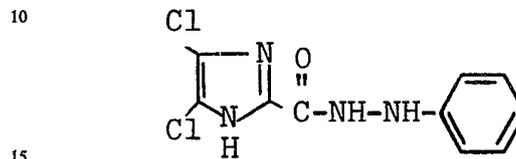
## Beispiel 111



In die Mischung aus 15 g (0,3 Mol) Hydrazinhydrat und 100 ml Äthanol trägt man unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 20,9 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäureäthylester ein. Die Mischung wird 2 Std. gekocht und abgekühlt. Dabei fällt das Hydrazinsalz des 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäurehydrazids aus. Dieses wird abge-

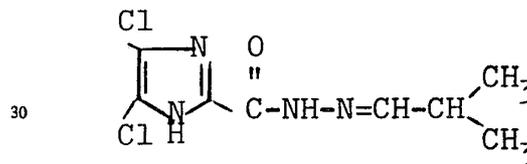
saugt, in 100 ml Wasser suspendiert und durch Zugabe von verd. Natronlauge in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 11 g (56,5% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäurehydrazid vom F:  $210-211^{\circ}\text{C}$  (aus Äthanol).

## Beispiel 112



21,1 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-thiocarbonyl-S-methylester werden mit 10,8 g (0,1 Mol) Phenylhydrazin in 150 ml Äthanol 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 500 ml Wasser vermischt, das abgeschiedene Kristallinat abgesaugt und getrocknet. Man erhält 13,5 g (50% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure N-phenylhydrazin vom F:  $229-230^{\circ}\text{C}$  (aus Essigester).

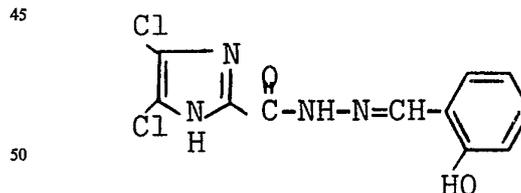
## Beispiel 113



19,5 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäurehydrazid und 7,2 g (0,1 Mol) Isobutyraldehyd werden in 150 ml Äthanol unter Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt das 4,5-Dichlorimidazolyl-(2)-isobutyrylhydrazon in quantitativer Ausbeute. F:  $172-174^{\circ}\text{C}$  (aus Toluol).

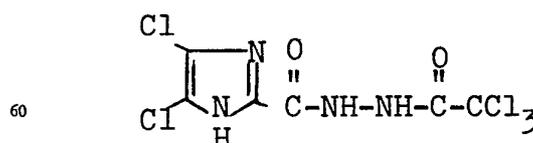
## Beispiel 114

Beim Einsatz der äquimolaren Menge Salicylaldehyd anstelle von Isobutyraldehyd erhält man das entsprechende Hydrazon der Formel



F:  $300^{\circ}\text{C}$  (aus Glykolmonomethyläther).

## Beispiel 115

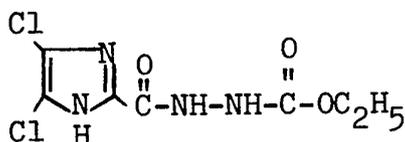


19,5 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäurehydrazid und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin werden in 150 ml Dioxan vorgelegt. Hierzu tropft man unter Rühren bei  $10$  bis  $15^{\circ}\text{C}$  18,2 g (0,1 Mol) Trichloroacetylchlorid. Man rührt 2 Std. bei Raumtemperatur nach, versetzt mit 500 ml Wasser und

saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute: 26,2 g (77% d.Th.) N-[4,5-Dichlorimidazolyl-(2)]-N'-trichloracetylhydrazin. F: 192-194°C (Essigester).

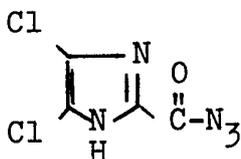
#### Beispiel 116

Mit der äquimolaren Menge Chlorameisensäureäthylester anstelle von Trichloracetylchlorid erhält man bei analoger Arbeitsweise den N'-[4,5-Dichlorimidazolyl-(2)]-carbazinsäureäthylester der Formel:



F: 235-237°C (Butanol).

#### Beispiel 117



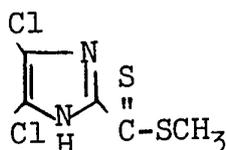
Verfahrensvariante a):

19,5 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäurehydrazid werden in 150 ml 5%iger wässriger Salzsäure gelöst. Bei 0-5°C tropft man unter kräftigem Rühren die Lösung von 7 g (ca. 0,1 Mol) Natriumnitrit in wenig Wasser ein. Man rührt 1 Std. bei gleicher Temperatur nach, saugt ab, wäscht die Kristalle mit Wasser und trocknet sie bei Raumtemperatur. Ausbeute an 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-azid praktisch quantitativ. IR-Spektrum und Massenspektrum bestätigen die Struktur. Die Verbindung verpufft bei ca. 175°C, ohne zu schmelzen.

Verfahrensvariante b):

Zu einer vorgelegten Lösung von 80 g (1,23 Mol) Natriumazid in 1 Liter Wasser wird unter Rühren und Eiskühlung zwischen etwa 10-30°C eine Lösung von 218 g (1,0 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol in 250 ml Dioxan im Verlauf von etwa 20 Minuten getropft. Anschließend wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 196 g (95% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-azid, identisch mit dem unter a) hergestellten Produkt.

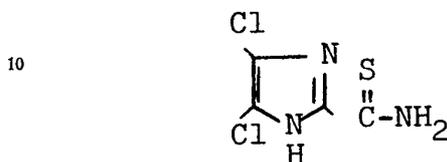
#### Beispiel 118



In eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von 24 g (0,5 Mol) Natriumhydroxid in 150 ml Methanol trägt man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren portionsweise 25,45 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol ein. Man rührt 2 Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. bei 50°C nach, saugt das abgeschiedene Kochsalz ab und tropft dann in das Filtrat 14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid ein. Die Mischung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Std. bei 40-45°C nachgerührt und dann i. Vak. eingedampft. Der

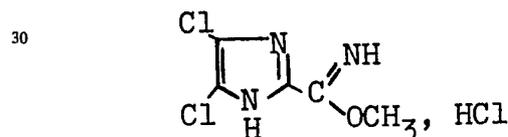
Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, das abgeschiedene Kristallat abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 19,7 g (80% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-dithiocarbonsäure-methylester. F: 122-124°C (Waschbenzin).

#### Beispiel 119



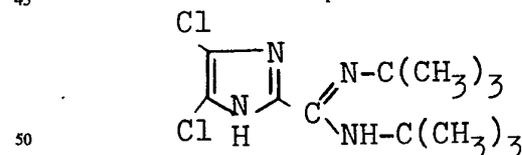
16,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-nitril werden in 125 ml Pyridin gelöst. Man gibt 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin zu und leitet, bei Raumtemperatur beginnend, unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 50°C 5 Std. lang trockenen Schwefelwasserstoff ein. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, das ausfallende Kristallat abgesaugt. Das Rohprodukt enthält etwas elementaren Schwefel und wird durch Umlösen aus verd. Natronlauge, Filtration und erneutes Ansäuern von diesem 25 befreit. Ausbeute: 16,2 g (82,5% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-thiocarbonsäureamid. F: 171-173°C (Toluol).

#### Beispiel 120

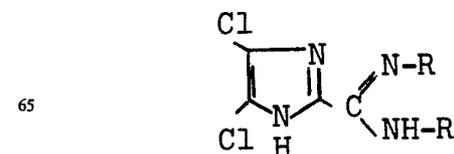


16,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-nitril werden in 150 ml Methanol suspendiert. Bei 10-15°C leitet man trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das Ungelöste wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der 40 Rückstand auf Ton abgepresst und im Exsiccator über KOH getrocknet. Ausbeute: 13 g (56,5% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-iminocarbonsäure-methylester-hydrochlorid. F: >250°C.

#### Beispiel 121

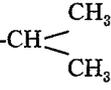


In 73 g (0,5 Mol) 50%iges wässriges tert.-Butylamin werden unter Rühren 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol eingetragen, wobei sich das Reaktionsgemisch auf etwa 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 24 g (80% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N,N'-di-tert.-butylamidin. Aus Äthanol/Wasser derbe hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 169°C. 60 Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäureamidine der allgemeinen Formel

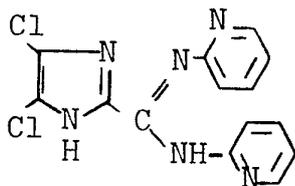


erhalten werden:

TABELLE 8

Beispiel Nr.	R	Fp°C
122	CH <sub>3</sub>	280
123	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	223 (aus Methanol)
124		10

Beispiel 125



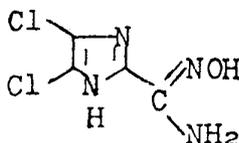
Zur Lösung von 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol in 200 ml Dioxan tropft man unter Kühlung bei 10-15°C eine Mischung aus 18,8 (0,2 Mol)  $\alpha$ -Amino-pyridin und 30,3 g (0,3 Mol) Triäthylamin ein. Die Mischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit 1 l Wasser versetzt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 25,4 g (77% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-carbonsäure-N,N'-di-pyridyl(2)-amidin. F: 199-200°C (aus Essigester/Ligroin).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (333,2)

berechnet: Cl 21,3 N 25,23

gefunden: Cl 20,8 N 25,0

Beispiel 126



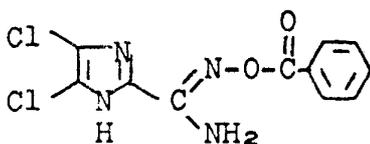
16,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäurenitril werden in 120 ml Äthanol suspendiert. Hierzu gibt man 8 g (0,115 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und anschliessend in kleinen Portionen 14 g Kaliumcarbonat. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis keine weitere CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr erfolgt. Die salzartigen Bestandteile werden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen, die vereinigten Filtrate i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Essigester umkristallisiert. Man erhält 12,2 g (63% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbamid-oxim. F: 270-275°C.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O (195,0)

berechnet: Cl 36,36 N 28,74

gefunden: Cl 36,9 N 28,3

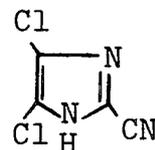
Beispiel 127



19,5 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbamidoxim werden mit 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 150 ml Dioxan

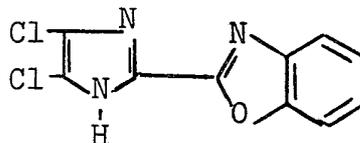
gelöst. Hierzu tropft man bei 15-20° 14,05 g (0,1 Mol) Benzoylchlorid. Die Mischung wird 1 Std. bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 50°C nachgerührt und anschliessend in 500 ml Wasser eingetragen. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18 g (60,2% d.Th.) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbamid-O-benzoyl-oxim. F: 177-178°C (aus Toluol).

Beispiel 128



In 200 ml mit Ammoniak gesättigtes Äthanol trägt man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in kleinen Portionen 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol ein. Man rührt noch ½ Stunde bei 50°C nach. Die unlöslichen Bestandteile werden abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden in heissem Wasser gelöst. Durch Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt das Reaktionsprodukt aus. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 14,6 g (90% d.Th.). F: 187-189°C (aus Toluol).

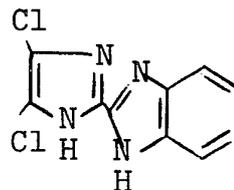
Beispiel 129



10,9 g (1,0 Mol) 2-Aminophenol und 40,4 g (0,4 Mol) Triäthylamin werden in 200 ml Dioxan gelöst. Unter Kühlung bei 15-20°C trägt man portionsweise 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol ein. Die Mischung wird ½ Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. bei 60-70°C nachgerührt. Dann trägt man die Reaktionsmischung in 1 l Wasser ein, säuert mit verd. Salzsäure an und saugt den Niederschlag ab. Dieser wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12 g (47,2% d.Th.) 2-[4,5-Dichlor-imidazolyl(2)]-benzoxazol, F: 196-198°C aus Äthanol.

Bei analoger Arbeitsweise mit 10,8 g (0,1 Mol) Phenylendiamin anstelle von 2-Aminophenol erhält man 2-[4,5-Dichlor-imidazolyl(2)]-benzimidazol der Formel

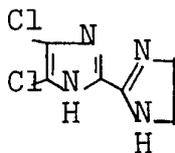
Beispiel 130



F: 300°C (aus Butanol)

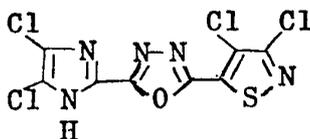
und mit 6 g (0,1 Mol) Äthylendiamin 2-[4,5-Dichlor-imidazolyl(2)]-imidazol in der Formel

## Beispiel 131

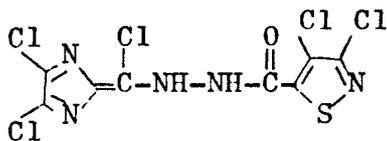


F: >260°C (Essigester/Ligroin)

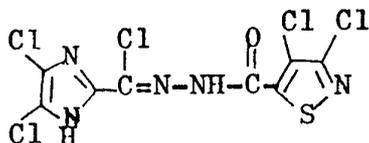
## Beispiel 132



Zu 23,5 g (0,11 Mol) 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-hydrazid (Schmelzpunkt 156°C; auf üblichem Wege hergestellt aus der in der US-Patentschrift 3 341 547 beschriebenen 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure) in 300 ml Dioxan werden unter Rühren 21,8 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylen-imidazol gegeben, wobei sich die Reaktionsmischung auf etwa 50°C erwärmt und gleichzeitig ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach kurzem Nacherhitzen auf 100°C wird abgekühlt, abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und getrocknet. Man erhält so 33 g (84% der Theorie) eines Zwischenproduktes der Summenformel  $C_8H_2Cl_5N_5OS$ , für das eine der beiden tautomeren Strukturformeln



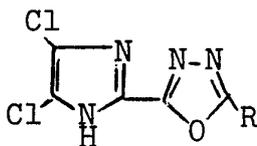
oder



wahrscheinlich ist. Dieses Zwischenprodukt schmilzt bei 205°C unter HCl-Entwicklung, worauf es wieder erstarrt. Hierbei hat eine quantitative Umwandlung in das Oxidiazol-Derivat obiger Formel stattgefunden, das bei 266°C schmilzt.

Das gleiche Oxidiazol-Derivat erhält man im «Eintopf-Verfahren», wenn man die Umsetzung statt in Dioxan in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie z.B. 1,2,4-Trichlorbenzol, oder 1-Chlor-naphthalin, bei Temperaturen bis zu 200-250°C durchführt.

Auf ähnliche Weise können die folgenden Imidazol-oxidiazole der allgemeinen Formel



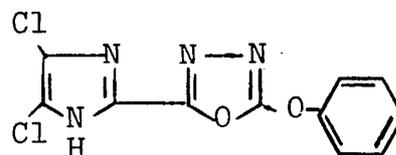
erhalten werden:

TABELLE 9

Beispiel Nr.	R	> 290
5		
133		> 290
10		262
15		290
136		Fp°C
20		

## Beispiel 137

25

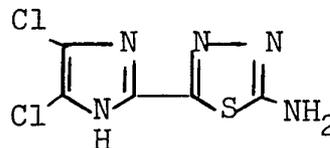


30

Zur Lösung von 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol in 200 ml Dioxan gibt man bei Raumtemperatur portionsweise 16,7 g (0,11 Mol) Carbazinsäure-phenylester. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion erwärmt man allmählich zum Sieden und kocht noch 2 Std. unter Rückfluss. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin zugetropft. Man rührt noch 2 Std. bei 50°C nach, saugt die unlöslichen Bestandteile ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 21,5 g (72,5% d.Th.) 2-[4,5-Dichlorimidazolyl-(2)]-5-phenoxy-1,3,4-oxadiazol. F: 109°C (aus 45 Toluol).

## Beispiel 138

50

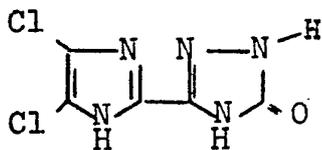


55

9,1 g (0,1 Mol) Thiosemicarbazid und 40,4 g (0,4 Mol) Triäthylamin werden in 200 ml Äthanol bis zum Eintritt einer klaren Lösung verrührt. Bei 0-5°C unter Rühren trägt man hierzu portionsweise 25,4 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-2-trichlormethyl-imidazol ein. Die Mischung wird 1 Std. unter Kühlung, 1 Std. bei Raumtemperatur und 1 Std. bei 50°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen saugt man das Aminhydrochlorid ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, mit Salzsäure angesäuert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18 g (76,5% d.Th.) 2-[4,5-Dichlorimidazolyl-(2)]-5-amino-1,3,4-thiadiazol. F: 147°C (unter Zersetzung) (aus 65 Essigester/Ligroin).

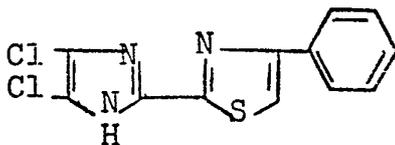
## Beispiel 139

Beim Einsatz von Semicarbazid-hydrochlorid anstelle von Thiosemicarbazid in Gegenwart der 5fach molaren Menge Triäthylamin erhält man bei sonst gleicher Arbeitsweise 3-[4,5-Dichlor-imidazolyl-(2)]-1,2,4-triazolon-(5) der Formel



F: 176-178°C (aus Essigester/Ligroin).

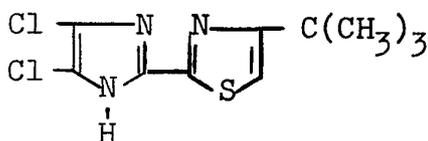
## Beispiel 140



19,6 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-thiocarbonsäureamid und 15,5 g (0,1 Mol)  $\omega$ -Chlor-acetophenon werden in 200 ml Acetonitril gelöst. Man setzt 30 g Kaliumcarbonat zu und erhitzt das Gemisch allmählich zum Sieden. Nach 5stündigem Kochen werden die unlöslichen Bestandteile abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden in Wasser eingetragen. Dann wird Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben und das Unlösliche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

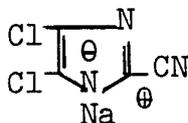
Ausbeute: 18 g (61% d.Th.); F: 159-160° (aus Waschbenzin).

## Beispiel 141



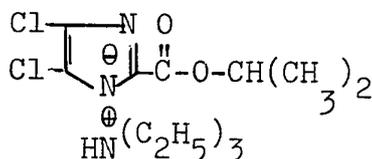
Bei gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 118 mit Brompinakolin (17,9 g) anstelle von Chloracetophenon erhält man 21 g (76% d.Th.) 2-[4,5-Dichlor-imidazolyl-(2)]-4-tert.-butylthiazol. F: 157-158° (Waschbenzin).

## Beispiel 142



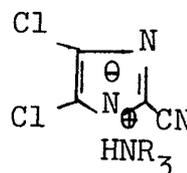
16,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäurenitril werden in 150 ml Äthanol unter Erwärmen gelöst. Hierzu gibt man die Lösung von 2,3 g (0,1 Mol) Natrium in wenig Äthanol. Nach kurzem Verrühren wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt das wasserlösliche Natriumsalz in quantitativer Ausbeute. F: >250°.

## Beispiel 143



22,3 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäureisopropylester werden in 150 ml Toluol unter schwachem Erwärmen gelöst. Hierzu gibt man 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin. Die Mischung wird  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Raumtemperatur verrührt, auf 0°C gekühlt, das Kristallisat abgesaugt und getrocknet. Man erhält das wasserlösliche Triäthylaminoniumsalz in quantitativer Ausbeute. F: >250°.

## Beispiel 144-150



10

15

16,2 g (0,1 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäurenitril werden in 150 ml Äthanol gelöst. Hierzu gibt man 0,1 Mol eines Amins und dampft anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Als Rückstand verbleibt das Aminsalt in quantitativer Ausbeute.

Beispiel 144: Triäthylammoniumsalz F: 38-40°C

Beispiel 145: Butylammoniumsalz F: 122-124°C

25 Beispiel 146: Pyridiniumsalz F: 74-76°C

Beispiel 147: N,N-Dimethyl-benzylammoniumsalz F: 90-92°C

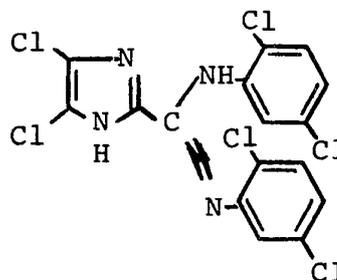
30 Beispiel 148: Dibutylammoniumsalz F: 56-58°C

Beispiel 149: Morpholiniumsalz F: 144-146°C

Beispiel 150: Tris-(2-hydroxy-äthyl)ammoniumsalz F: 102°C

35

## Beispiel 151



40

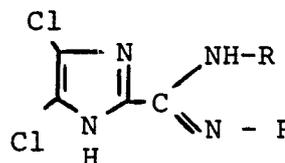
45

Zur Lösung von 10,9 g (0,05 Mol) 4,5-Dichlor-2,5-dichlor-methylen-imidazol in 50 ml Dioxan gibt man 16,2 g (0,1 Mol) 2,5-Dichlor-anilin und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin bei etwa 20°C zu. Anschliessend wird kurz auf etwa 100°C erhitzt, abgekühlt, in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 22 g (94% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N,N'-di-(2,5-dichlorophenyl)-amidin.

Schmelzpunkt 212°C (aus Toluol).

Auf ähnliche Weise können die folgenden 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N,N'-diarylamidine der allgemeinen Formel

60



65

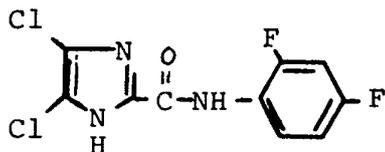
erhalten werden.

TABELLE

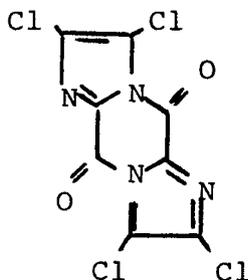
TABELLE (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R	Fp°C	Beispiel Nr.	R	Fp°C
152		204 (Toluol)	5	Br	
153		230 (Benzol)	163		242 (Chlorbenzol)
154		210 (Acetonitril)	10	CH <sub>3</sub>	
155		220 (Acetonitril)	164		240 (Chlorbenzol)
156		212 (Toluol)	15	Cl	
157		255 (Chlorbenzol)	165		190 (Acetonitril)
158		181 (Cyclohexan)	20		
159		290 (Chlorbenzol)	25	Cl	
160		285 (Acetonitril)	166		255 (Chlorbenzol)
161		285 (Chlorbenzol)	30	Cl	
162		210 (Acetonitril)	167		127 (Cyclohexan)
			35	Cl Cl	
			168		229 (Chlorbenzol)
			40		
			169		242 (Acetonitril)
			45		
			170		253 (Acetonitril)
			50	Cl	
			171		216 (Acetonitril)
			55		
			172		200 (Acetonitril)
			60		
			65		250 (Acetonitril)

## Beispiel 174

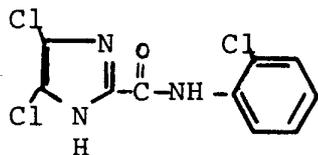


Eine Suspension von 16,3 g (0,05 Mol) des dimeren Ketens der Formel



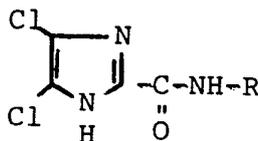
(Herstellung siehe Beispiel Nr. 107) in 100 ml Dimethylformamid wird mit 14 g (0,11 Mol) 2,4-Difluoranilin etwa 5 Minuten auf 145-155°C erhitzt, worauf eine Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so 24 g (83% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,4-difluorphenyl)-amid. Schmelzpunkt 290°C (aus o-Dichlorbenzol).

## Beispiel 175



Eine Mischung aus 16 g (0,125 Mol) feingepulvertem 2-Chlor-anilin, 100 ml Wasser und 15 g (ca. 0,15 Mol) 37%iger wässriger Salzsäure wird bei Raumtemperatur mit 21,8 g (0,1 Mol) feingepulvertem 4,5-Dichlor-2-dichlormethylenimidazol unter Rühren versetzt und anschliessend ca. 1 Stunde auf etwa 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 21,5 g (74% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-(2-chloranilid) vom Schmelzpunkt 244°C. Die Substanz kristallisiert aus Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol in farblosen Nadeln. Die gleiche Verbindung erhält man auch ausgehend von 4,5-Dichlor-2-trichlormethylimidazol.

Auf ähnliche Weise wie in den beiden vorherbeschriebenen Beispielen können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäureanilide der allgemeinen Formel



erhalten werden.

## TABELLE

Beispiel Nr.	R	Fp°C
5		
176		243 (Acetonitril)
10		
177		195 (Toluol)
15		
178		205 (Chlorbenzol oder Acetonitril)
20		
25		
179		200 (Toluol)
30		
180		290 (o-Dichlorbenzol)
35		
181		221 (o-Dichlorbenzol)
40		
182		258 (Chlorbenzol)
45		
183		>290 (o-Dichlorbenzol)
50		
184		290 (o-Dichlorbenzol)
55		
185		290 (o-Dichlorbenzol)
60		
65		
186		260 (o-Dichlorbenzol)

TABELLE (Fortsetzung)

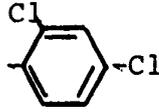
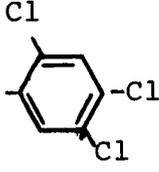
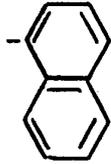
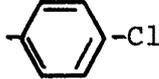
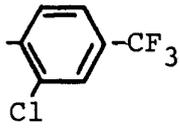
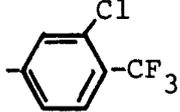
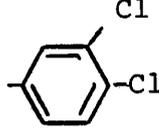
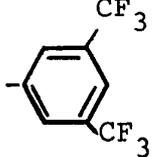
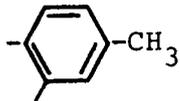
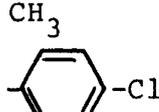
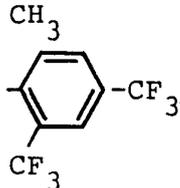
Beispiel Nr.	R	Fp°C
187		260 (o-Dichlorbenzol)
188		>290 (o-Dichlorbenzol)
189		290
190		264 (Chlorbenzol)
191		265 (Toluol)
192		257 (Chlorbenzol)
193		280 (o-Dichlorbenzol)
194		249 (Acetonitril)
195		244 (Chlorbenzol)
196		259 (Chlorbenzol)
197		228 (Acetonitril)

TABELLE (Fortsetzung)

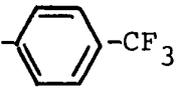
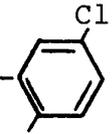
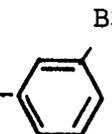
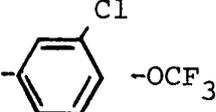
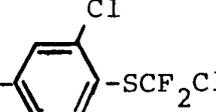
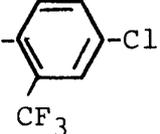
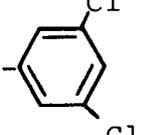
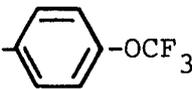
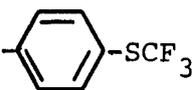
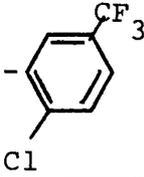
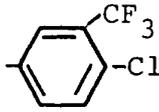
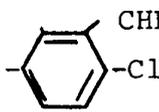
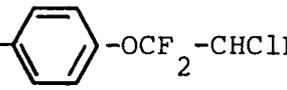
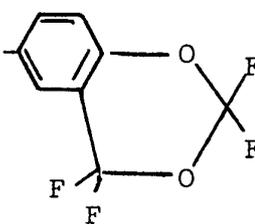
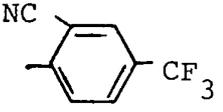
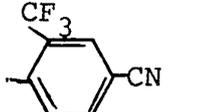
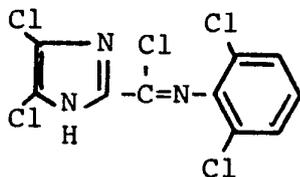
Beispiel Nr.	R	Fp°C
5		
198		266 (Acetonitril)
10		
199		>290 (Dioxan)
15		
200		290 (Chlorbenzol)
20		
201		280
25		
202		205 (Acetonitril)
30		
35		
203		244 (Acetonitril)
40		
204		215 (Acetonitril)
45		
205		>290 (Dioxan)
50		
206		202 (Acetonitril)
55		
207		254 (Acetonitril)
60		
65		
208		211 (Acetonitril)

TABELLE (Fortsetzung)

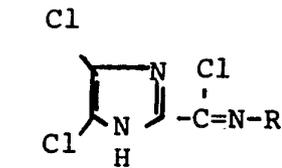
Beispiel Nr.	R	Fp°C
209		236 (Acetonitril)
210		254 (Acetonitril)
211		202 (Acetonitril)
212		218 (Acetonitril)
213		280 (Acetonitril)
214		265 (Toluol)

Beispiel 215



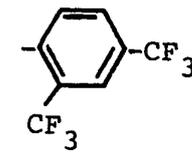
Zu einer Mischung aus 81 g (0,5 Mol) feingepulvertem 2,6-Dichloranilin, 500 ml Wasser und 75 g (ca. 0,75 Mol) 37%iger wässriger Salzsäure wird bei 55-60°C unter Rühren eine Lösung von 109 g (0,5 Mol) 4,5-Dichlor-2-dichlormethylimidazol in 125 ml Dioxan in etwa 10-15 Minuten zugetropfelt. Nach etwa zweistündigem Nachrühren wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 159 g (92% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid. Aus Acetonitril oder aus Chloroform lange Spiesse vom Zersetzungspunkt etwa 200°C.

In ähnlicher Weise können die folgenden 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-arylimidchloride der allgemeinen Formel

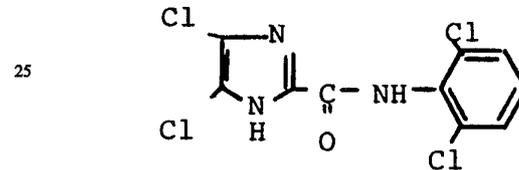


erhalten werden:

TABELLE

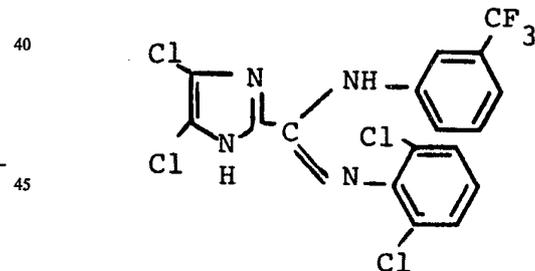
Beispiel Nr.	R	Fp°C
216		170 (Cyclohexan)

Beispiel 217



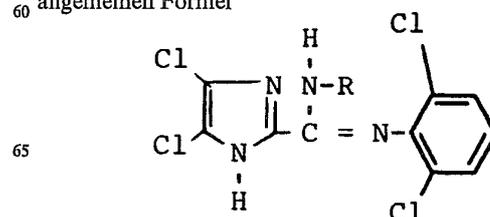
25 g (0,73 Mol) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (Herstellung siehe Beispiel Nr. 202) werden mit 125 g konzentrierter Schwefelsäure etwa 5 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf Eis ausgetragen, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 18,5 g (78% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-(2,6-dichloramidid). Schmelzpunkt 296°C (aus Acetonitril).

Beispiel 218



19 g (0,12 Mol) 3-Trifluormethyl-anilin in 500 ml Wasser werden mit 34,4 g (0,1 Mol) feingepulvertem 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (siehe Beispiel Nr. 202) versetzt und unter Rühren 5-10 Minuten auf etwa 100°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 46 g (98% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-N'-(3-trifluormethylphenyl)-amidin. Schmelzpunkt 205°C (aus Acetonitril).

In ähnlicher Weise können die folgenden Amidine der allgemeinen Formel



erhalten werden.

TABELLE

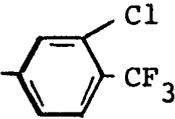
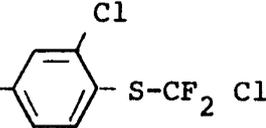
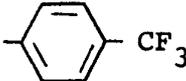
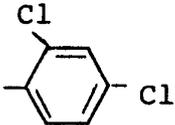
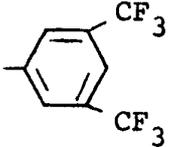
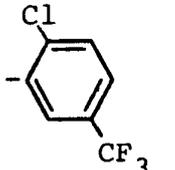
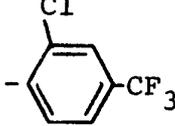
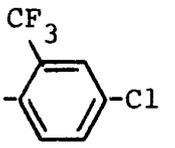
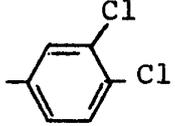
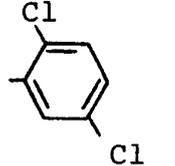
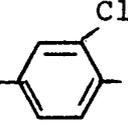
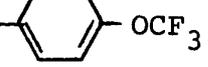
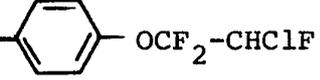
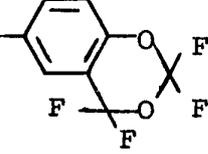
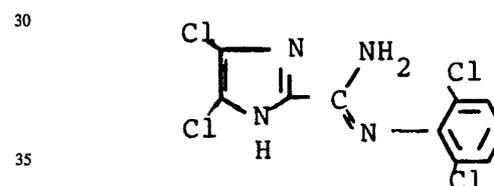
Beispiel Nr.	R	Fp°C
219		205 (Acetonitril)
220		165 (Acetonitril)
221		212 (Acetonitril)
222		192 (Acetonitril)
223		195 (Acetonitril)
224		190
225		170
226		158
227		250 (Acetonitril/ Dioxan)
228		182 (Acetonitril)

TABELLE (Fortsetzung)

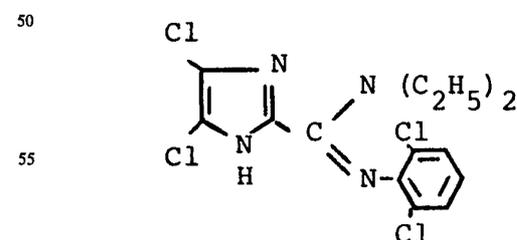
Beispiel Nr.	R	Fp°C
5		229
10		200 (Acetonitril)
15		165 (Acetonitril)
20		187 (Acetonitril)

Beispiel 232



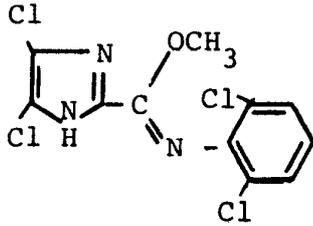
20 g (0,006 Mol) feingepulvertes 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (siehe Beispiel Nr. 202) werden unter Rühren in 200 ml konzentriertes wässriges Ammoniak eingetragen. Nach etwa einstündigem Nachrühren wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 15 g (77% der Theorie) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-amidin. Schmelzpunkt 270°C (aus Acetonitril).

Beispiel 233



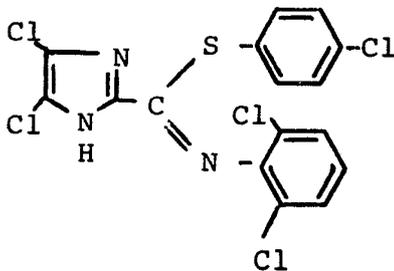
60 Eine Lösung von 17,2 g (0,05 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (siehe Beispiel Nr. 202) in 200 ml Dioxan wird bei 20-30°C mit 7,5 g Diethylamin versetzt. Nach einstündigem Nachrühren wird in Wasser ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18,5 g (97% d.Th.) 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-N',N'-diäthylamidin. Schmelzpunkt 175°C (aus Acetonitril).

Beispiel 234



In eine Lösung von 10 g (0,18 Mol) Kaliumhydroxid in 400 ml Methanol werden unter Rühren und Kühlung bei etwa 20°C 34,4 g (0,1 Mol) feingepulvertes 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (siehe Beispiel Nr. 202) eingetragen. Nach etwa einstündigem Nachrühren bei 20°C wird in Wasser ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 26 g (77% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-(2,6-dichlorphenylimido)-methyl-ester. Schmelzpunkt 203°C (aus Benzol).

Beispiel 235



Zu einer Lösung von 4 g (0,071 Mol) Kaliumhydroxid und 9 g (0,062 Mol) 4-Chlor-thiophenol in 200 ml Wasser

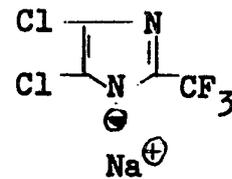
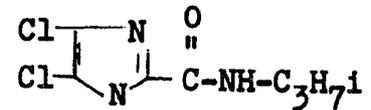
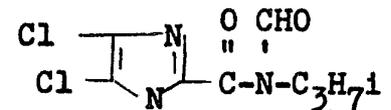
werden bei 20-25°C unter Rühren 17,2 g (0,05 Mol) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-N-(2,6-dichlorphenyl)-imidchlorid (siehe Beispiel Nr. 202) in feingepulverter Form gegeben. Nach etwa fünfstündigem Nachrühren bei 20-25°C wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 18 g (80% der Theorie) 4,5-Dichlor-imidazol-2-carbonsäure-(2,6-dichlorphenylimido)-(4-chlorphenyl)-thioester. Schmelzpunkt 190°C (aus wenig Isopropanol).

Analog dem bei Beispiel Nr. 142 beschriebenen Verfahren können folgende Verbindungen hergestellt werden:

TABELLE

Beispiel Nr.

15

20  
23625  
23730  
238

35