



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 401 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 31/14

C 07 C 69/736

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 01 N / 319 606 8

(22) 07.09.88

(44) 28.02.91

(31) 8721706

(32) 15.09.87

(33) GB

8721221

09.09.87

8801485

22.01.88

8806317

17.03.88

8814734

21.06.88

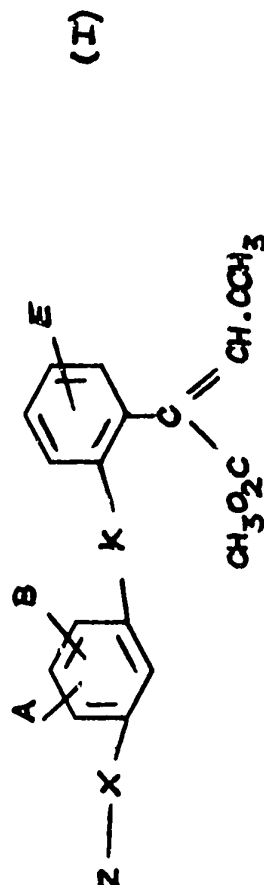
(71) siehe (73)

(72) Anthony, Vivienne M.; Heaney, Stephen P.; Beutement, Kevin; Clough, John M.; Crowley, Patrick J.; Godfrey, Christopher R. A.; de Fraine, Paul J.; Buckley, Alan J.; Hutchings, Michael G.; Ferguson, Ian, GB

(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, London, GB

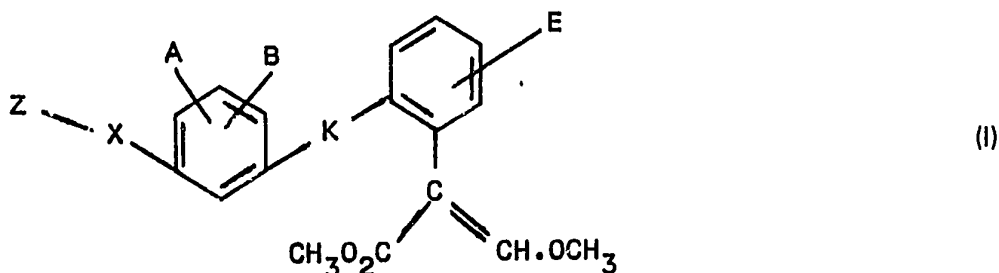
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung fungizider Verbindungen

(55) Fungizide; Verfahren; Herstellung; Verwendung;
Pilzinfektionen(57) Die Erfindung betrifft Verfahren für die Herstellung
fungizider Verbindungen der allgemeinen Formel (I),
welches beispielsweisea) das Behandeln einer Verbindung der Formel (II) mit einer
Verbindung der Formel CH_3L ; oderb) das Entfernen der Elemente von Methanol aus einer
Verbindung der Formel (IV) unter sauren oder basischen
Bedingungen umfaßt.Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen eignen
sich zur Bekämpfung von Pilzen, insbesondere
Pilzinfektionen an Pflanzen. Formel (I)

Patentansprüche:

1. Verfahren für die Herstellung einer fungiziden Verbindung der Formel (I)

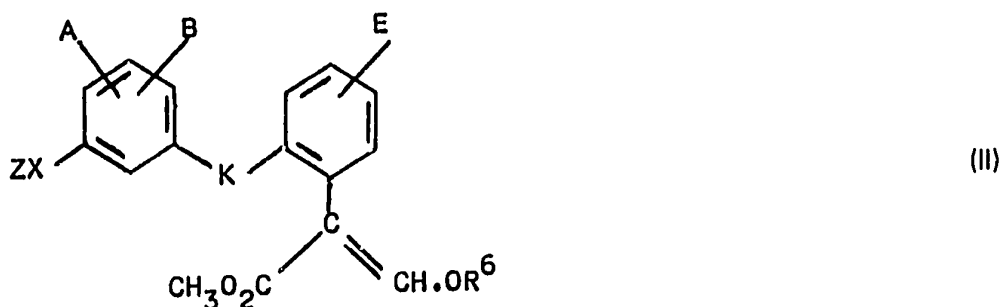


und Stereoisomere davon, bei denen K Sauerstoff oder Schwefel ist; Z wahlweise substituiertes Aryl oder wahlweise substituiertes Heteroaryl ist; X, O, S(O)_n, NR⁴, CR¹R², CHR⁵, CO, CR¹(OR²), C=CR¹R², CHR¹CHR², CR¹=CR², CHR¹CR²=CH, C≡C, OCHR¹, CHR¹O, OCHR¹O, S(O)_nCHR¹, S(O)_nCHR¹O, CHR¹S(O)_n, CHR¹OSO₂, NR⁴CHR¹, CHR¹NR⁴, CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCHR¹, COCHR¹O, CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,



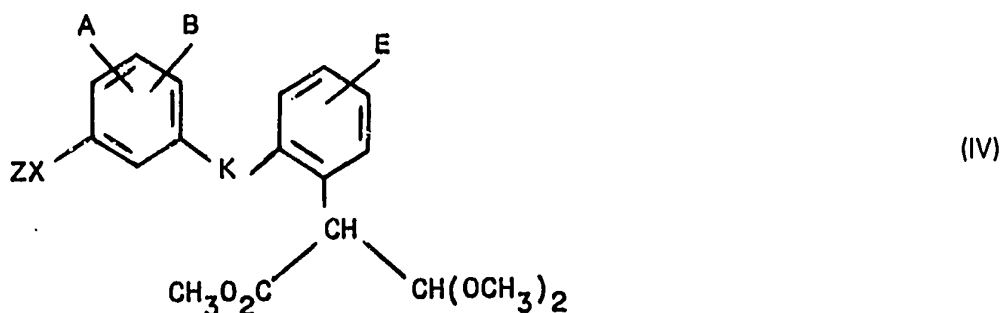
CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂, NR⁴CS, NR⁴CSO, NR⁴COS, NR⁴CONR⁴, S(O)_nNR⁴, NR⁴S(O)_n, CS₂, S₂C, CO.S, SCO, N=N, N=CR¹, CR¹=N, CHR¹CHR²CO(OH), CHR¹OCO, CHR¹SCO, CHR¹NR⁴CO, CHR¹NR⁴CO, CHR¹CHR²CO, O.N=CR¹, CHR¹O.N=CR², COOCR¹R², CHR¹CHR²CHR³, OCHR¹CHR², (CH₂)_mO, CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR², CHR¹S(O)_nCHR², CHR¹CHR²S(O)_n, CR¹=NNR⁴, NR⁴N=CR¹, CHR¹CONR², CHR¹OCO.NR², CH=CHCH₂O, COCHR¹CHR²O oder (R⁵)₂p⁺CHR²Q⁻ ist; A, B und E, die gleich oder verschieden sein können, H, Halogen, Hydroxy, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Alkylcarbonyl, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Nitro oder Cyano sind; R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sein können, H, C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl sind; R⁴ H, C₁₋₄-Alkyl oder COR¹ ist; R⁵ wahlweise substituiertes Phenyl ist; Q⁻ ein Halogenid anion ist; n 0, 1 oder 2 ist und m 3, 4 oder 5 ist, ausgenommen, daß, wenn Z nichtsubstituiertes Phenyl ist und X und K Sauerstoff sind, A, B und E nicht alle Wasserstoff sind, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:

a) Behandeln einer Verbindung der Formel (II):

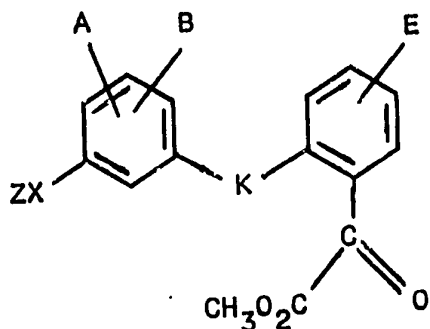


mit einer Verbindung der Formel CH₃L; oder

b) Entfernen der Elemente von Methanol aus einer Verbindung von Formel (IV):

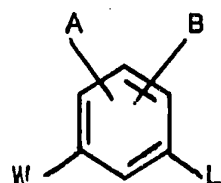


- unter sauren oder basischen Bedingungen; oder
c) Behandeln eines Ketoesters der Formel (VI):



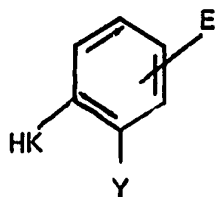
(VI)

- mit einem Methoxymethylenierungsreagens; oder
d) Umsetzen einer Verbindung der Formel (IX):



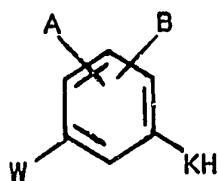
(IX)

mit einer Verbindung der Formel (X):



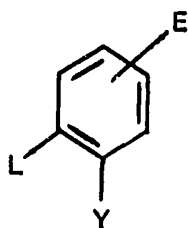
(X)

- in Anwesenheit einer Base; oder
e) Umsetzen einer Verbindung der Formel (XI):



(XI)

mit einer Verbindung der Formel (XII):



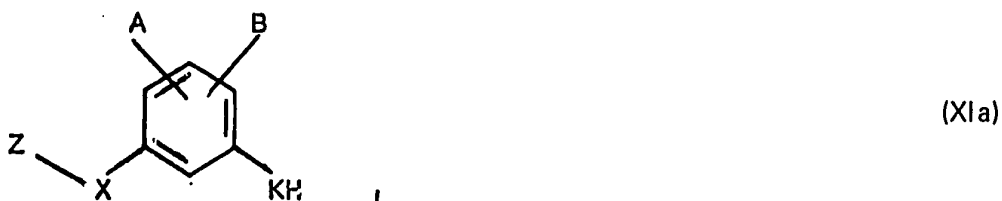
(XII)

in Anwesenheit einer Base, wobei A, B, E, K, Z und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, R⁶ ein Metallatom ist, L eine abgehende Gruppe ist, WZX oder eine Gruppe ist, die anschließend durch Standardverfahrenswesen in ZX umgewandelt wird, und Y die Gruppe CH₃O·CH=C-(CO₂CH₃) oder eine Gruppe ist, die anschließend nach Standardverfahrenswesen in eine solche Gruppe umgewandelt wird; oder

f) daß es das Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (XIIa):

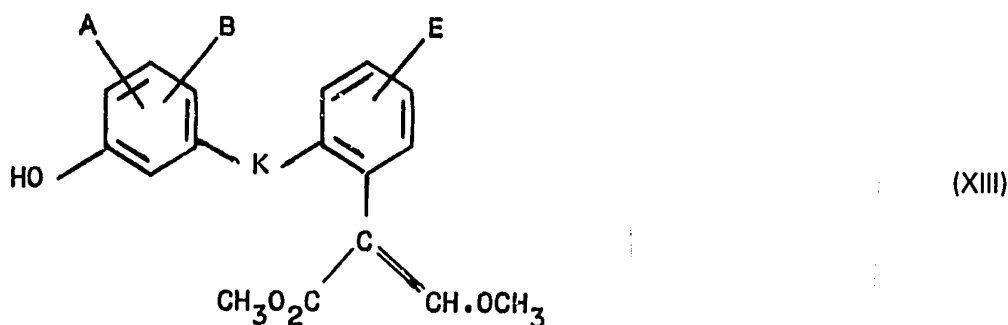


worin Y' Halogen ist und E die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem Phenol oder Thiophenol der allgemeinen Formel (XIa):



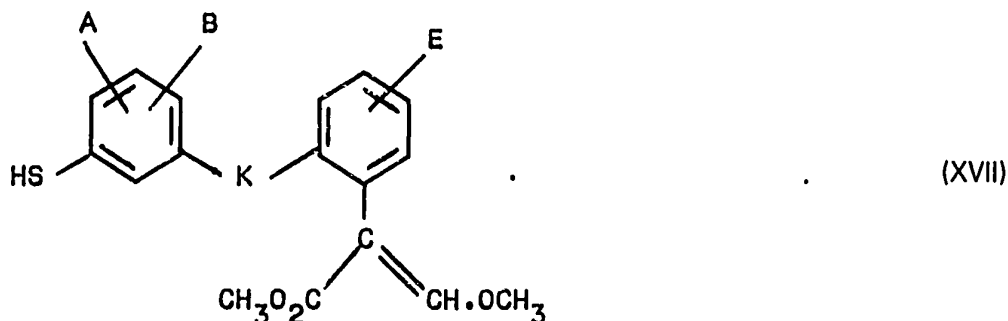
worin A, B, K, X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Anwesenheit einer Base, oder mit einem Salz des Phenols oder Thiophenols (XIa), vorzugsweise in Anwesenheit eines Katalysators, der ein geeignetes Übergangsmetall, ein Übergangsmetallsalz oder eine Verbindung oder ein Gemisch davon enthält, umfaßt, oder

g) das Umsetzen – in Anwesenheit einer Base – einer Verbindung der Formel (XIII):



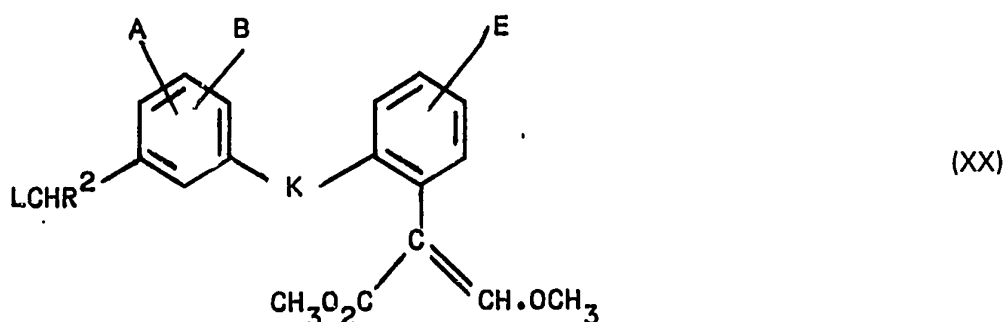
- I) wenn X O ist, mit einer Verbindung ZL; oder
- II) wenn X SO₂O ist, mit einer Verbindung ZSO₂O; oder
- III) wenn X CHR¹O ist, mit einer Verbindung ZCHR¹L; oder

h) das Umsetzen – in Anwesenheit einer Base – einer Verbindung der Formel (XVII):

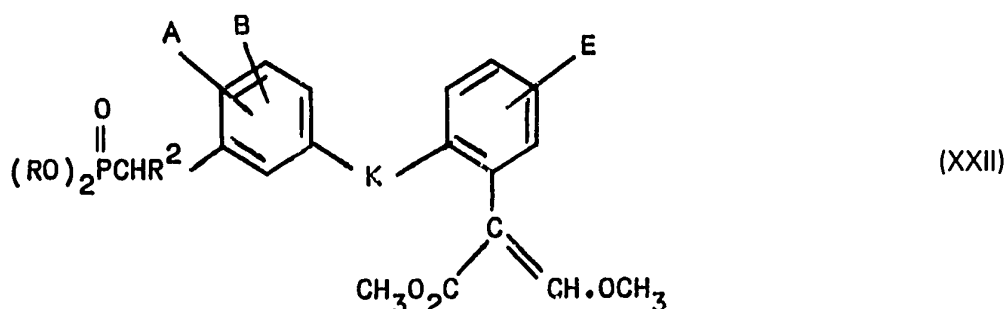


- I) wenn X B ist, mit einer Verbindung ZL; oder
- II) wenn X CHR¹O ist, mit einer Verbindung ZCHR¹L; oder

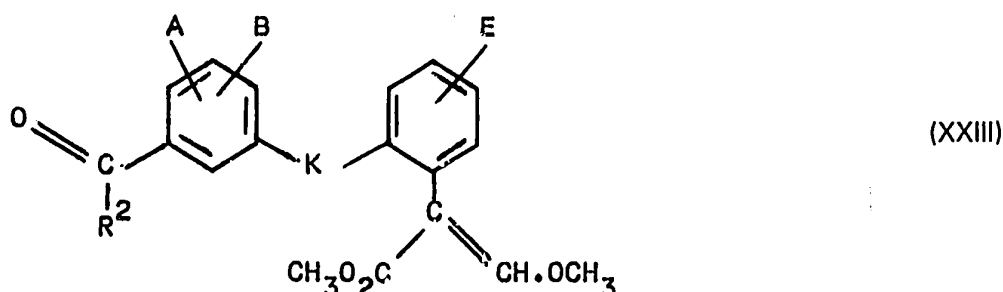
- i) das Umsetzen – in Anwesenheit einer Base – einer Verbindung von Formel (XX):



- l) wenn X OCHR² ist, mit einer Verbindung ZOH; oder
 II) wenn X (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻ ist und L Halogenid ist, mit einem Phosphin der Formel Z(R⁵)₂P; oder
 j) wenn X CR¹=CR² ist, das Umsetzen – in Anwesenheit einer Base – einer Verbindung der Formel (XXII):

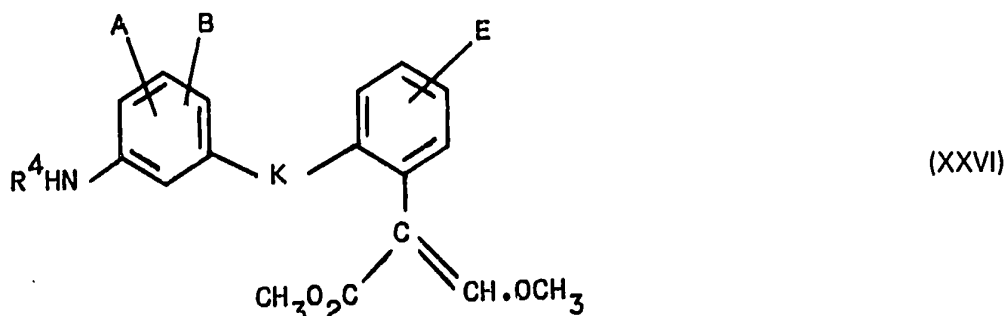


- mit einem Aldehyd oder Keton der Formel ZR¹C=O; oder
 k) wenn X CR¹=CR² ist,
 l) das Behandeln einer Verbindung der Formel (XXIII):



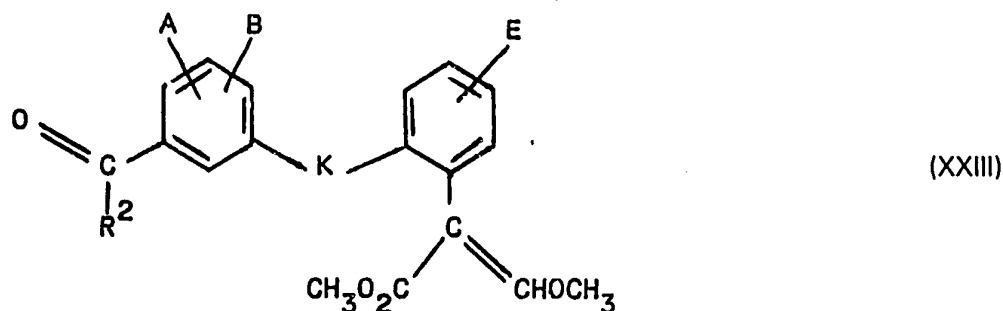
mit einem Phosphonatanion der Formel ZR¹C⁻P(O)(OR)₂M⁺ oder dem entsprechenden Phosphoran; oder

- II) das Umsetzen einer Verbindung der Formel I worin X (R⁵)₂P⁺CHR²Q⁻ ist, nacheinander mit einer Base und einer Carbonylverbindung der Formel ZCOR¹; oder
 l) wenn X CHR¹CHR² ist, das Reduzieren des Produkts von (e); oder
 m) wenn X CONR⁴ ist, das Umsetzen einer Verbindung der Formel (XXVI):



- l) in Anwesenheit einer Base, mit einem Säurehalogenid der Formel ZCOQ; oder
 II) in Anwesenheit eines Dehydratisierungsmittels, mit einer Säure der Formel ZCO₂H;
 oder

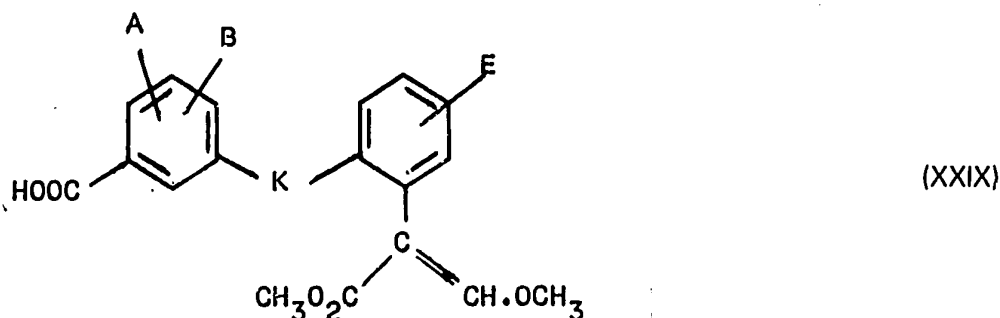
n) das Umsetzen eines Aldehyds oder Ketons der Formel (XXIII):



- I) wo $XON-CR^2$, CHR^1ON-CR^2 oder NR^1N-CR^2 ist, mit einem Oxyamin der Formel $ZONH_2$ oder $ZCHR^1ONH_2$ oder mit einem Hydrazin der Formel ZNR^1NH_2 ; oder
- II) wo $XCR^2(OH)$ oder $CR^1R^2CR^2(OH)$ ist, mit einem Grignard-Reagens der Formel $ZMgHal$ oder ZCR^1R^2MgHal ; oder
- III) wo XNR^1CHR^2 oder $CR^1R^2NR^1CHR^2$ ist, mit einem Amin der Formel $ZNHR^1$ oder $ZCR^1R^2NHR^1$ in Anwesenheit eines Reduktionsmittels; oder
- IV) wo $XN-CR^2$ oder $CR^1R^2N=CR^2$ ist, mit einem Amin der Formel ZNH_2 oder $ZCR^1R^2NH_2$ in Abwesenheit eines Reduktionsmittels; oder

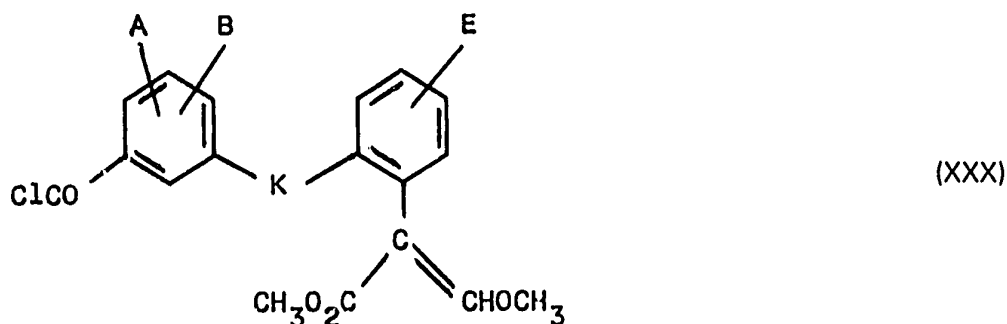
o) wo XO_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^4CO oder CHR^1NR^4CO ist,

I) das Behandeln einer Carbonsäure der Formel (XXIX):



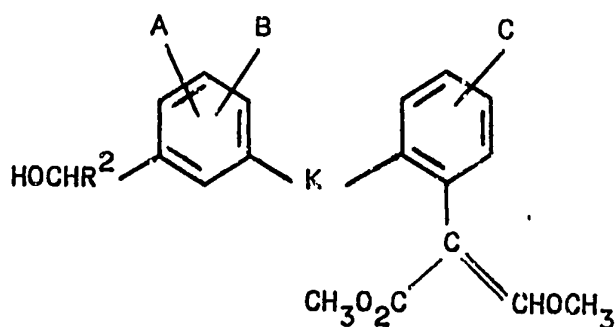
mit einem entsprechenden Alkohol, Thiol oder Amin in Anwesenheit eines Standard-Kupplungsreagens wie Dicyclohexylcarbodimid oder Carbonyldiimidazol in einem geeigneten Lösungsmittel; oder

II) das Umsetzen eines Säurechlorids der Formel (XXX):



mit einer Verbindung der Formel ZOH , $ZCHR^1OH$, ZSH , $ZCHR^1SH$, ZNR^4H oder $ZCHR^1NR^4H$ in einem geeigneten Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base; oder

p) wo $XOCHR^2$ ist, das Umsetzen einer Verbindung der Formel (XXVIII):



(XXVIII)

mit einer Verbindung der Formel ZL; wobei A, B, E, K, R¹, R², R⁴, R⁵ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, L eine abgehende Gruppe ist, Q und Hal Halogen sind, R eine Alkylgruppe und M⁺ ein Metallion ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen Z wahlweise substituiertes Heteroaryl ist und X Sauerstoff ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, bei denen X etwas anderes als Sauerstoff ist.
4. Fungizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 und ein für Fungizide annehmbares Träger- oder Verdünnungsmittel dafür enthält.
5. Methode zur Bekämpfung von Pilzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie das Aufbringen einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 4 auf Pflanzen, auf Pflanzensamen oder auf den Ort, wo sich Pflanzen oder Samen befinden, umfaßt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von fungiziden Verbindungen, die zur Bekämpfung von Pilzen, insbesondere Pilzinfektionen an Pflanzen, geeignet sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

EP-A-0178826 beschreibt fungizide Derivate von Propensäure und führt die Verbindung (E)-Methyl-2-/2-(3-phenoxyphenoxy)-phenyl/-3-methoxypropenoat an.

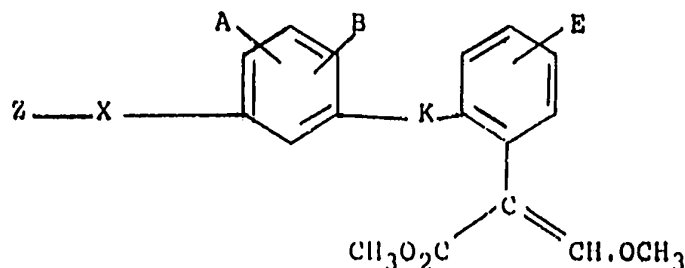
Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäß hergestellten Fungizide wirken an bestimmten Kulturpflanzen sicherer als bekannte Verbindungen mit verwandter Struktur. Die Verbindungen eignen sich auch für fungizide Zwecke in der Industrie, z.B. für die Verhinderung des Pilzbefalls von Holz, Fellen, Leder und von Anstrichfilmen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

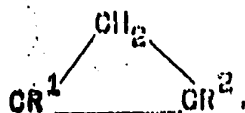
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für neue Verbindungen bereitzustellen, die als Fungizide geeignet sind.

Durch die Erfindung wird eine Verbindung der Formel (I):



(i)

und Stereoisomere davon zur Verfügung gestellt, worin K Sauerstoff oder Schwefel ist, Z wahlweise substituiertes Aryl oder wahlweise substituiertes Heteroaryl ist; X O, S(O)_n, NR⁴, CR¹R², CHR⁵, CO, CR¹(OR²), C=CR¹R², CHR¹CHR², CR¹=CR², CHR¹CR²=CH, C≡C, OCHR¹, CHR¹O, OCHR¹O, S(O)_nCHR¹, S(O)_nCHR¹O, CHR¹S(O)_n, CHR¹OSO₂, NR⁴CHR¹, CHR¹NR⁴, CO₂, O₂C, SO₂O, OSO₂, CO.CO, COCHR¹, COCHR¹O, CHR¹CO, CHOH.CHR¹, CHR¹.CHOH,



CONR⁴, OCONR⁴, NR⁴CO, CSNR⁴, OCS.NR⁴, SCO.NR⁴, NR⁴CO₂, NR⁴CS, NR⁴CSO, NR⁴COS, NR⁴CONR⁴, S(O)_nNR⁴, NR⁴S(O)_n, CS₂, S₂C, CO.S, SCO, N=N, N=CR¹, CR¹=N, CHR¹CHR²CH(OH), CHR¹OCO, CHR¹SCO, CHR¹SCO, CHR¹NR⁴CO, CHR¹NR⁴COR⁴, CHR¹CHR²CO, O.N=CR¹, CHR¹O.N=CR², CO.OCR¹R², CHR¹CHR²CHR³, OCHR¹CHR², (CH₂)_nC, CHR¹OCHR², CHR¹CHR²O, OCHR¹CHR²O, S(O)_nCHR¹CHR², CHR¹S(O)_nCHR², CHR¹CHR²S(O)_n, CR¹=NNR⁴, NR⁴N=CR¹, CHR¹CONR², CHR¹OCO.NR², CH=CHCH₂O, COCHR¹CHR²O oder (R⁵)₂P⁺CHR²O⁻ ist; A, B und E, die gleich oder verschieden sein können, H, Hydroxy, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Alkylcarbonyl, C₁₋₄-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Nitro oder Cyano sind; R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sein können, H, C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl sind; R⁴ H, C₁₋₄-Alkyl oder COR¹ ist; R⁵ wahlweise substituiertes Phenyl ist; Q⁻ ein Halogenidanion ist; n 0, 1 oder 2 und m 3, 4 oder 5 ist, ausgenommen, daß, wenn Z nichtsubstituiertes Phenyl ist und X und K Sauerstoff sind, A, B und E nicht alle Wasserstoff sind.

Von besonderem Interesse sind jene Verbindungen, bei denen X ist; O, insbesondere, wenn Z wahlweise substituiertes Heteroalkyl ist, S, SO₂, NH, NCH₃, NCOCH₃, CH(C₆H₅), CH(OH), CH=CH, GCH₂, CH₂O, CH(CH₃)O, S(O)CH₂, S(O)₂CH₂, SO₂O, CO.CH₂O oder CO₂CH₂ und ganz besonders O, CH₂O, OCH₂, SO₂O oder CH(OH).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und werden mitunter in Form von Gemischen geometrischer Isomere gewonnen. Diese Gemische können jedoch in einzelne Isomere getrennt werden, und die Erfindung umfaßt solche Isomere und Gemische davon in allen Verhältnissen einschließlich jener, die im wesentlichen aus dem (Z)-Isomer bestehen, und jener, die im wesentlichen aus dem (E)-Isomer bestehen.

Die Einzelisomere, die aus der unsymmetrisch substituierten Doppelbindung der Propenoatgruppe entstehen, werden durch die gewöhnlich verwendeten Buchstaben „E“ und „Z“ gekennzeichnet. Diese Termini werden gemäß dem Cahn-Ingold-Prelog-System definiert, das in der Literatur vollständig beschrieben ist (siehe zum Beispiel, J. March, „Advanced Organic Chemistry“ (Moderne organische Chemie“, 3. Auflage, Wiley-Interscience, S. 109 ff.).

Gewöhnlich ist ein Isomer fungizid wirksamer als das andere, wobei das wirksamere Isomer in der Regel dasjenige ist, bei dem sich die Gruppen -CO₂CH₃ und -OCH₃ auf gegenüberliegenden Seiten der olefinischen Bindung der Propenoatgruppe ((E)-Isomer) befinden. Diese (E)-Isomere bilden eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

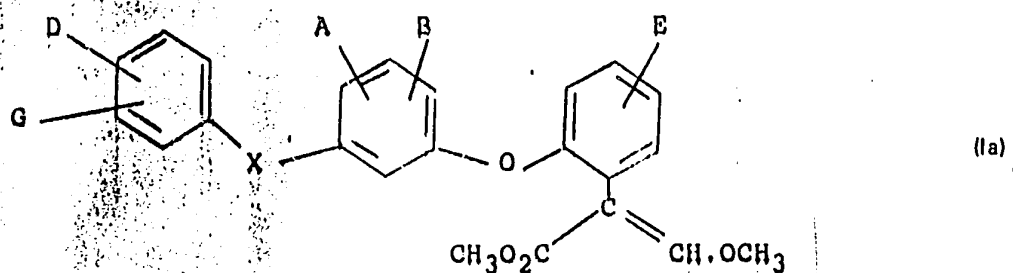
Der Substituent Z in Verbindung (I) ist wahlweise substituiertes Aryl oder wahlweise substituiertes Heteroaryl. Wo es die Wertigkeit erlaubt, kann jede der wahlweise substituierten Gruppen Aryl oder Heteroaryl bis zu 5 Substituenten tragen. Der Begriff „Aryl“ schließt insbesondere Phenyl und Naphthyl ein. Der Begriff „Heteroaryl“ schließt 5- und 6gliedrige heterocyclische Gruppen, die jeweils einen oder mehrere der Heteroatome O, S und N (vorzugsweise S; der N) enthalten, kondensierte benzoide und heteroaromatische Ringsysteme und in jedem Fall die entsprechenden N-Oxide ein. Beispiele für Heteroarylgruppen, die Z darstellen kann, sind Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Triazinyl, 1,2,4,5-Tetrazinyl, 1,2,3- und 1,2,4-Triazolyl, Thienyl, Furyl, Pyrrolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Chinoxalyl, Isochinolyl, Chinoxalyl, Benzothienyl, Benzoxazolyl und Benzthiazolyl und, wo es angemessen ist, die entsprechenden N-Oxide. Substituenten, die in den wahlweise substituierten Aryl- und Heteroarylkomponenten vorhanden sein können, schließen einen oder mehrere der folgenden ein: Halogen, Hydroxy, Mercapto, C₁₋₄-Alkyl (insbesondere Methyl und Ethyl), C₂₋₄-Alkenyl (insbesondere Allyl), C₂₋₄-Alkynyl (insbesondere Propargyl), C₁₋₄-Alkoxy (insbesondere Methoxy), C₂₋₄-Alkenyloxy (insbesondere Allyloxy), C₂₋₄-Alkynyloxy (insbesondere Propargyloxy), Halogen(C₁₋₄)alkyl (insbesondere Trifluormethyl), Halogen(C₁₋₄)alkoxy (insbesondere Trifluormethoxy), C₁₋₄-Alkylthio (insbesondere Methylthio), Hydroxy(C₁₋₄)alkyl, C₁₋₄-Alkoxy(C₁₋₄)alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, wahlweise substituiertes Aryl (insbesondere wahlweise substituiertes Phenyl), wahlweise substituiertes Heteroaryl (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinyl oder Pyrimidinyl), wahlweise substituiertes Aryloxy (insbesondere wahlweise substituiertes Phenoxy), wahlweise substituiertes Heteroaryloxy (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinyloxy oder Pyrimidinyloxy), wahlweise substituiertes Aryl(C₁₋₄)alkyl (insbesondere wahlweise substituiertes Benzyl, wahlweise substituiertes Phenethyl und wahlweise substituiertes Phenyl-n-propyl), worin die Alkylkomponente wahlweise mit Hydroxy substituiert ist, wahlweise substituiertes Heteroaryl(C₁₋₄)alkyl (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinyl- oder Pyrimidinyl(C₁₋₄)alkyl), wahlweise substituiertes Aryl(C₂₋₄)alkenyl (insbesondere wahlweise substituiertes Phenylethenyl), wahlweise substituiertes Heteroaryl(C₂₋₄)alkenyl (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinylethenyl oder Pyrimidinylethenyl), wahlweise substituiertes Aryl(C₁₋₄)alkoxy (insbesondere wahlweise substituiertes Benzoyloxy), wahlweise substituiertes Heteroaryl(C₁₋₄)alkoxy (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinyl- oder Pyrimidinyl(C₁₋₄)alkoxy), wahlweise substituiertes Aryloxy(C₁₋₄)alkyl (insbesondere Phoxymethyl), wahlweise substituiertes Heteroaryloxy(C₁₋₄)alkyl (insbesondere wahlweise substituiertes Pyridinyloxy- oder Pyrimidinyloxy(C₁₋₄)alkyl), Acyloxy, einschließlich C₁₋₄-Alkanoyloxy (insbesondere Acetyloxy) und Benzoyloxy, Cyano, Thiocyanato, Nitro, -NR⁴R⁴, -NHCOR⁴, -NHCONR⁴R⁴, -CONR⁴R⁴, -COOR⁴, -OSO₂R⁴, -SO₂R⁴, -COR⁴, -CR⁴=NR⁴ oder -N=CR⁴R⁴, worin R⁴ und R⁴ unabhängig Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen, wobei die Phenyl- und Benzylgruppen wahlweise mit Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy substituiert sind.

Substituenten, die in den Aryl- oder Heteroarylringen aller vorhergehenden Substituenten und im Phenylring von R⁵ vorhanden sein können, umfassen einen oder mehrere der folgenden: Halogen, Hydroxy, Mercapto, C₁₋₄-Alkyl, C₂₋₄-Alkenyl, C₂₋₄-Alkynyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₂₋₄-Alkenyloxy, C₂₋₄-Alkynyloxy, Halogen(C₁₋₄)alkyl, Halogen(C₁₋₄)alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Hydroxy(C₁₋₄)alkyl, C₁₋₄-Alkoxy(C₁₋₄)alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl(C₁₋₄)alkyl, Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Cyano, Thiocyanato, Nitro, -NR⁴R⁴, -NHCOR⁴, -NHCONR⁴R⁴, -CONR⁴R⁴, -COOR⁴, -OSO₂R⁴, -SO₂R⁴, -COR⁴, -CR⁴=NR⁴ oder -N=CR⁴R⁴, worin R⁴ und R⁴ die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

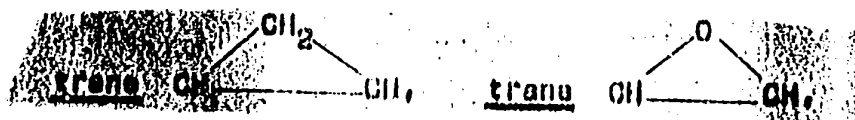
Wenn einer der Substituenten A, B und E C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy ist, kann die Alkylkomponente in Form von geraden oder verzweigten Ketten vorliegen, d. h., die Komponente kann Methyl, Ethyl, n- oder Iso-Propyl oder n-, sec-, Iso- oder t-Butyl sein. Weitere Bezugnahmen hierin auf C₁₋₄-Alkyl und C₁₋₄-Alkoxy haben die gleiche Bedeutung. C₂₋₄-Alkenylgruppen können in Form von geraden oder verzweigten Ketten vorliegen, und, wo es angemessen ist, können sie entweder (E)- oder (Z)-Konfiguration aufweisen. Beispiele für solche Gruppen sind Vinyl, Allyl, -C(CH₃)₂CH₂ und (E)- und (Z)-Crotyl.

Die Substituenten A und B befinden sich vorzugsweise in der 4- und 5-Stellung des Phenylrings, und der Substituent E ist vorzugsweise eine kleine Gruppe oder ein einzelnes Atom wie Wasserstoff oder Halogen. Gewöhnlich sind E und eins oder beide von A und B Wasserstoff.

Nach einem Aspekt umfaßt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Ia):

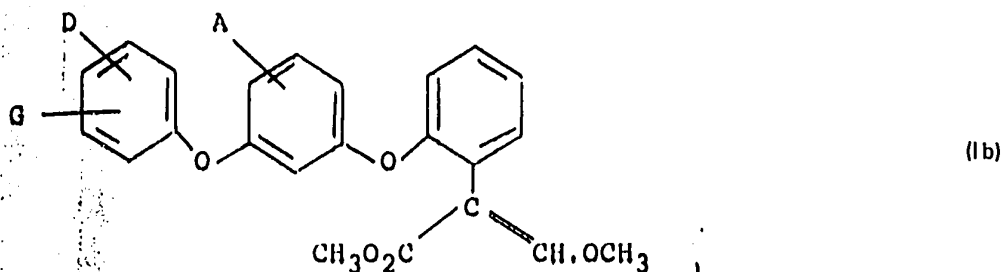


In der XO , $S(O)_n$, worin n 0, 1 oder 2 ist, NH , NCH_3 , NCH_2CH_3 , $NCOCH_3$, $NCH(CH_3)_2$, CH_2 , $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, CO , $C=CH_2$, $C=C(CH_3)_2$, CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, $(E)-CH=CH$, $(Z)-CH=CH$, $(E)-C(CH_3)=C(CH_3)$, $C\equiv C$, OCH_2 , $OCH(CH_3)$, $(CH_2)_pO$, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, $CH(CH_3)O$, SCH_2 , $SCH(CH_3)$, $S(O)CH_2$, $S(O)CH(CH_3)$, $S(O)_2CH_2$, $S(O)_2CH(CH_3)$, CH_2S , $CH(CH_3)S$, $CH_2S(O)$, $CH(CH_3)S(O)$, $CH_2S(O)_2$, $CH(CH_3)S(O)_2$, $NHCH_2$, $N(CH_3)CH_2$, $N(COCH_3)CH_2$, $NHCH(CH_3)$, $N(CH_3)CH(CH_3)$, $N(COCH_3)CH(CH_3)$, CH_2NH , $CH_2N(CH_3)$, $CH_2N(COCH_3)$, $CH(CH_3)NH$, $CH(CH_3)N(CH_3)$, $CH(CH_3)N(COCH_3)$, CO_2 , O_2C , SO_2O , OSO_2 , $CO.CO$, $COCH_2$, $COCH(CH_3)$, CH_2CO , $CH(CH_3)CO$, $CH(OH)CH_2$, $CH(OH)CH(CH_3)$, $CH_2CH(OH)$, $CH(CH_3)CH(OH)$, $CONH$, $CON(CH_3)$, $CON(CH_2CH_2CH_3)$, $CON(CHO)$, $CON(COCH_3)$, $NHCO$, $N(CH_3)CO$, $N(CH_2CH_3)CO$, $N(CH_3)CO$, $N(COCH_3)CO$, $CSNH$, $NHCS$, $N(CH_3)CS$, SO_2NH , $SO_2N(CH_3)$, $NHSO_2$, $N(CH_3)SO_2$, $N(CH_2CH_3)SO_2$, CS_2 , S_2C , COS , SCO , $(E)-N=N$, $(E)-N=CH$, $(E)-N=C(CH_3)$, $(E)-CH_2=N$, $(E)-C(CH_3)=N$, $CH_2CH_2CH_2$, $CH(CH_3)CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)CH_2$, $CH_2CH_2CH(CH_3)$, OCH_2CH_2 , CH_2OCH_2 , SCH_2CH_2 , $S(O)CH_2CH_2$, $S(O)_2CH_2CH_2$, $CH_2S(O)CH_2$, $CH_2S(O)_2CH_2$, CH_2CH_2S , $CH_2CH_2S(O)$, $CH_2CH_2S(O)_2$, $(E)-CH=NNH$, $(E)-C(CH_3)=NNH$, $(E)-CH=NN(CH_3)$, $(E)-NHN=CH$, $(E)-NHN=C(CH_3)$, $(E)-N(CH_3)N=CH$, CH_2CONH , $CH(CH_3)CON(CH_3)$, $CH(CH_3)CON(CH_3)$, $(E)-CH=CHCH_2O$, $COCH_2CH_2O$,



$CH(C_6H_5)$, $COCH_2O$, $CH(OH)$, CO_2CH_2 , $(C_6H_5)_2P^+CH_2Br^-$, CH_2OCO , CH_2NHCO , CH_2SCO , OCH_2 , OCH_2CH_2O , $S(O)CH_2O$, $COCH(CH_3)O$, $(E)-CH_2ON=CH$, $(Z)-CH_2ON=CH$, $CH_2CH_2CH(OH)$, $(E)-CH_2CH=CH$, $C(CH_3)(CH_2OSO_2CH_2NHCO.NH, OCO.NH, NHCO.NH$ oder $CH_2OCO.NH$ ist; A H, Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Acetyl oder Phenoxy ist; B und E H oder Halogen sind; D H, Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Nitro, Cyano, Halogen(C_{1-4})alkyl (insbesondere Trifluormethyl), Halogen(C_{1-4})alkoxy (insbesondere Trifluormethoxy), Phenyl, Phenoxy, $NHCOR^6$, $NHSO_2R^6$, NR^7R^8 , CO_2R^7 ist, worin R^6 C_{1-4} -Alkyl (insbesondere Methyl) oder Phenyl ist und R^7 und R^8 unabhängig H oder C_{1-4} -Alkyl oder $CH_3O_2C.C=CH.OCH_3$ sind und G H, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy oder Nitro ist; oder D und G, wenn sie benachbart sind, zusammen einen Benzen- oder Pyridinring bilden; vorausgesetzt, daß, wenn A, B, D, E und G alle H sind, X nicht O ist. Insbesondere schließt die Erfindung eine Verbindung mit der Formel (Ia) ein, in der X O, $S(O)_n$, worin n 0, 1 oder 2 ist, CH_2 , CH_2CH_2 , OCH_2 , $(CH_2)_pO$, worin p eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, OCH_2O , OCH_2CH_2O , $CH(OH)$, CO , CO_2 , O_2C , COS , SCO , CO_2CH_2 , SO_2O , $(E)-CH=CH$, $(Z)-CH=CH$, $(E)-CH=CHCH_2O$, $CH(CH_3)O$, SCH_2 , SCH_2O , $S(O)CH_2$, $S(O)CH_2O$, $S(O)_2CH_2$, $CONH$, NH , NCH_3 , CH_2NH , $N(CH_3)CH_2$, $NHCO$, $CH_2OCO.NH$, $NCOCH_3$, $NHSO_2$, $(E)-N=N$, $(Z)-N=N$, $(E)-N=CH$, $(E)-N(CH_3)N=CH$, $(E)-CH_2ON=N$, $(Z)-CH_2ON=CH$, $CH(C_6H_5)$, $COCH_2O$, $COCH(CH_3)O$, CH_2OCO , CH_2NHCO , CH_2SCO oder $(C_6H_5)_2P^+CH_2Br^-$ ist; A H, Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Acetyl oder Phenoxy ist; B und E beide H sind; D H, Hydroxy, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Phenyl, Phenoxy, Amino oder $CH_3O_2C.C=CH.OCH_3$ ist; und G H, Halogen, C_{1-4} -Methyl, Nitro ist; oder D und G, wenn sie benachbart sind, zusammen einen Benzen- oder Pyridinring bilden, vorausgesetzt, daß, wenn A, B, D, E und G alle H sind, X nicht O ist.

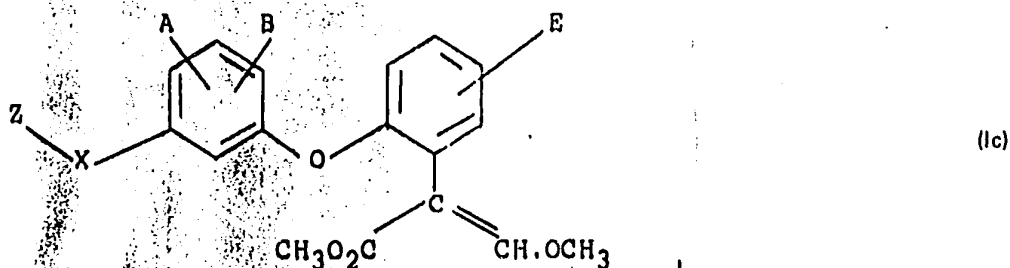
Nach einem weiteren Aspekt schließt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Ib) ein:



In der D und G unabhängig Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Phenyl, Phenoxy, $NHCOR^6$, $NHSO_2R^6$ und NR^7R^8 sind, worin R^6 bis R^8 die gleichen Bedeutungen haben, wie oben angegeben; und A Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Acetyl oder Phenoxy ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (Ib) sind diejenigen, bei denen D Wasserstoff ist, G 2- oder 3-Chloro, 3-Bromo, 2- oder 4-Methoxy, 3- oder 4-Nitro, 2- oder 3-Cyano oder 3- oder 4-Phenoxy ist und A Wasserstoff ist oder D und G beide Wasserstoff sind und A 4- oder 6-Bromo oder 4- oder 6-Acetyl ist.

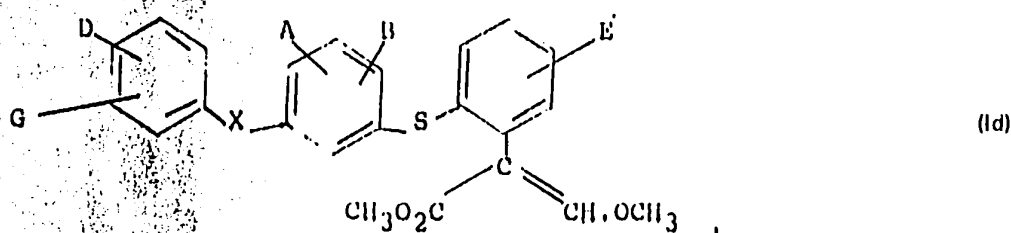
Nach noch einem weiteren Aspekt umfaßt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Ic):



In der Z Pyridinyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Chinolinyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl, Thienyl, Chinoxaliny, Thiazolyl, Isochinolinyl, Chinazolinyl, Purinyl, Oxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Furyl, Pyrrolyl oder Thienopyrimidinyl, jeweils wahlweise substituiert mit Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, Halogen(C₁₋₄)alkyl (insbesondere Trifluormethyl), Cyano, Nitro, COOR⁷, Phenyl, Phenoxy, C₁₋₄-Alkanoyl und CONR⁷R⁸ ist, worin R⁷ und R⁸ unabhängig H oder C₁₋₄-Alkyl sind und N-Oxiden davon; X O, S, NH, N(CH₃), SO₂O, CH₂, CH₂CH₂, OCH₂, CH₂O, CH(CH₃), CONH oder CO ist; A und B unabhängig H, Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Cyano, Nitro, Halogen(C₁₋₄)alkyl (insbesondere Trifluormethyl) oder Halogen(C₁₋₄)alkoxy (insbesondere Trifluormethoxy) sind; und E H oder Halogen ist.

Insbesondere umfaßt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Ic), worin XO, S, OCH₂, SO₂O, CH₂, CH₂O, CONH oder CCN(CH₃) ist; Z Pyridin-2-yl, Pyrimidin-2-yl, Pyrimidin-4-yl, Pyrimidin-5-yl, Pyrazin-2-yl, Pyridazin-3-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, Thien-2-yl, Pyrrol-2-yl, Chinolin-2-yl, Chinoxalin-2-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, Thiazol-4-yl, Benzthiazol-2-yl oder Benzoxazol-2-yl ist, jeweils wahlweise substituiert mit Halogen, Trifluormethyl, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Cyano oder Nitro und N-Oxiden davon, und A, B und E alle H sind.

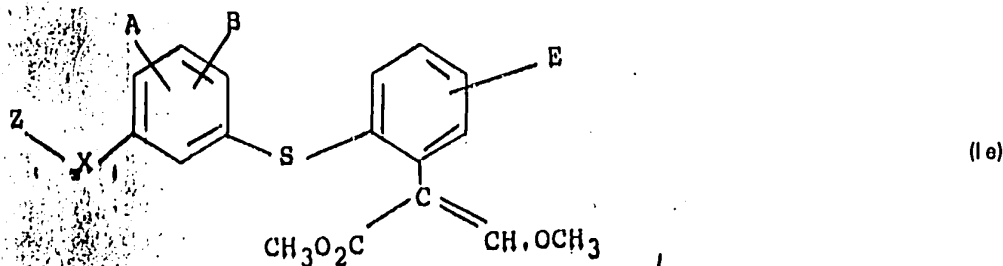
Nach noch einem weiteren Aspekt umfaßt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Id):



worin X, A, B, D, E und G die für die Verbindung (Ia) angegebenen Bedeutungen haben und worin XO ist und A, B, D und E alle H sind.

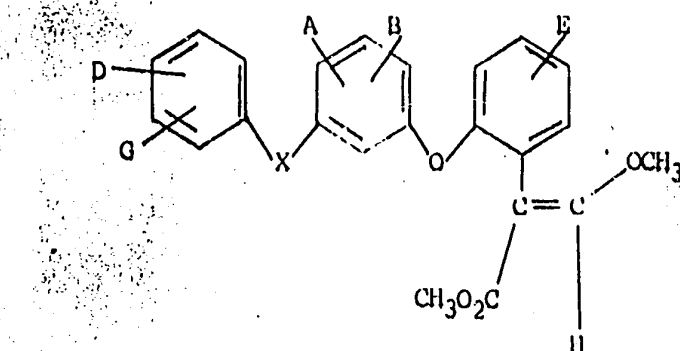
Verbindungen der Formel (Id) von besonderem Interesse sind diejenigen, worin XO, CH₂O oder SO₂O ist und A, B, D, E und G alle H sind oder D 2- oder 4-Nitro ist.

Nach noch einem weiteren Aspekt umfaßt die Erfindung eine Verbindung der Formel (Ie):



worin Z, X, A, B und E die für die Verbindung (Ic) angegebenen Bedeutungen haben. Verbindungen der Formel (Ie) von besonderem Interesse sind diejenigen, worin Z Pyrimidin-2-yl oder Pyrimidin-5-yl ist, XO ist und A, B und E alle H sind. Die Erfindung wird durch die in den nachfolgenden Tabellen I, II, III und IV aufgeführten Verbindungen näher veranschaulicht. In den Tabellen I, II, III und IV hat die Methyl-3-methoxypropenoatgruppe durchgehend die (E)-Konfiguration.

Tabelle I



Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
1	S	H	H	H	H	H	7.42	Gummi
2	SO	H	H	H	H	H	unklar	Gummi
3	SO ₂	H	H	H	H	H	unklar	Wachs
4	NH	H	H	H	H	H	7.44	Wachs
5	NCH ₃	H	H	H	H	H	7.44	Gummi
6	NCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	H		
7	NCOCH ₃	H	H	H	H	H	7.39	50-54
8	NCH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
9	CH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Gummi
10	CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
11	C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
12	CO	H	H	H	H	H	7.47	Gummi
13	C:CH ₂	H	H	H	H	H		
14	C:C(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H		
15	CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7.49	Gummi
16	CH(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
17	CH ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
18	(E)-CH:CH	H	H	H	H	H	7.49	Gummi
19	(E)-C(CH ₃):C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
20	C:C	H	H	H	H	H		
21	OCH ₂	H	H	H	H	H	7.46	Gummi
22	OCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
23	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.44	84
24	CH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7.39	99-102
25	SCH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Gummi
26	SCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
27	S(O)CH ₂	H	H	H	H	H	7.48	82-86
28	S(O)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
29	S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7.48	140-144
30	S(O) ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
31	CH ₂ S	H	H	H	H	H		
32	CH(CH ₃)S	H	H	H	H	H		
33	CH ₂ S(O)	H	H	H	H	H		
34	CH(CH ₃)S(O)	H	H	H	H	H		
35	CH ₂ S(O) ₂	H	H	H	H	H		
36	CH(CH ₃)S(O) ₂	H	H	H	H	H		
37	NHCH ₂	H	H	H	H	H		
38	N(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H	7.44	Gummi
39	N(COCH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
40	NHCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
41	N(CH ₃)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
42	N(COCH ₃)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
43	CH ₂ NH	H	H	H	H	H		
44	CH ₂ N(CH ₃)	H	H	H	H	H		
45	CH ₂ N(COCH ₃)	H	H	H	H	H		
46	CH(CH ₃)NH	H	H	H	H	H		
47	CH(CH ₃)N(CH ₃)	H	H	H	H	H		
48	CH(CH ₃)N(COCH ₃)	H	H	H	H	H		
49	CO ₂	H	H	H	H	H	7.46	94-95
50	O ₂ C	H	H	H	H	H	7.47	Öl
51	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7.40	Gummi

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olei- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
52	OSO ₂	H	H	H	H	H		
53	CO.CO	H	H	H	H	H		
54	COCH ₂	H	H	H	H	H		
55	COCH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
56	CH ₂ CC	H	H	H	H	H		
57	CH(CH ₃)CO	H	H	H	H	H		
58	CH(OH)CH ₂	H	H	H	H	H		
59	CH(OH)CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
60	CH ₂ CH(OH)	H	H	H	H	H		
61	CH(CH ₃)CH(OH)	H	H	H	H	H		
62	CONH	H	H	H	H	H	7.46	Gummi
63	CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
64	CON(CH ₂ CH ₂ CH ₃)	H	H	H	H	H		
65	CON(CHO)	H	H	H	H	H		
66	CON(COCH ₃)	H	H	H	H	H		
67	NHCO	H	H	H	H	H	7.40	Gummi
68	N(CH ₃)CO	H	H	H	H	H		
69	N(CH ₂ CH ₃)CO	H	H	H	H	H		
70	N(CHO)CO	H	H	H	H	H		
71	N(COCH ₃)CO	H	H	H	H	H		
72	CSN(CH ₃)	H	H	H	H	H		
73	CSNH	H	H	H	H	H		
74	NHCS	H	H	H	H	H		
75	N(CH ₃)CS	H	H	H	H	H		
76	SO ₂ NH	H	H	H	H	H		
77	SO ₂ N(CH ₃)	H	H	H	H	H		
78	NHSO ₂	H	H	H	H	H	7.43	Öl
79	N(CH ₃)SO ₂	H	H	H	H	H		
80	N(CH ₂ CH ₃)SO ₂	H	H	H	H	H		
81	CS ₂	H	H	H	H	H		
82	S ₂ C	H	H	H	H	H		
83	COS	H	H	H	H	H	7.38	87-91
84	SCO	H	H	H	H	H	7.50	Gummi
85	(E)-N:N	H	H	H	H	H		
86	(E)-N:CH	H	H	H	H	H	7.49 oder 7.50	Gummi
87	(E)-N:C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
88	(E)-CH:N	H	H	H	H	H		
89	(E)-C(CH ₃):N	H	H	H	H	H		
90	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
91	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
92	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂	H	H	H	H	H		
93	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)	H	H	H	H	H		
94	OCH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
95	CH ₂ OCH ₂	H	H	H	H	H		
96	CH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.48	Öl
97	SCH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
98	S(O)CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
99	S(O) ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
100	CH ₂ SCH ₂	H	H	H	H	H		
101	CH ₂ S(O)CH ₂	H	H	H	H	H		
102	CH ₂ S(O) ₂ CH ₂	H	H	H	H	H		
103	CH ₂ CH ₂ S	H	H	H	H	H		
104	CH ₂ CH ₂ S(O)	H	H	H	H	H		
105	CH ₂ CH ₂ S(O) ₂	H	H	H	H	H		
106	(E)-CH:NNH	H	H	H	H	H		
107	(E)-C(CH ₃):NNH	H	H	H	H	H		
108	(E)-CH:NN(CH ₃)	H	H	H	H	H		
109	(E)-NHN:CH	H	H	H	H	H		
110	(E)-NHN:C(CH ₃)	H	H	H	H	H		
111	(E)-N(CH ₃)N:CH	H	H	H	H	H	7.50	121.5- 123.5
112	CH ₂ CONH	H	H	H	H	H		
113	CH(CH ₃)CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
114	CH(CH ₃)CON(CH ₃)	H	H	H	H	H		
115	(E)-CH:CHCH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	Gummi

Tabelle I (Fortsetzung)

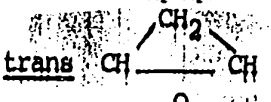
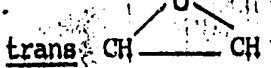
Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
116	COCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H		
117		H	H	H	H	H		
118		H	H	H	H	H		
119	O	2-Cl	H	H	H	H	7.48	51-54
120	O	3-Cl	H	H	H	H	7.48	Gummi
121	O	4-Cl	H	H	H	H		
122	O	2-F	H	H	H	H	7.50	Gummi
123	O	3-F	H	H	H	H	7.51	Gummi
124	O	4-F	H	H	H	H	7.35	Gummi
125	O	2-CH ₃	H	H	H	H	7.51	Gummi
126	O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.49	Gummi
127	O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.49	Gummi
128	O	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.46	Gummi
129	O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Gummi
130	O	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Gummi
131	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.47	Gummi
132	O	3-NO ₂	H	H	H	H	7.49	Gummi
133	O	4-NO ₂	H	H	H	H	7.44	67-71
134	O	2-CN	H	H	H	H	7.51	108-110
135	O	3-CN	H	H	H	H	7.51	Gummi
136	O	4-CN	H	H	H	H		
137	O	2-Br	H	H	H	H		
138	O	3-Br	H	H	H	H	7.48	Gummi
139	O	4-Br	H	H	H	H		
140	O	2-CF ₃	H	H	H	H		
141	O	3-CF ₃	H	H	H	H	7.49	Öl
142	O	4-CF ₃	H	H	H	H		
143	O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.46	Gummi
144	O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.48	Gummi
145	O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.50	Gummi
146	O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
147	O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
148	O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
149	O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
150	O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H	7.50	Gummi
151	O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
152	O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
153	O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
154	O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
155	O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
156	O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
157	O	3-Cl	5-Cl	H	H	H	7.53	Gummi
158	O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
159	O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
160	O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
161	O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
162	O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
163	O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
164	O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
165	O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
166	O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
167	O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
168	O	⊕	⊕	H	H	H		
169	O	⊕	⊕	H	H	H		
170	O	H	H	2-F	H	H		
171	O	H	H	4-F	H	H	7.51	Gummi
172	O	H	H	5-F	H	H		
173	O	H	H	6-F	H	H		
174	O	H	H	4-Cl	H	H		
175	O	H	H	5-Cl	H	H	7.41	Gummi
176	O	H	H	4-CH ₃	H	H		

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
177	O	H	H	5-CH ₃	H	H	7.47	Gummi
178	O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
179	O	H	H	5-CH ₃ O	H	H	7.42	Gummi
180*	O	H	H	4-Br	H	H	7.47	Gummi
181	O	H	H	5-Br	H	H		
182	O	H	H	4-CF ₃	H	H		
183	O	H	H	5-CF ₃	H	H		
184	O	H	H	4-NO ₂	H	H		
185	O	H	H	5-NO ₂	H	H		
186	O	H	H	4-CN	H	H		
187	O	H	H	5-CN	H	H		
188	O	H	H	4-F	5-F	H		
189	O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
190	O	H	H	4-F	5-Cl	H		
191	O	H	H	4-Cl	5-F	H		
192	O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
193	O	H	H	4-CH ₃ O	5-F	H		
194	O	H	H	H	H	5-F		
195	O	H	H	H	H	6-Cl		
196	(E)-N:N	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
197	(E)-N:N	H	H	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H		
198	CH ₂ O	2-Cl	H	H	H	H		
199	CH ₂ O	3-Cl	H	H	H	H		
200	CH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H		
201	CH ₂ O	2-F	H	H	H	H		
202	CH ₂ O	3-F	H	H	H	H		
203	CH ₂ O	4-F	H	H	H	H		
204	CH ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H	7.25	108-110
205	CH ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.24	Gummi
206	CH ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.40	88-90
207	CH ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
208	CH ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.39	Gummi
209	CH ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H		
210	CH ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H		
211	CH ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H		
212	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H	7.42	109
213	CH ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
214	CH ₂ O	3-CN	H	H	H	H	7.41	89-92.5
215	CH ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
216	CH ₂ O	2-Br	H	H	H	H	7.41	78-80
217	CH ₂ O	3-Br	H	H	H	H	7.45	Gummi
218	CH ₂ O	4-Br	H	H	H	H	7.4	86-88.5
219	CH ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
220	CH ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H	unklar	Gummi
221	CH ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		
222	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
223	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
224	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
225	CH ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
226	CH ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
227	CH ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
228	CH ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
229	CH ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
230	CH ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H	unklar	Gummi
231	CH ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
232	CH ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
233	CH ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H		
234	CH ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
235	CH ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
236	CH ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
237	CH ₂ O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
238	CH ₂ O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
239	CH ₂ O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
240	CH ₂ O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
241	CH ₂ O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
242	CH ₂ O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
243	CH ₂ O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
244	CH ₂ O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
245	CH ₂ O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
246	CH ₂ O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
247	CH ₂ O	⊕	⊕	H	H	H	7.42	100-102.5
248	CH ₂ O	⊕	⊕	H	H	H	7.42	102-106
249	CH ₂ O	H	H	2-F	H	H		
250	CH ₂ O	H	H	4-F	H	H		
251	CH ₂ O	H	H	5-F	H	H		
252	CH ₂ O	H	H	6-F	H	H		
253	CH ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
254	CH ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
255	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
256	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
257	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	H	H		
258	CH ₂ O	H	H	5-CH ₃ O	H	H		
259	CH ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
260	CH ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
261	CH ₂ O	H	H	4-CF ₃	H	H		
262	CH ₂ O	H	H	5-CF ₃	H	H		
263	CH ₂ O	H	H	4-NO ₂	H	H		
264	CH ₂ O	H	H	5-NO ₂	H	H		
265	CH ₂ O	H	H	4-CN	H	H		
266	CH ₂ O	H	H	5-CN	H	H		
267	CH ₂ O	H	H	4-F	5-F	H		
268	CH ₂ O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
269	CH ₂ O	H	H	4-F	5-Cl	H		
270	CH ₂ O	H	H	4-Cl	5-F	H		
271	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
272	CH ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-F	H		
273	CH ₂ O	H	H	H	H	5-F		
274	CH ₂ O	H	H	H	H	6-Cl		
275	O	4-NH.COCH ₃	H	H	H	H		
276	O	4-NH.SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H		
277	O	4-NH.COC ₆ H ₅	H	H	H	H		
278	O	4-NH.SO ₂ CH ₃	H	H	H	H		
279	O	4-N(CH ₃) ₂	H	H	H	H		
280	SO ₂ O	4-NH.COCH ₃	H	H	H	H		
281	SO ₂ O	3-NO ₂	4-Cl	H	H	H		
282	(E)-N:N	4-Cl	H	4-HO	H	H	7.38	143-144
283	SO ₂ O	2-Cl	H	H	H	H	7.37	Gummi
284	SO ₂ O	3-Cl	H	H	H	H	7.45	Gummi
285	SO ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7.45	53-59
286	SO ₂ O	2-F	H	H	H	H		
287	SO ₂ O	3-F	H	H	H	H		
288	SO ₂ O	4-F	H	H	H	H	7.45	Gummi
289	SO ₂ O	2-CH ₃	H	H	H	H		
290	SO ₂ O	3-CH ₃	H	H	H	H	7.34	Gummi
291	SO ₂ O	4-CH ₃	H	H	H	H	7.38	70-76
292	SO ₂ O	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
293	SO ₂ O	3-CH ₃ O	H	H	H	H		
294	SO ₂ O	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.39	96-97
295	SO ₂ O	2-NO ₂	H	H	H	H	7.40	Gummi
296	SO ₂ O	3-NO ₂	H	H	H	H	7.41	90-93.5
297	SO ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H		
298	SO ₂ O	2-CN	H	H	H	H		
299	SO ₂ O	3-CN	H	H	H	H		
300	SO ₂ O	4-CN	H	H	H	H		
301	SO ₂ O	2-Br	H	H	H	H		
302	SO ₂ O	3-Br	H	H	H	H		
303	SO ₂ O	4-Br	H	H	H	H		
304	SO ₂ O	2-CF ₃	H	H	H	H		
305	SO ₂ O	3-CF ₃	H	H	H	H		
306	SO ₂ O	4-CF ₃	H	H	H	H		

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
307	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
308	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
309	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H		
310	SO ₂ O	2-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
311	SO ₂ O	3-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
312	SO ₂ O	4-CH ₃ CH ₂ O	H	H	H	H		
313	SO ₂ O	2-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
314	SO ₂ O	3-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
315	SO ₂ O	4-C ₆ H ₅	H	H	H	H		
316	SO ₂ O	2-Cl	3-Cl	H	H	H		
317	SO ₂ O	2-Cl	4-Cl	H	H	H		
318	SO ₂ O	2-Cl	5-Cl	H	H	H	7.53	Gummi
319	SO ₂ O	2-Cl	6-Cl	H	H	H		
320	SO ₂ O	3-Cl	4-Cl	H	H	H		
321	SO ₂ O	3-Cl	5-Cl	H	H	H		
322	SO ₂ O	2-Cl	3-CH ₃ O	H	H	H		
323	SO ₂ O	2-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
324	SO ₂ O	2-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
325	SO ₂ O	2-Cl	6-CH ₃ O	H	H	H		
326	SO ₂ O	3-Cl	4-CH ₃ O	H	H	H		
327	SO ₂ O	3-Cl	5-CH ₃ O	H	H	H		
328	SO ₂ O	2-CH ₃ O	3-Cl	H	H	H		
329	SO ₂ O	2-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
330	SO ₂ O	2-CH ₃ O	5-Cl	H	H	H		
331	SO ₂ O	3-CH ₃ O	4-Cl	H	H	H		
332	SO ₂ O	⊕	⊕	H	H	H	7.34	Gummi
333	SO ₂ O	⊕	⊕	H	H	H	7.35	98-100
334	SO ₂ O	H	H	2-F	H	H		
335	SO ₂ O	H	H	4-F	H	H		
336	SO ₂ O	H	H	5-F	H	H		
337	SO ₂ O	H	H	6-F	H	H		
338	SO ₂ O	H	H	4-Cl	H	H		
339	SO ₂ O	H	H	5-Cl	H	H		
340	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
341	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
342	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃	H	H		
343	SO ₂ O	H	H	5-CH ₃	H	H		
344	SO ₂ O	H	H	4-Br	H	H		
345	SO ₂ O	H	H	5-Br	H	H		
346	SO ₂ O	H	H	4-CF ₃	H	H		
347	SO ₂ O	H	H	5-CF ₃	H	H		
348	SO ₂ O	H	H	4-NO ₂	H	H		
349	SO ₂ O	H	H	5-NO ₂	H	H		
350	SO ₂ O	H	H	4-CN	H	H		
351	SO ₂ O	H	H	5-CN	H	H		
352	SO ₂ O	H	H	4-F	5-F	H		
353	SO ₂ O	H	H	4-Cl	5-Cl	H		
354	SO ₂ O	H	H	4-F	5-Cl	H		
355	SO ₂ O	H	H	4-Cl	5-F	H		
356	SO ₂ O	H	H	4-CH ₃ O	5-Cl	H		
357	SO ₂ O	H	H	3-CH ₃ O	5-F	H		
358	SO ₂ O	H	H	H	H	5-F		
359	SO ₂ O	H	H	H	H	6-Cl		
360	CH(C ₆ H ₅)	H	H	H	H	H	7.44	Gummi
361	O	3-Cl	H	4-Cl	H	H		
362	O	3-CH ₃ O	4-Cl	5-F	H	H		
363	CH ₂ O	4-F	H	5-CH ₃ O	H	H		
364	SO ₂ O	3-CH ₃	H	4-F	H	H		
365⊕	O	H	H	4-CH ₃ CO	H	H	7.43	90-92
366⊕	O	H	H	6-CH ₃ CO	H	H	7.46	82-85
367*	O	H	H	6-Br	H	H	7.45	Gummi
368	O	H	H	5-C ₆ H ₅ O	H	H	7.46	Gummi
369	SO ₂ O	3-NH ₂	H	H	H	H	7.43	88-92
370	COCH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	49-52
371	OCH ₂	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.49	66-69

Tabelle I (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
372	OCH ₂	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.47	Gummi
373	OCH ₂	3-CN	H	H	H	H	7.48	71-75
374	OCH ₂	4-CN	H	H	H	H	7.48	Gummi
375	OCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7.48	108-110
376	OCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.46	83-87
377	OCH ₂	2-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Gummi
378	OCH ₂	2-CN	H	H	H	H	7.47	95-10
379	(E)-N:N	4-Cl	H	4-CH ₃ O	H	H	unklar	61
380	CH(OH)	H	H	H	H	H	7.45	Gummi
381	OCH ₂	2-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Gummi
382	OCH ₂	3-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Gummi
383	OCH ₂	3-Br	H	H	H	H	7.47	Öl
384	OCH ₂	3-Cl	H	H	H	H	7.40	Öl
385	OCH ₂	3-C ₆ H ₅ O	H	H	H	H	7.47	Öl
386	OCH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.47	72-76
387	S(O)CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.42	105-11
388	S(O) ₂ CH ₂	4-Cl	H	H	H	H	7.47	126-130.5
389	OCH ₂	2-Br	H	H	H	H	7.46	87.5-9
390	O	2-NO ₂	4-NO ₂	H	H	H	7.46	54-57
391	O	2-Me	3-Me	H	H	H	7.50	Gummi
392	O	2-Me	4-Me	H	H	H	7.51	Gummi
393	O	2-Me	5-Me	H	H	H	7.50	Gummi
394	O	2-Me	6-Me	H	H	H	7.50	Gummi
395	O	3-Me	4-Me	H	H	H	7.50	Gummi
396	O	3-Me	5-Me	H	H	H	7.51	Wachs
397	OCH ₂	4-Br	H	H	H	H	7.47	Öl
398	CO ₂ CH ₂	H	H	H	H	H	7.47	Gummi
399	SCH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.47	74-78
400	SCH ₂	4-NO ₂	H	H	H	H	7.48	Gummi
401	S(O)CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.30	Gummi
402	S(O) ₂ CH ₂	2-Cl	H	H	H	H	7.59	Gummi
403	(E/Z)-CH=CH ⁺	4-NO ₂	H	H	H	H	7.49	Gummi
404	Ph ₂ ⁺ PCH ₂ Br ⁻	H	H	H	H	H	7.40	176-177
405	CH ₂ O	4-tert-C ₄ H ₉	H	H	H	H	7.31	Gummi
406	CH ₂ OCO	H	H	H	H	H	7.46	Gummi
407	CH ₂ NHCO	H	H	H	H	H	7.41	Gummi
408	CH ₂ SCO	H	H	H	H	H	7.45	Gummi
409	O ₂ C	3-NO ₂	H	H	H	H	7.50	Gummi
410	OCH ₂ O	4-Cl	H	H	H	H	7.47	Öl
411	S(O)CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	Öl
412	COCH(CH ₃)O	H	H	H	H	H	7.45	Öl
413	(E)-CH ₂ ON:CH	H	H	H	H	H	7.49	Gummi
414	(Z)-CH ₂ ON:CH	H	H	H	H	H	7.46	Gummi
415	(CH ₂) ₃ O	H	H	H	H	H	7.48	Öl
416	(CH ₂) ₄ O	H	H	H	H	H	7.47	Öl
417	(CH ₂) ₅ O	H	H	H	H	H	7.48	Öl
418	(E)-N:N	4-OH	H	H	H	H	7.50	Öl
419	(E)-N:N	4-CH ₃ O	H	H	H	H	7.49	Gummi
420	CO.NH	2-Br	H	H	H	H	7.49	Schaum
421	CO.NH	3-Br	H	H	H	H	7.47	Schaum
422	CO.NH	3-CH ₃ O	H	H	H	H	7.48	Schaum
423	OCH ₂ CH ₂ O	H	H	H	H	H	7.45	Gummi
424	SO ₂ O	⊕	⊕	H	H	H	7.29	Gummi
425	SCH ₂ O	H	H	H	H	H	7.47	Öl
426	CH ₂ O	2-(CH ₃ O ₂ C- C=CH.OCH ₃)	H	H	H	H	7.40	Gummi
427	SO ₂ O	4-CF ₃ O	H	H	H	H	7.52	Gummi
428	SO ₂ O	2-CH ₃ O ₂ C	H	H	H	H	unklar	Gummi
429	CH ₂ CH ₂ CH(OH)	H	H	H	H	H	7.41	Gummi
430	(E)-CH ₂ CH=CH	H	H	H	H	H		
431	C(CH ₃)(OH)	H	H	H	H	H		
432	CH(OH)	2-Cl	H	H	H	H		
433	CH(OH)	4-Cl	H	H	H	H		
434	CH(OH)	2-CH ₃ O	H	H	H	H		
435	CH(OH)	3-CF ₃	H	H	H	H		

Tabelle I (Fortsetzung)

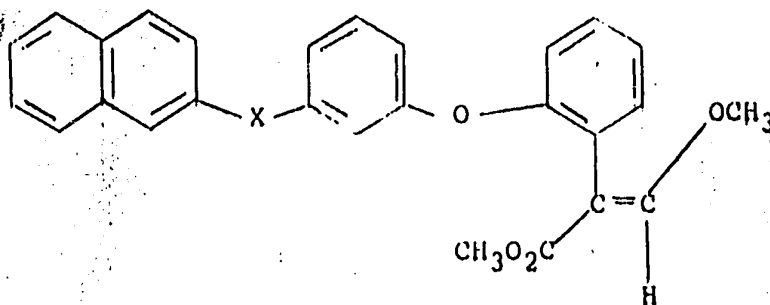
Ver- bindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt *°C)
436	CH(OH)	3-CN	H	H	H	H		
437	CH(OH)	4-NO ₂	H	H	H	H		
438	CH ₂ OSO ₂	H	H	H	H	H		
439	CH ₂ NHCO.NH	H	H	H	H	H		
440	CH ₂ NH	H	H	H	H	H		
441	OCO.NH	H	H	H	H	H		
442	NHCO.NH	H	H	H	H	H		Gummi
443	CH ₂ OCO.NH	H	H	H	H	H	7.47	
444	SO ₂ NH	4-Br	H	H	H	H		
445	CH ₂ NH	3-CH ₃	H	H	H	H		

Tabelle I – Fußnoten:

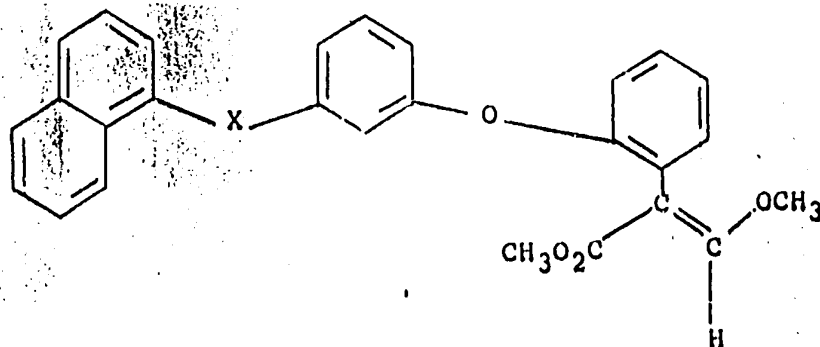
* Chemische Verschiebung des Singulett vom olefinischen Proton an der beta-Methoxypropenoatgruppe (Teile pro Million aus Tetramethylsilan).

Lösungsmittel: CDCl₃, sofern nicht anders angegeben

⊕ Die Substituenten D und G bilden zusammen einen kondensierten Ring. So sind die Verbindungen Nr. 168, 169, 247, 248, 332 und 333:

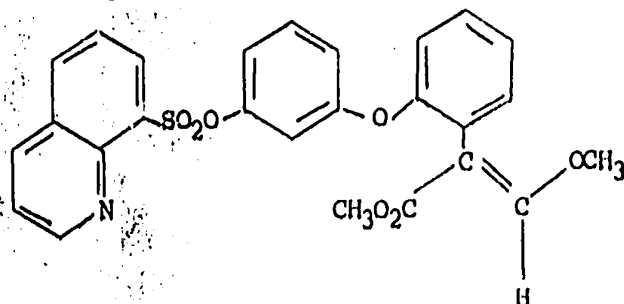


X	Verbindung Nr.
O	168
CH ₂ O	247
SO ₂ O	332



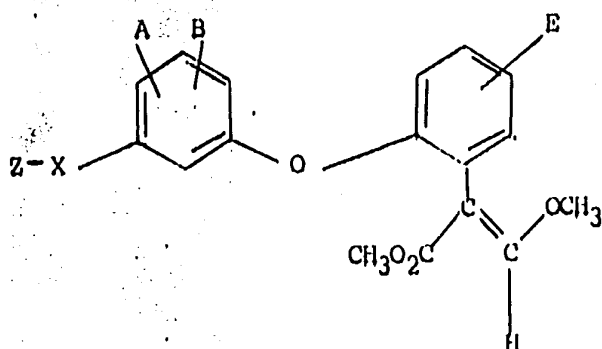
X	Verbindung Nr.
O	169
CH ₂ O	248
SO ₂ O	333

Und Verbindung Nr. 424 ist:



*, ⊕ geben in jedem Fall an, daß strukturelle Zuordnung vorbehalten sein kann. So können die der Verbindung Nr. 180 zugeordneten kennzeichnenden Daten in der Tat die für Verbindung Nr. 367 sein und umgekehrt. Dasselbe gilt für die Verbindungen Nr. 365 und 366.
 + (E):(Z) Verhältnis = 85:15 (siehe Beispiel 20)
 Ph ist Phenyl.

Tabelle II



Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
1	Pyridin-2-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
2	Pyridin-2-yl	S	H	H	H		
3	Pyridin-2-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
4	Pyridin-2-yl	SO ₂ O	H	H	H		
5	Pyridin-2-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
6	Pyridin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.48	Gummi
7	Pyridin-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
8	Pyridin-3-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
9	Pyridin-3-yl	S	H	H	H		
10	Pyridin-3-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
11	Pyridin-3-yl	SO ₂ O	H	H	H		
12	Pyridin-3-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
13	Pyridin-3-yl	OCH ₂	H	H	H		
14	Pyridin-3-yl	CH ₂ O	H	H	H		
15	Pyridin-4-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
16	Pyridin-4-yl	S	H	H	H		
17	Pyridin-4-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
18	Pyridin-4-yl	SO ₂ O	H	H	H		
19	Pyridin-4-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
20	Pyridin-4-yl	OCH ₂	H	H	H		
21	Pyridin-4-yl	CH ₂ O	H	H	H		
22	Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H	7.38	Gummi
23	Pyrimidin-2-yl	S	H	H	H	7.49	Gummi
24	Pyrimidin-4-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
25	Pyrimidin-4-yl	SO ₂ O	H	H	H		
26	Pyrimidin-5-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
27	Pyrimidin-5-yl	CH ₂ O	H	H	H		
28	1,2,4-Triazin-3-yl	OCH ₂	H	H	H		
29	1,3,5-Triazin-2-yl	O	H	H	H		
30	Pyrazin-2-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
31	Pyrazin-2-yl	S	H	H	H		
32	Pyrazin-2-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
33	Pyrazin-2-yl	SO ₂ O	H	H	H		
34	Pyrazin-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
35	Pyridazin-3-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
36	Pyridazin-3-yl	S	H	H	H		
37	Pyridazin-3-yl	SO ₂ O	H	H	H		
38	Quinolin-2-yl	O	H	H	H	7.43	109-110
39	Quinolin-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
40	Quinolin-3-yl	O	H	H	H		
41	Quinolin-3-yl	SO ₂ O	H	H	H		
42	Benzoxazol-2-yl	O	H	H	H		
43	Benzoxazol-2-yl	S	H	H	H		
44	Benzoxazol-2-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
45	Benzoxazol-2-yl	SO ₂ O	H	H	H		
46	Benzthiazol-2-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
47	Benzthiazol-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Gummi
48	Benzthiazol-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
49	Thien-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
50	Thien-2-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		

Tabelle II (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
51	Thien-3-yl	O	H	H	H		
52	Thien-2-yl	SO ₂ O	H	H	H	7.40	Gummi
53	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H	7.49	Öl
54	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	S	H	H	H		
55	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
56	3-F-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
57	3-Cl-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
58	4-Br-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
59	5-CH ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
60	6-CH ₃ O-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
61	2-F-Pyridin-3-yl	O	H	H	H		
62	3-CF ₃ -Pyridin-4-yl	O	H	H	H		
63	4,6-di-F-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
64	3-NO ₂ -5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
65	5-(CH ₃ O ₂ C)-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
66	3-CH ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
67	4-CH ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
68	6-CH ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
69	5-(CN)-Pyridin-2-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
70	3-Cl-5-(C ₆ H ₅ O)-1,3,5- triazin-2-yl	O	H	H	H		
71	Pyridin-2-yl	O	2-F	H	H		
72	Pyridin-2-yl	O	4-Cl	H	H		
73	Pyridin-4-yl	O	5-CH ₃	H	H		
74	Pyridin-4-yl	O	4-CH ₃ O	H	H		
75	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	5-CN	H	H		
76	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	4-F	5-CH ₃ O	H		
77	Pyrimidin-2-yl	O	H	H	5-Cl		
78	Pyrimidin-2-yl	O	H	H	6-F		
79	Benzoxazol-2-yl	O	4-CF ₃ O	H	5-F		
80	Benzoxazol-2-yl	O	5-NO ₂	H	H		
81	1,2,4-Triazol-1-yl	CH ₂	H	H	H	7.48	Gummi
82	1,2,3-Triazol-1-yl	CH ₂	H	H	H		
83	Benzthiazol-2-yl	O	H	H	H	7.38	Gummi
84	3-Chloroquinoxalin-2-yl	O	H	H	H	7.50	117-119
85	Pyrimidin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Öl
86	3,5-di-Cl-1,3,5-triazin-2-yl	O	H	H	H	7.52	Gummi
87	Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H	7.47	Öl
88	3-Cl,5-(CH ₃ O)-1,3,5- triazin-2-yl	O	H	H	H	7.50	Gummi
89	6-Cl-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.49	Öl
90	5-Br-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
91	5-Cl-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H	7.48	Öl
92	Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.48	Öl
93	2,6-Di-CH ₃ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.48	Öl
94	2-Cl-6-CH ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.50	113-118
95	2,6-Di-Cl-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.50	113-115
96	2,5,6-Tri-Cl-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
97	2-Cl-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	*	Öl
98	2-CH ₃ -Thiazol-4-yl	CH ₂ O	H	H	H	7.48	Öl
99	Benzoxazol-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.50	Gummi
100	Pyrazin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Gummi
101	6-Cl-Pyrazin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Gummi
102	Quinolin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Gummi
103	6-Cl-Pyridazin-3-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Gummi
104	Pyridin-4-yl, N-oxide	OCH ₂	H	H	H	7.49	Schaum
105	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.48	Gummi
106	3-Cyanopyridin-2-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
107	5-NO ₂ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
108	Pyrimidin-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
109	Pyrimidin-2-yl	SO ₂ O	H	H	H		
110	Pyrimidin-2-yl	NH	H	H	H		
111	Pyrimidin-2-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
112	Pyrimidin-2-yl	CH ₂	H	H	H		
113	Pyrimidin-2-yl	CH(OH)	H	H	H		

Tabelle II (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
114	Pyrimidin-2-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
115	Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
116	Pyrimidin-4-yl	CH ₂ O	H	H	H		
117	Pyrimidin-4-yl	OCH ₂	H	H	H		
118	Pyrimidin-4-yl	NH	H	H	H		
119	Pyrimidin-4-yl	S	H	H	H		
120	Pyrimidin-4-yl	CH ₂	H	H	H		
121	Pyrimidin-4-yl	CH(OH)	H	H	H		
122	Pyrimidin-4-yl	CH ₂ CH ₂	H	H	H		
123	Pyrimidin-5-yl	SO ₂ O	H	H	H		
124	Pyrimidin-5-yl	OCH ₂	H	H	H		
125	Pyrimidin-5-yl	NH	H	H	H		
126	Pyrimidin-5-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
127	Pyrimidin-5-yl	S	H	H	H		
128	Pyrimidin-5-yl	CH ₂	H	H	H		
129	Pyrimidin-5-yl	CH(OH)	H	H	H		
130	6-Chloropyridazin-3-yl	O	H	H	H	7.50	Gummi
131	6-Chloropyridazin-3-yl	CH ₂ O	H	H	H		
132	6-Chloropyridazin-3-yl	NH	H	H	H		
133	6-Chloropyridazin-3-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
134	6-Chloropyridazin-3-yl	CH(OH)	H	H	H		
135	Pyridazin-4-yl	O	H	H	H		
136	Pyridazin-4-yl	OCH ₂	H	H	H		
137	Pyridazin-4-yl	NH	H	H	H		
138	Pyridazin-4-yl	SO ₂ O	H	H	H		
139	1,3,5-Triazin-2-yl	NH	H	H	H		
140	1,3,5-Triazin-2-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
141	1,2,4-Triazin-3-yl	O	H	H	H		
142	1,2,4-Triazin-3-yl	NH	H	H	H		
143	1,2,4-Triazin-3-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
144	1,2,4-Triazin-5-yl	O	H	H	H		
145	1,2,4-Triazin-5-yl	NH	H	H	H		
146	1,2,4-Triazin-6-yl	O	H	H	H		
147	1,2,4-Triazin-6-yl	N(CH ₃)	H	H	H		
148	Pyrimidin-2-yl, N-Oxid	O	H	H	H		
149	Pyrimidin-4-yl, 1-N-Oxid	O	H	H	H		
150	Pyrimidin-4-yl, 3-N-Oxid	O	H	H	H		
151	Pyridin-2-yl, N-Oxid	O	H	H	H		
152	Pyridin-3-yl, N-Oxid	O	H	H	H		
153	Pyrazin-2-yl, 1-N-Oxid	O	H	H	H		
154	Pyrazin-2-yl, 4-N-Oxid	O	H	H	H		
155	Pyridazin-3-yl, 1-N-Oxid	O	H	H	H		
156	Pyridazin-3-yl, 2-N-Oxid	O	H	H	H		
157	Isochinolin-1-yl	O	H	H	H		
158	Isochinolin-1-yl	NH	H	H	H		
159	Isochinolin-1-yl	CH ₂ O	H	H	H		
160	Isochinolin-1-yl	OCH ₂	H	H	H		
161	Isochinolin-1-yl	CH(OH)	H	H	H		
162	Isochinolin-1-yl	S	H	H	H		
163	Isochinolin-1-yl	SO ₂ O	H	H	H		
164	Chinolin-4-yl	O	H	H	H		
165	Chinolin-4-yl	NH	H	H	H		
166	Chinolin-4-yl	CH ₂ O	H	H	H		
167	Chinolin-4-yl	OCH ₂	H	H	H		
168	Chinolin-4-yl	CH(OH)	H	H	H		
169	Chinolin-4-yl	S	H	H	H		
170	Chinolin-4-yl	SO ₂ O	H	H	H		
171	Chinazolin-4-yl	O	H	H	H		
172	Chinazolin-4-yl	NH	H	H	H		
173	Chinazolin-4-yl	CH ₂ O	H	H	H		
174	Chinazolin-4-yl	OCH ₂	H	H	H		
175	Chinazolin-4-yl	CH(OH)	H	H	H		
176	Chinazolin-4-yl	S	H	H	H		
177	Chinazolin-4-yl	SO ₂ O	H	H	H		
178	7-Chlorchinolin-4-yl	O	H	H	H		

Tabelle II (Fortsetzung)

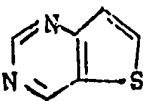
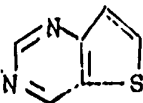
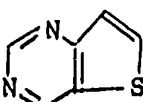
Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
179	7-Chlorchinolin-4-yl	S	H	H	H		
180	7-Chlorchinolin-4-yl	NH	H	H	H		
181	Purin-6-yl	O	H	H	H		
182	2-Chlorpurin-6-yl	S	H	H	H		
183	2-Chlorpurin-6-yl	NH	H	H	H		
184	5-NO ₂ -Thien-2-yl	OCH ₂	H	H	H		
185	5-NO ₂ -Thien-2-yl	O	H	H	H		
186	Thiazol-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
187	Thiazol-2-yl	O	H	H	H		
188	Thiazol-2-yl	NH	H	H	H		
189	Thiazol-4-yl	CH ₂ O	H	H	H		
190	Thiazol-4-yl	O	H	H	H		
191	Thiazol-4-yl	NH	H	H	H		
192	Thiazol-5-yl	CH ₂ O	H	H	H		
193	Thiazol-5-yl	O	H	H	H		
194	Thiazol-5-yl	NH	H	H	H		
195	Oxazol-2-yl	CH ₂ O	H	H	H		
196	Oxazol-4-yl	O	H	H	H		
197	Oxazol-5-yl	NH ₂	H	H	H		
198	5-CF ₃ -1,3,4-Thiadiazol-2-yl	O	H	H	H		
199	5-CF ₃ -1,3,4-Thiadiazol-2-yl	OCH ₂	H	H	H		
200	4-Cl-1,2,5-Thiadiazol-3-yl	O	H	H	H		
201		O	H	H	H	7.49	115-116
202		NH	H	H	H		
203		N(CH ₃)	H	H	H		
204	4-Cl-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
205	4-Br-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
206	4-F-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
207	4-CH ₃ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
208	4-CH ₃ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
209	4-CH ₃ CH ₂ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
210	4-NO ₂ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
211	4-Cyano-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
212	4-CF ₃ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
213	4-C ₆ H ₅ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
214	4-C ₆ H ₅ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
215	5-F-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
216	5-CH ₃ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
217	5-CH ₃ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
218	5-CH ₃ CH ₂ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
219	5-NO ₂ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
220	5-Cyano-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
221	5-CF ₃ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
222	5-C ₆ H ₅ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
223	5-C ₆ H ₅ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
224	4,5-Di-Cl-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
225	4,6-Di-Cl-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
226	4-Cl-6-CH ₃ -Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
227	4-Cl-5-CH ₃ O-Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H		
228	2-F-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
229	2-Br-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
230	2-CH ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		

Tabelle II (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
231	2-CH ₃ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
232	2-CH ₃ CH ₂ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
233	2-NO ₂ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
234	2-CH ₃ S-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
235	2-Cyano-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
236	2-CF ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
237	2-C ₆ H ₅ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
238	2-C ₆ H ₅ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
239	6-F-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
240	6-Br-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
241	6-CH ₂ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
242	6-CH ₃ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
243	6-CH ₃ CH ₂ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
244	6-NO ₂ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
245	6-Cyano-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
246	6-CF ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
247	6-C ₆ H ₅ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
248	6-C ₆ H ₅ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
249	5-F-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
250	5-Cl-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
251	5-Br-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
252	5-CH ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
253	5-CH ₃ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
254	5-CH ₃ CH ₂ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
255	5-NO ₂ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
256	5-Cyano-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
257	5-CF ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
258	5-C ₆ H ₅ O-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
259	5-C ₆ H ₅ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
260	2-Cl-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
261	2-CH ₃ -Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
262	2-F-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
263	2-CH ₃ O-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
264	2-Cyano-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
265	4-CH ₃ -Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
266	4-CH ₃ O-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
267	4-CF ₃ -Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
268	2,4-di-CH ₃ -Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
269	2-CH ₃ S-4-CH ₃ O-Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H		
270	Pyrrrol-2-yl	CONH	H	H	H	7.48	Schaum
271	6-Cl-3-NO ₂ -Pyridin-2-yl and 6-Cl-5-NO ₂ -Pyridin-2-yl, 1:1 mixture	O	H	H	H	7.50	Gummi
272	3,6-Di-CH ₃ -Pyrazin-2-yl	O	H	H	H	7.49	Gummi
273	6-Cl-Pyrazin-2-yl	O	H	H	H	7.50	Gummi
274	6-CH ₃ O-Pyridazin-3-yl	O	H	H	H	7.50	Gummi
275	6-Cl-4-CH ₃ -Pyridazin-3-yl	O	H	H	H		
276	6-Cl-5-CH ₃ -Pyridazin-3-yl	O	H	H	H		
277	4-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
278	6-Cyanopyridin-2-yl	O	H	H	H		
279	4-Cyanopyridin-2-yl	O	H	H	H		
280	4-Acetylpyridin-2-yl	O	H	H	H		
281	6-C ₆ H ₅ -Pyridazin-3-yl	O	H	H	H		
282	2-(CH ₃ O ₂ C)-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
283	5-(CH ₃ O ₂ C)-Pyridin-3-yl	O	H	H	H		
284	4-CF ₂ Cl-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
285	3,5-Di-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
286	6-CF ₃ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
287	5-CF ₃ -Pyridin-3-yl	O	H	H	H		
288	2-Cl-Pyridin-3-yl	O	H	H	H		
289	2-CH ₃ O-Pyridin-3-yl	O	H	H	H		
290	2-Cl-Pyridin-4-yl	O	H	H	H		
291	2-CH ₃ O-Pyridin-4-yl	O	H	H	H		
292	2-Cl-Pyridin-5-yl	O	H	H	H		

Tabelle II (Fortsetzung)

Ver- bindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefi- nisch ⁺	Schmelz- punkt (°C)
293	2-CH ₃ O-Pyridin-5-yl	O	H	H	H		
294	3-CH ₃ S-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
295	4-CF ₃ O-Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
296	4-CON(CH ₃) ₂ -Pyridin-2-yl	O	H	H	H		
297	3-Cl-1,2,4-Oxadiazol-5-yl	O	H	H	H		
298	3-Cl-1,2,4-Oxadiazol-5-yl	S	H	H	H		
299	5-CH ₃ S-1,2,4-Oxadiazol-3-yl	O	H	H	H		
300	Pyridin-2-yl	CH(OH)	H	H	H		
301	Pyridin-3-yl	CH(OH)	H	H	H		
302	Pyridin-4-yl	CH(OH)	H	H	H		
303	Pyridin-2-yl	CO	H	H	H		
304	Pyridin-3-yl	CO	H	H	H		
305	Pyridin-4-yl	CO	H	H	H		
306	Thien-2-yl	CH(OH)	H	H	H		
307	Furan-2-yl	CH(OH)	H	H	H		
308	N-CH ₃ -Pyrrol-2-yl	CH(OH)	H	H	H		
309	N-CH ₃ -Pyrrol-2-yl	CO	H	H	H		
310	6-Br-Pyridin-2-yl	OCH ₂	H	H	H	7.49	Öl
311	4-Cl-Pyrimidin-2-yl und 2-Cl-Pyrimidin-4-yl (3:1-Gemisch, nicht unbedingt in dieser Reihenfolge)	OCH ₂	H	H	H	7.49	Öl
312	2,6-Di-F-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
313	2-CH ₃ S-6-CH ₃ -Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
314	2-CH ₃ S-Pyrimidin-4-yl	O	H	H	H		
315	N-CH ₃ -Pyrrol-2-yl	CON-(CH ₃)	H	H	H	7.47	Gummi
316	5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	NH	H	H	H		
317	2-Cl-Pyrimidin-4-yl	NH	H	H	H		
318	4-Cl-Pyrimidin-2-yl	NH	H	H	H		
319	5-NO ₂ -6-(CH ₃) ₂ N-Pyridin-2-yl	O	H	H	H	7.48	Gummi
320	6-Cl-4-CH ₃ -Pyridazin-3-yl und 6-Cl-5-CH ₃ -Pyridazin-3-yl (3:2-Gemisch, nicht unbedingt in dieser Reihenfolge)	O	H	H	H	7.50	Gummi

Fußnoten:

- + chemische Verschiebung des Singulett vom olefinischen Proton an der beta-Methoxypropionatgruppe (Teile pro Million aus Tetramethylsilan)
 Lösungsmittel: CDCl₃, sofern nicht anders angegeben
 • Siehe Tabelle V bezüglich Kohlenstoff-13-NMR-Daten.

Tabelle III

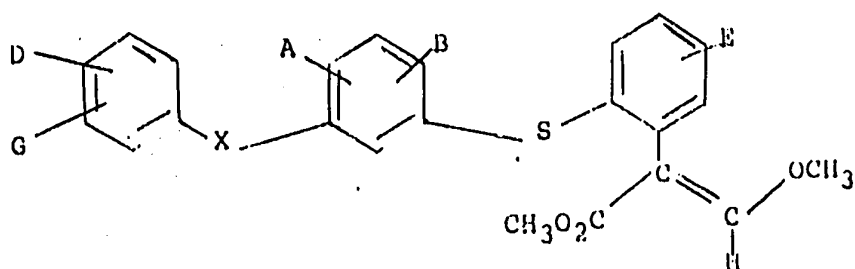


Tabelle III umfaßt 446 Verbindungen der obigen allgemeinen Struktur. Die Verbindungen bis einschließlich 445 haben alle die in Tabelle I angeführten Werte von X, D, G, A, B und E.

Das heißt, die Verbindungen 1 bis 445 von Tabelle III sind die gleichen wie die von Tabelle I, mit dem Unterschied, daß K in Tabelle I Sauerstoff und in Tabelle III Schwefel ist. Verbindung Nr. 446 hat die obige Struktur, worin X Sauerstoff ist und A, B, D, E und G alle Wasserstoff sind. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindung Nr. 446 ist in Beispiel 11 gegeben.

Verbindung Nr.	X	D	G	A	B	E	Olefinisch ⁺	Schmelzpunkt (°C)
23	CH ₂ O	H	H	H	H	H	7,49	Gummi
51	SO ₂ O	H	H	H	H	H	7,46	Gummi
131	O	2-NO ₂	H	H	H	H	7,46	Gummi
212	CH ₂ O	4-NO ₂	H	H	H	H	7,49	Gummi
446	O	H	H	H	H	H	7,48	48–51,5

Tabelle IV

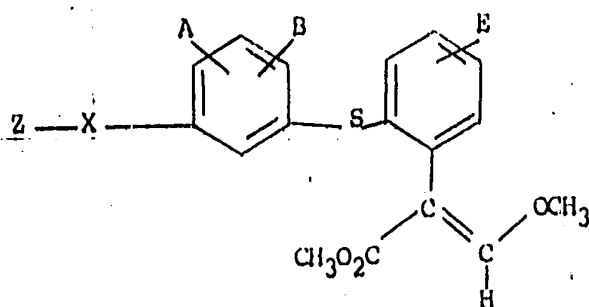


Tabelle IV umfaßt 320 Verbindungen der obigen allgemeinen Struktur mit all den in Tabelle II aufgeführten Werten von Z, X, A, B und E. Das heißt, die Verbindungen Nr. 1 bis 320 von Tabelle IV sind die gleichen wie die von Tabelle II, mit dem Unterschied, daß K in Tabelle II Sauerstoff und in Tabelle IV Schwefel ist.

Verbindung Nr.	Z	X	A	B	E	Olefinisch ⁺	Schmelzpunkt (°C)
22	Pyrimidin-2-yl	O	H	H	H	7,49	Gummi
87	Pyrimidin-5-yl	O	H	H	H	7,48	Gummi

Tabelle V: Ausgewählte Protonen-NMR-Daten

Tabelle V zeigt ausgewählte Protonen-NMR-Daten für bestimmte, in den Tabellen I, II, III und IV beschriebene Verbindungen. Chemische Verschiebungen werden in Teilen pro Million aus Tetramethylsilan gemessen, und Deuteriochloroform wurde durchgehend als Lösungsmittel verwendet. Die Spalte mit der Überschrift „Frequenz“ bezieht sich auf die Betriebsfrequenz des Spektrometers. Die folgenden Abkürzungen werden verwendet:

br = breit
s = Singulett
d = Dublett
t = Triplet
q = Quartett
m = Multiplet

Tabelle Nr.	Verbindung Nr.	Frequenz (MHz)	
I	2	60	3,36 (3 H, s), 3,48 (3 H, s), 6,6–7,6 (14 H, m) ppm.
I	7	60	1,98 (3 H, s), 3,48 (3 H, s), 3,59 (3 H, s), 6,6–7,3 (13 H, m), 7,39 (1 H, s) ppm.
I	15	270	2,88 (4 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,76–3,93 (4 H, m), 7,07–7,33 (9 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	25	270	3,59 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 4,05 (2 H, s), 6,80–7,32 (13 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	27	270	3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 3,98 (2 H, q), 6,60–6,90 (4 H, m), 7,10–7,30 (4 H, m), 7,39–7,50 (5 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	29	400	3,59 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 4,26 (2 H, s), 6,70–6,90 (4 H, m), 7,10–7,30 (5 H, m), 7,45–7,52 (1 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,60–7,70 (3 H, m) ppm.
I	38	270	2,99 (3 H, s), 3,56 (3 H, s), 3,69 (3 H, s), 4,46 (2 H, s), 6,65–6,73 (3 H, t), 6,79 (1 H, d), 6,85–6,95 (3 H, t), 7,10 (1 H, t), 7,16–7,29 (5 H, m), 7,44 (1 H, s) ppm.
I	62	270	3,61 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,7–7,6 (11 H, m), 7,46 (1 H, s), 7,8 (3 H, m) ppm.
I	67	270	3,59 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 7,02–7,40 (10 H, m), 7,40 (1 H, s), 7,70 (2 H, d), 8,32 (1 H, s) ppm.
I	84	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,97 (1 H, d), 7,14–7,53 (11 H, m), 7,50 (1 H, s), 7,59 (1 H, d), 7,70 (1 H, d) ppm.
I	86	400	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,99 (1 H, d), 7,09 (1 H, d), 7,12–7,41 (9 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,50 (1 H, s), 7,59 (1 H, d), 8,38 (1 H, s) ppm.
I	96	400	3,07 (2 H, t), 3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 4,10 (2 H, t), 6,5–7,4 (13 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	115	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,3 (2 H, d), 6,3–7,4 (15 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	119	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,58–6,72 (3 H, m), 6,96–7,32 (8 H, m), 7,41–7,50 (1 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	120	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,62–7,36 (12 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	122	90	3,61 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,5–6,8 (3 H, m), 6,9–7,4 (9 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	123	90	3,64 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 6,6–6,9 (2 H, m), 6,9–7,5 (10 H, m), 7,51 (1 H, s) ppm.
I	125	90	2,23 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,5–6,8 (3 H, m), 6,8 (3 H, m), 6,8–7,5 (9 H, m), 7,51 (1 H, s) ppm.
I	126	400	2,33 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,62–7,3 (12 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	127	90	2,32 (3 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,62–7,40 (12 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	128	270	3,58 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 3,82 (3 H, s), 6,56–6,65 (3 H, m), 6,84–7,00 (4 H, m), 7,06–7,28 (5 H, m), 7,46 (1 H, s) ppm.
I	130	60	3,6 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,8 (3 H, s), 6,57–7,3 (12 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	131	270	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,62–6,79 (3 H, m), 6,97–7,34 (7 H, m), 7,47 (1 H, s), 7,48–7,56 (1 H, m), 7,94 (1 H, d) ppm.
I	135	90	3,62 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,6–6,9 (3 H, m), 6,9–7,6 (9 H, m), 7,51 (1 H, s) ppm.
I	138	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,62–6,76 (3 H, m), 6,90–7,02 (2 H, m), 7,12–7,38 (7 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	141	250	3,59 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 6,6–6,8 (3 H, m), 6,9–7,1 (1 H, m), 7,1–7,5 (8 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	143	90	3,56 (3 H, s), 3,68 (3 H, s), 6,54–7,36 (17 H, m), 7,46 (1 H, s) ppm.
I	144	400	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,65–6,76 (5 H, m), 6,97 (1 H, d), 7,02 (2 H, d), 7,10–7,38 (9 H, m), 7,48 (1 H, s).
I	145	90	3,62 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,64–7,49 (17 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	150	90	3,59 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,6–6,9 (3 H, m), 6,9–7,7 (14 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	157	90	3,64 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 6,6–7,5 (11 H, m), 7,53 (1 H, s) ppm.
I	171	90	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,6–6,8 (2 H, m), 6,8–7,5 (10 H, m), 7,51 (1 H, s) ppm.
I	175	90	3,57 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 6,50 (1 H, t), 6,58 (2 H, d), 6,9–7,4 (9 H, m), 7,41 (1 H, s) ppm.

Tabelle Nr.	Verbindung Nr.	Frequenz (MHz)	
I	177	90	2,25 (3 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,4–6,6 (3 H, m), 6,9–7,4 (9 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	179	90	3,57 (3 H, s), 3,68 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 6,20 (3 H, m), 6,8–7,4 (9 H, m), 7,42 (1 H, s) ppm.
I	180	250	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,4–6,6 (2 H, m), 6,9–7,0 (3 H, m), 7,07 (1 H, t), 7,16 (1 H, t), 7,2–7,4 (4 H, m), 7,46 (1 H, d), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	205	60	2,11 (3 H, s), 3,35 (3 H, s), 3,40 (3 H, s), 4,71 (2 H, s), 6,2–7,2 (12 H, m), 7,24 (1 H, s) ppm.
I	206	90	2,32 (3 H, s), 3,55 (3 H, s), 3,7 (3 H, s), 4,9 (2 H, s), 6,45–7,28 (12 H, m), 7,40 (1 H, s) ppm.
I	208	90	3,54 (3 H, s), 3,7 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,44–7,3 (12 H, m), 7,39 (1 H, s) ppm.
I	214	90	3,56 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 5,0 (2 H, s), 6,5–7,65 (12 H, m), 7,41 (1 H, s) ppm.
I	216	90	3,56 (3 H, s), 3,69 (3 H, s), 5,04 (2 H, s), 6,49–7,57 (12 H, m), 7,41 (1 H, s) ppm.
I	217	60	3,55 (3 H, s), 3,65 (3 H, s), 4,90 (2 H, s), 7,45 (1 H, s), 6,4–7,5 (12 H, m) ppm.
I	218	90	3,54 (3 H, s), 3,7 (3 H, s), 4,9 (2 H, s), 6,42–7,48 (12 H, m), 7,4 (1 H, s) ppm.
I	220	60	3,40 (3 H, s), 3,49 (3 H, s), 4,85 (2 H, s), 6,2–7,5 (13 H, m) ppm.
I	230	60	3,44 (3 H, s), 3,52 (3 H, s), 4,87 (2 H, s), 6,3–7,6 (18 H, m) ppm.
I	247	90	3,5 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 5,07 (2 H, s), 6,41–7,79 (15 H, m), 7,42 (1 H, s) ppm.
I	248	90	3,56 (3 H, s), 3,7 (3 H, s), 5,4 (2 H, s), 6,5–8,4 (15 H, m), 7,42 (1 H, s) ppm.
I	283	60	3,45 (3 H, s), 3,59 (3 H, s), 6,5–8,0 (13 H, m) ppm.
I	284	60	3,45 (3 H, s), 3,57 (3 H, s), 6,3–7,8 (13 H, m) ppm.
I	285	250	3,57 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 6,55–7,78 (12 H, m), 7,45 (1 H, s) ppm.
I	288	60	3,39 (3 H, s), 3,52 (3 H, s), 6,4–7,4 (10 H, m), 7,45 (1 H, s), 7,7–8,0 (2 H, m) ppm.
I	290	60	2,25 (3 H, s), 3,43 (3 H, s), 3,55 (3 H, s), 6,4–7,7 (13 H, m) ppm.
I	291	90	2,43 (3 H, s), 3,54 (3 H, s), 3,71 (3 H, s), 6,5–7,68 (12 H, m), 7,38 (1 H, s) ppm.
I	295	60	3,52 (3 H, s), 3,67 (3 H, s), 6,6–8,0 (13 H, m) ppm.
I	296	90	3,54 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 6,48–8,69 (12 H, m), 7,41 (1 H, s) ppm.
I	318	60	3,59 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 6,7–8,0 (12 H, m) ppm.
I	332	90	3,48 (3 H, s), 3,63 (3 H, s), 6,48–8,3 (15 H, m), 7,34 (1 H, s) ppm.
I	333	90	3,44 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 6,41–8,71 (15 H, m), 7,35 (1 H, s) ppm.
I	360	250	3,55 (3 H, s), 3,71 (3 H, s), 6,15 (1 H, s), 6,48–7,39 (14 H, m), 7,44 (1 H, s) ppm.
I	367	250	3,56 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 6,5–6,7 (2 H, m), 6,95 (3 H, t), 7,12 (2 H, q), 7,2–7,4 (4 H, m), 7,45 (1 H, s), 7,48 (1 H, d) ppm.
I	368	90	3,57 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 6,33 (3 H, s), 6,9–7,5 (14 H, m), 7,46 (1 H, s) ppm.
I	369	60	3,5 (3 H, s), 3,6 (3 H, s), 4,1 (2 H, br s), 6,6–7,3 (12 H, m), 7,43 (1 H, s) ppm.
I	370	90	3,6 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 5,24 (2 H, s), 6,51–8,04 (13 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	371	400	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 4,95 (2 H, s), 6,80–6,94 (6 H, m), 7,03 (1 H, s), 7,08–7,16 (2 H, q), 7,24–7,30 (3 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	373	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 5,02 (2 H, s), 6,88–6,96 (2 H, d), 6,98–7,40 (10 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	374	270	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 5,05 (2 H, s), 6,76–7,60 (m), 7,48 (s) ppm.
I	376	270	3,59 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 5,08 (2 H, s), 6,84–6,96 (4 H, m), 7,04–7,40 (8 H, m), 7,46 (1 H, s) ppm.
I	377	400	3,59 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,87 (3 H, s), 5,10 (2 H, s), 6,8–6,95 (6 H, m), 7,05–7,15 (3 H, m), 7,22–7,30 (3 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	378	400	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,14 (2 H, s), 6,90–7,04 (5 H, m), 7,13–7,19 (2 H, m), 7,24–7,32 (3 H, m), 7,47 (1 H, s), 7,48–7,60 (2 H, m) ppm.
I	381	270	3,59 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,17 (2 H, s), 6,75 (1 H, d), 6,88–7,35 (11 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,50 (1 H, m), 7,85 (1 H, d) ppm.

Tabelle Nr.	Verbindung Nr.	Frequenz (MHz)	
I	382	400	3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 5,10 (2 H, s), 6,94 (2 H, d), 7,50 (1 H, s), 7,10–7,18 (2 H, m), 7,40–7,35 (4 H, m), 7,42 (1 H, t), 7,48 (1 H, s), 7,78 (1 H, s), 7,84 (1 H, d) ppm.
I	383	270	3,60 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 4,97 (2 H, s), 6,84–7,36 (12 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	384	400	3,53 (3 H, s), 3,68 (3 H, s), 4,91 (2 H, s), 6,73–7,26 (12 H, m), 7,40 (1 H, s), ppm.
I	385	270	3,50 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 4,95 (2 H, m), 6,58 (2 H, m), 6,66 (1 H, d), 6,86–7,35 (14 H, m) ppm.
I	386	270	3,59 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 4,97 (2 H, s), 6,80–6,92 (4 H, m), 7,0–7,32 (8 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	387	270	3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, d), 3,96 (2 H, s), 6,60 (1 H, s), 6,70–6,90 (3 H, m), 7,18 (2 H, q), 7,24–7,36 (3 H, m), 7,27 (1 H, s), 7,40–7,48 (3 H, m) ppm.
I	388	400	3,60 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 4,25 (2 H, d), 6,68 (1 H, s), 6,75 (1 H, d), 6,82 (1 H, d), 6,90 (1 H, d), 7,13 (4 H, m), 7,27 (1 H, s), 7,42–7,48 (3 H, m), 7,57 (2 H, d) ppm.
I	389	270	3,58 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 5,08 (2 H, s), 6,80–6,96 (4 H, m), 7,08–7,32 (7 H, m), 7,46 (1 H, s), 7,54 (1 H, d) ppm.
I	391	250	2,22 (6 H, s), 3,65 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,60–7,30 (11 H, m), 7,50 (1 H, s), ppm.
I	392	90	2,17 (3 H, s), 2,34 (3 H, s), 3,55 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 6,50–7,24 (11 H, m), 7,51 (1 H, s) ppm.
I	393	90	2,14 (3 H, s), 2,27 (3 H, s), 3,59 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,53–7,28 (11 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	394	250	2,08 (6 H, s), 3,52 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,40–7,20 (11 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	395	90	2,24 (6 H, s), 3,61 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,63–7,30 (11 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
I	396	90	2,28 (6 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,63–7,24 (11 H, m), 7,51 (1 H, s), ppm.
I	397	270	3,58 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 4,96 (2 H, s), 6,80 (2 H, d), 6,86–6,92 (2 H, m), 7,0–7,16 (3 H, m), 7,20–7,38 (5 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	399	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 4,08 (2 H, s), 6,80–7,58 (12 H, m), 7,47 (1 H, s), ppm.
I	400	400	3,59 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 4,18 (2 H, s), 6,85 (2 H, d), 7,00 (1 H, s), 7,05 (1 H, d), 7,10–7,35 (5 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,10 (2 H, d) ppm.
I	401	400	3,72 (3 H, s), 3,88 (3 H, s), 4,22 (2 H, q), 6,83 (1 H, s), 6,88–7,0 (3 H, m), 7,21–7,42 (4 H, m), 7,50 (3 H, d), 7,60 (1 H, s), 7,66 (1 H, m) ppm.
I	402	400	3,70 (3 H, s), 3,87 (3 H, s), 4,70 (2 H, s), 6,80 (1 H, d), 6,95–7,05 (3 H, m), 7,22–7,48 (5 H, m), 7,59 (1 H, s), 7,65 (2 H, s), 7,92 (1 H, d) ppm.
I	405	60	1,21 (9 H, s), 3,42 (3 H, s), 3,46 (3 H, s), 4,80 (2 H, s), 6,3–7,3 (12 H, m), 7,31 (1 H, s) ppm.
I	406	270	3,57 (3 H, s), 3,71 (3 H, s), 5,32 (2 H, s), 6,92 (1 H, d), 7,16 (2 H, t), 7,24–7,43 (8 H, m), 7,46 (1 H, s), 7,66 (1 H, d), 7,76 (1 H, d) ppm.
I	407	270	3,51 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 4,59 (2 H, d), 6,70 (1 H, t), 6,96 (1 H, d), 7,08 (1 H, dd), 7,19 (1 H, d), 7,22–7,37 (9 H, m), 7,41 (1 H, s), 7,48 (1 H, d) ppm.
I	408	270	3,59 (3 H, s), 3,71 (3 H, s), 4,29 (2 H, s), 6,94 (1 H, d), 7,13–7,38 (10 H, m), 7,45 (1 H, s), 7,51 (1 H, t), 7,63 (1 H, d) ppm.
I	409	270	3,61 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,99 (1 H, d), 7,15–7,36 (4 H, m), 7,44 (1 H, t), 7,50 (1 H, s), 7,53–7,65 (2 H, m), 7,78 (1 H, t), 7,89 (1 H, d), 8,10–8,19 (2 H, m) ppm.
I	410	400	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,63 (2 H, s), 6,6–7,3 (12 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	411	400	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 4,8 (1 H, d), 4,94 (1 H, d), 6,6–7,7 (13 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	412	270	1,67 (3 H, d), 3,55 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 5,45 (1 H, q), 6,5–8,1 (13 H, m), 7,45 (1 H, s) ppm.
I	413	270	3,59 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 5,17 (2 H, s), 6,90–6,99 (2 H, m), 7,12–7,43 (1 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,08 (1 H, s) ppm.
I	414	270	3,55 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 5,21 (2 H, s), 6,91–7,0 (2 H, m), 7,10–7,19 (1 H, m), 7,21–7,38 (9 H, m), 7,46 (1 H, s), 7,53–7,60 (2 H, m) ppm.
I	415	270	2,05 (2 H, m), 2,78 (2 H, t), 3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,90 (2 H, t), 6,5–7,3 (13 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.

Tabelle Nr.	Verbindung Nr.	Frequenz (MHz)	
I	416	270	1,78 (4 H, m), 2,65 (2 H, m), 3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,9 (2 H, m), 6,5–7,3 (13 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	417	270	1,44–1,85 (6 H, m), 2,62 (2 H, t), 3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,87 (2 H, t), 6,48–7,31 (13 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
I	418	270	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 5,68 (1 H, s), 6,8–7,6 (10 H, m), 7,50 (1 H, s), 7,8 (2 H, m) ppm.
I	419	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 3,89 (3 H, s), 6,9–7,6 (10 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,9 (2 H, m) ppm.
I	420	270	3,62 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,72–7,67 (13 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
I	422	270	3,62 (3 H, s), 3,80 (3 H, s), 3,87 (3 H, s), 6,72–7,48 (12 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,78 (1 H, s) ppm.
I	423	270	3,60 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 4,23 (4 H, m), 6,53–7,3 (13 H, m), 7,45 (1 H, s) ppm.
I	424	60	3,40 (3 H, s), 3,50 (3 H, s), 6,40–8,4 (15 H, m), 8,95 (1 H, s) ppm.
I	425	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,40 (2 H, s), 6,55–7,5 (13 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
I	426	90	3,53 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 3,63 (3 H, s), 3,66 (3 H, s), 4,90 (2 H, s), 6,40–7,6 (14 H, m) ppm.
I	427	90	3,43 (3 H, s), 3,61 (3 H, s), 6,4–7,4 (10 H, m), 7,32 (1 H, s), 7,77 (2 H, d) ppm.
I	428	90	3,55 (3 H, s), 3,65 (3 H, s), 3,85 (3 H, s), 6,7–8,0 (13 H, m) ppm.
I	443	270	3,59 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 5,17 (2 H, s), 6,6–7,4 (14 H, m), 7,47 (1 H, s) ppm.
II	23	270	3,63 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,97–7,05 (3 H, m), 7,10 (1 H, d), 7,22–7,33 (4 H, m), 7,48 (1 H, d), 7,49 (1 H, s), 8,54 (2 H, d) ppm.
II	30	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,73–7,35 (8 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,10 (1 H, m), 8,25 (1 H, m), 8,38 (1 H, m) ppm.
II	47	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,52 (2 H, s), 6,96 (2 H, d), 7,07–7,40 (8 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,61–7,71 (2 H, q) ppm.
II	52	60	3,51 (3 H, s), 3,64 (3 H, s), 7,40 (1 H, s), 6,5–7,8 (11 H, m) ppm.
II	53	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,74–7,35 (9 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,88 (1 H, m), 8,43 (1 H, m) ppm.
II	69	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,73–7,36 (9 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,89 (1 H, m), 8,45 (1 H, m).
II	81	270	3,63 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 5,82 (2 H, s), 6,84–6,92 (4 H, m), 7,10–7,30 (4 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,98 (1 H, s), 8,08 (1 H, s) ppm.
II	83	90	3,54 (3 H, s), 3,65 (3 H, s), 6,76–7,68 (12 H, m), 7,38 (1 H, s) ppm.
II	86	90	3,62 (3 H, s), 3,79 (3 H, s), 6,8–7,5 (8 H, m), 7,52 (1 H, s) ppm.
II	87	270	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,66–6,74 (2 H, m), 6,79 (1 H, dd), 7,00 (1 H, d), 7,16 (1 H, m), 7,24–7,34 (3 H, m), 7,47 (1 H, s), 8,47 (2 H, s), 8,96 (1 H, s) ppm.
II	88	90	3,62 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 4,30 (3 H, s), 6,80–7,42 (8 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
II	90	270	3,61 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,77 (1 H, t), 6,86 (2 H, m), 7,04 (1 H, d), 7,15 (1 H, m), 7,29 (3 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,55 (2 H, s) ppm.
II	91	270	3,61 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,77 (1 H, t), 6,83–6,89 (2 H, m), 7,04 (1 H, d), 7,15 (1 H, t), 7,25–7,35 (3 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,47 (2 H, s) ppm.
II	93	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 3,90 (3 H, s), 3,94 (3 H, s), 5,67 (1 H, s), 6,76 (1 H, t), 6,84 (2 H, m), 7,00 (1 H, d), 7,15 (1 H, m), 7,25–7,32 (2 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
II	96	270	3,61 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,75 (1 H, t), 6,83 (1 H, dd), 6,95 (1 H, dd), 7,07 (1 H, d), 7,18 (1 H, m), 7,29–7,37 (3 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
II	97		Proton-decoupled Carbon – ¹³ n.m.r. at 67,7 MHz: delta 51,25, 61,59, 106,54, 107,41, 110,85, 114,96, 115,45, 119,58, 123,72, 125,06, 128,90, 130,05, 132,41, 152,29, 153,57, 158,81, 160,03,, 160,13, 160,22, 167,49, 169,95 ppm.
II	98	270	2,72 (3 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 5,08 (2 H, s), 6,5–7,4 (9 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
II	99	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 5,50 (2 H, s), 6,92–7,0 (2 H, m), 7,09–7,36 (9 H, m), 7,47 (1 H, s), 7,50 (1 H, d) ppm.

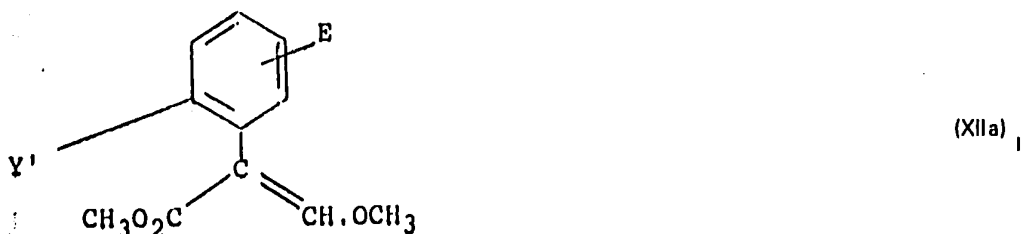
Tabelle Nr.	Verbindung Nr.	Frequenz (MHz)	
II	100	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,33 (2 H, s), 6,90–6,96 (2 H, m), 7,06–7,18 (3 H, m), 7,24–7,34 (3 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,07 (1 H, d), 8,14 (1 H, d), 8,28 (1 H, s) ppm.
II	101	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,31 (2 H, s), 6,90–6,99 (2 H, m), 7,06 (1 H, s), 7,10–7,18 (2 H, m), 7,25–7,34 (3 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,17 (2 H, s) ppm.
II	102	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,50 (2 H, s), 6,89–6,99 (3 H, m), 7,1–7,42 (7 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,62 (1 H, t), 7,71 (1 H, d), 7,83 (1 H, d), 8,0 (1 H, d) ppm.
II	103	270	3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 5,49 (2 H, s), 6,90–6,98 (2 H, m), 7,0 (1 H, d), 7,08–7,20 (3 H, m), 7,24–7,33 (3 H, m), 7,39 (1 H, d), 7,49 (1 H, s) ppm.
II	104	270	3,44 (3 H, s), 3,70 (3 H, s), 5,09 (2 H, s), 6,82 (2 H, d), 6,90 (1 H, s), 7,0–7,14 (4 H, m), 7,16–7,36 (3 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,05 (2 H, d) ppm.
II	105	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,38 (2 H, s), 6,82–6,98 (3 H, m), 7,05–7,20 (3 H, m), 7,20–7,35 (3 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,78 (1 H, d), 8,43 (1 H, s) ppm.
II	106	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,74–7,38 (9 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,98 (1 H, m), 8,30 (1 H, m) ppm.
II	107	270	3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,75–7,37 (9 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,45 (1 H, m), 9,03 (1 H, m) ppm.
II	270	270	3,61 (3 H, s), 3,78 (3 H, s), 6,28 (1 H, m), 6,70 (2 H, m), 6,9–7,5 (9 H, m), 7,48 (1 H, s), 9,55 (1 H, br, s) ppm.
II	271	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,74–7,39 (9 H, m), 7,50 (1 H, s), 8,32 (1 H, m) ppm.
II	272	270	2,32 (3 H, s), 2,54 (3 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 6,72–7,35 (8 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,00 (1 H, s) ppm.
II	273	270	3,60 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 6,72–7,36 (8 H, m), 7,50 (1 H, s), 8,26 (2 H, m) ppm.
II	274	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 4,04 (3 H, s), 6,74–7,36 (10 H, m), 7,50 (1 H, s) ppm.
II	310	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 5,30 (2 H, s), 6,72 (1 H, d), 6,87–7,35 (9 H, m), 7,43 (1 H, t), 7,49 (1 H, s) ppm.
II	311	270	Data in common for both regioisomers: 3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 5,38 (2 H, s), 6,90–7,18 (5 H, m), 7,23–7,33 (3 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm. Daten für größeres Isomer: 6,70 (1 H, d), 8,32 (1 H, d) ppm. Daten für kleineres Isomer: 6,98 (1 H, d), 8,38 (1 H, d) ppm.
II	315	270	3,39 (3 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 3,84 (3 H, s), 5,63 (1 H, m), 5,85 (1 H, m), 6,59 (1 H, m), 6,7–7,3 (8 H, m), 7,47 (1 H, m) ppm.
II	8	270	3,60 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,62–7,36 (10 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,38 (2 H, m) ppm.
II	15	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,66–7,37 (10 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,45 (2 H, m) ppm.
II	35	270	3,60 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,70–7,50 (10 H, m), 7,49 (1 H, s), 8,92 (1 H, m) ppm.
II	313	270	2,38 (3 H, s), 2,41 (3 H, s), 3,59 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,29 (1 H, s), 6,75 (1 H, t), 6,84 (2 H, t of d), 6,98 (1 H, d), 7,15 (1 H, t), 7,25–7,34 (3 H, m), 7,48 (1 H, s) ppm.
II	319	270	2,90 (6 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 6,18 (1 H, d), 6,75–7,87 (8 H, m), 7,48 (1 H, s), 8,22 (1 H, d) ppm.
II	320	270	Daten gemeinsam für beide Regioisomere: 3,61 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 7,50 (1 H, s) ppm. Daten für größeres Isomer: 2,35 (3 H, s) ppm. Daten für kleineres Isomer: 2,38 (3 H, s) ppm.
III	23	270	3,65 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 4,97 (2 H, s), 6,75–6,87 (3 H, m), 7,14 (1 H, t), 7,21–7,40 (9 H, m), 7,49 (1 H, s) ppm.
III	51	270	3,61 (3 H, s), 3,73 (3 H, s), 6,75–6,82 (2 H, m), 7,02–7,17 (2 H, m), 7,22–7,38 (3 H, m), 7,46 (1 H, s), 7,47–7,5 [^] (4 H, m), 7,62–7,72 (1 H, m), 7,80 (1 H, d) ppm.
III	131	270	3,63 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 6,80 (1 H, d), 6,86 (1 H, s), 6,99 (2 H, d), 7,15–7,37 (6 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,46 (1 H, d), 7,93 (1 H, d) ppm.
III	212	270	3,65 (3 H, s), 3,77 (3 H, s), 5,08 (2 H, s), 6,74–6,80 (2 H, m), 6,85–6,89 (1 H, d), 7,16 (1 H, t), 7,20–7,38 (4 H, m), 7,49 (1 H, s), 7,54 (2 H, d), 8,21 (2 H, d) ppm.
IV	87	270	3,64 (3 H, s), 3,75 (3 H, s), 6,80 (1 H, d), 6,86 (1 H, s), 7,03 (1 H, d), 7,21–7,38 (4 H, m), 7,47 (1 H, d), 7,48 (1 H, s), 8,44 (2 H, s), 8,95 (1 H, s) ppm.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können nach einer Vielzahl von Methoden hergestellt werden, wovon einige in den Schemata I bis VIII veranschaulicht werden. In allen diesen Schemata entsprechen Z, X, A, B, E, K, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ den vorstehend gegebenen Definitionen, R⁶ ist Wasserstoff oder ein Metall (wie Natrium oder Kalium), R ist eine Alkylgruppe und L ist eine abgehende Gruppe wie ein Halogenid (Chlorid, Bromid oder Iodid), ein CH₃SO₄-Anion oder ein Sulfonyloxyanion. Alle in den Schemata I bis VIII beschriebenen Umwandlungen werden bei einer geeigneten Temperatur und entweder in einem geeigneten Lösungsmittel oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt.

Schema I veranschaulicht, auf welchen Wegen die Methyl-beta-methoxypropenoatgruppe in den letzten Stufen der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus Vorstufen mit einem vorgeformten Gerüst von 3 aromatischen Ringen aufgebaut werden kann. Wahlweise kann die Methyl-beta-methoxypropenoatgruppe in einer früheren Herstellungsstufe aufgebaut werden. In diesem Fall umfaßt der letzte Schritt oder Schritte den Aufbau anderer Teile der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bildung des Gerüsts aus drei aromatischen Ringen. Beispiele für Verfahrensweisen dieser Art werden in den Schemata III bis VIII gezeigt.

Egal, in welcher Reihenfolge die Schritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen ausgeführt werden, die Diphenylether- oder Thioetherbindung, die allen Verbindungen der Erfindung gleich ist, kann durch eine der in Schema II gezeigten Kupplungsreaktionen hergestellt werden. Bezüglich eines Überblicks über die Ullmann-Ethersynthese siehe A. A. Moroz und M. S. Shrartsberg, *Russian Chem. Reviews*, 1974, 43, 679. Siehe auch D. Hands, H. Marley, S. J. Skittrall, S. H. B. Wright und T. R. Verhoeven, *J. Heterocyclic Chem.*, 1986, 23, 1333. Diese Verknüpfungen erfolgen oft in Anwesenheit eines Katalysators, der aus einem Übergangsmetall oder einem Salz oder einer Verbindung eines Übergangsmetalls wie Kupfer oder einem Kupfersalz oder einer Verbindung oder einem Gemisch davon besteht. In Schema II stellt W entweder die Gruppe Z-X-, worin Z und X der vorstehenden Definition entsprechen, oder eine Grupper dar, die nach in der Chemieliteratur beschriebenen Standardverfahrensweisen in die Gruppe Z-X- umgewandelt werden kann; zum Beispiel kann W -OH, -SH oder -NHR⁴ sein. Y stellt entweder die alpha-verknüpfte Methyl-beta-methoxypropenoatgruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen oder eine Gruppe dar, die nach in der Chemieliteratur beschriebenen und/oder in Schema I und den folgenden Paragraphen beschriebenen Standardmethoden in eine solche Gruppe umgewandelt werden kann. Beispielsweise kann Y -CH₂COOH, -CH₂COOMe oder -CHO sein. Im Zusammenhang mit Schema II ist L vorzugsweise ein Halogen. Somit reagieren Verbindungen der Formel (XI) unter den Bedingungen der bereits beschriebenen Ullmann-Reaktion mit Verbindungen der Formel (XII), so daß die Zwischenprodukte vor Formel (VIII) entstehen. Als Beispiel für eine der in Schema II dargestellten Kupplungsreaktionen werden substituierte 3-Phenoxyphenole als ihre Salze mit 2-Brom- oder 2-Chlorphenyllessigsäuresalzen gekuppelt, so daß nach Ansäuerung substituierte 2-(3-Phenoxyphenoxy)phenyllessigsäuren entstehen (vergleiche zum Beispiel GB 2078-743, Ihara Chem. Ind., 27.06.80). Als Alternative können Zwischenverbindungen der Formel (VIII) hergestellt werden, indem Verbindungen der Formel (IX) mit Verbindungen der Formel (X) unter den Bedingungen der bereits beschriebenen Ullmann-Reaktion umgesetzt werden.

Nach einem besonderen Aspekt schließt die Erfindung ein Verfahren für die Herstellung der Verbindung der Formel (I) ein, welches das Umsetzen einer Verbindung der allgemeinen Formel (XIIa):



worin Y' Halogen ist, mit einem Phenol oder Thiophenol der allgemeinen Formel (XIa):



in Anwesenheit einer Base, oder mit einem Salz des Phenols oder Thiophenols (XIa), vorzugsweise in Anwesenheit eines Katalysators, der ein geeignetes Übergangsmetall, ein Übergangsmetallsalz oder eine Übergangsmetallverbindung oder ein Gemisch davon enthält, umfaßt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können aus den Phenylacetaten von Formel (III) oder den Ketoestern von Formel (VI) durch die in Schema I gezeigten Schritte hergestellt werden.

Verbindungen der Formel (I) können also durch Behandlung von Phenylacetaten der Formel (III) mit einer Base (wie Natriumhydrid oder Natriummethoxid) und Methylformiat hergestellt werden. Wenn eine Art von Formel CH₃L, worin L der vorstehenden Definition entspricht, dann zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben wird, können Verbindungen von Formel (I) gewonnen werden. Wenn eine protische Säure zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben wird, werden Verbindungen der Formel (II), worin R⁶ Wasserstoff ist, gewonnen. Wahlweise können die Arten von Formel (II), worin R⁶ ein Metall (wie zum Beispiel Natrium) ist, selbst aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Verbindungen der Formel (II), worin R⁶ ein Metall ist, können durch Behandlung mit einer Art von Formel CH₃L, worin L der vorstehenden Definition entspricht, in Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden. Verbindungen von Formel (II), worin R⁶ Wasserstoff ist, können durch aufeinanderfolgende Behandlungen mit einer Base (wie Kaliumcarbonat) und einer Art der allgemeinen Formel CH₃L in Verbindungen von Formel (I) umgewandelt werden.

Als Alternative können Verbindungen der Formel (I) aus Acetalen von Formel (IV) durch Beseitigung von Methanol unter sauren oder basischen Bedingungen hergestellt werden. Beispiele für Reagenzien oder Reagensgemische, die für diese Umwandlung

verwendet werden können, sind Lithiumdiisopropylamid; Kaliumhydrogensulfat (siehe z. B. T. Yamada, H. Hagiwara und H. Uda, *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, 1980, 838 und Literaturangaben darin), und Triethylamin, oft in Anwesenheit einer Lewis-Säure wie Titaniumtetrachlorid (siehe zum Beispiel K. Nsunda und L. Heresi, *J. Chem. Soc., Chemical Communications*, 1985, 1000).

Acetale der Formel (IV) können durch Behandlung von Methylsilylketenacetalen der Formel (V), worin R eine Alkylgruppe ist, mit Trimethylorthoformiat in Anwesenheit einer Lewis-Säure wie Titaniumtetrachlorid (siehe zum Beispiel K. Saigo, M. Osaki und T. Mukaiyama, *Chemistry Letters*, 1975, 769) hergestellt werden.

Methylsilylketenacetale der Formel (V) können aus Phenylacetaten der Formel (III) durch Behandlung mit einer Base und einem Trialkylsilylhalogenid der Formel R_3SiCl oder R_3SiBr wie Trimethylsilylchlorid oder einer Base (wie Triethylamin) und einem Trialkylsilyltriflat der Formel $R_3Si-OSO_2CF_3$ (siehe zum Beispiel C. Ainsworth, F. Chen und Y. Kuo, *J. Organometallic Chemistry*, 1972, 46, 59) hergestellt werden.

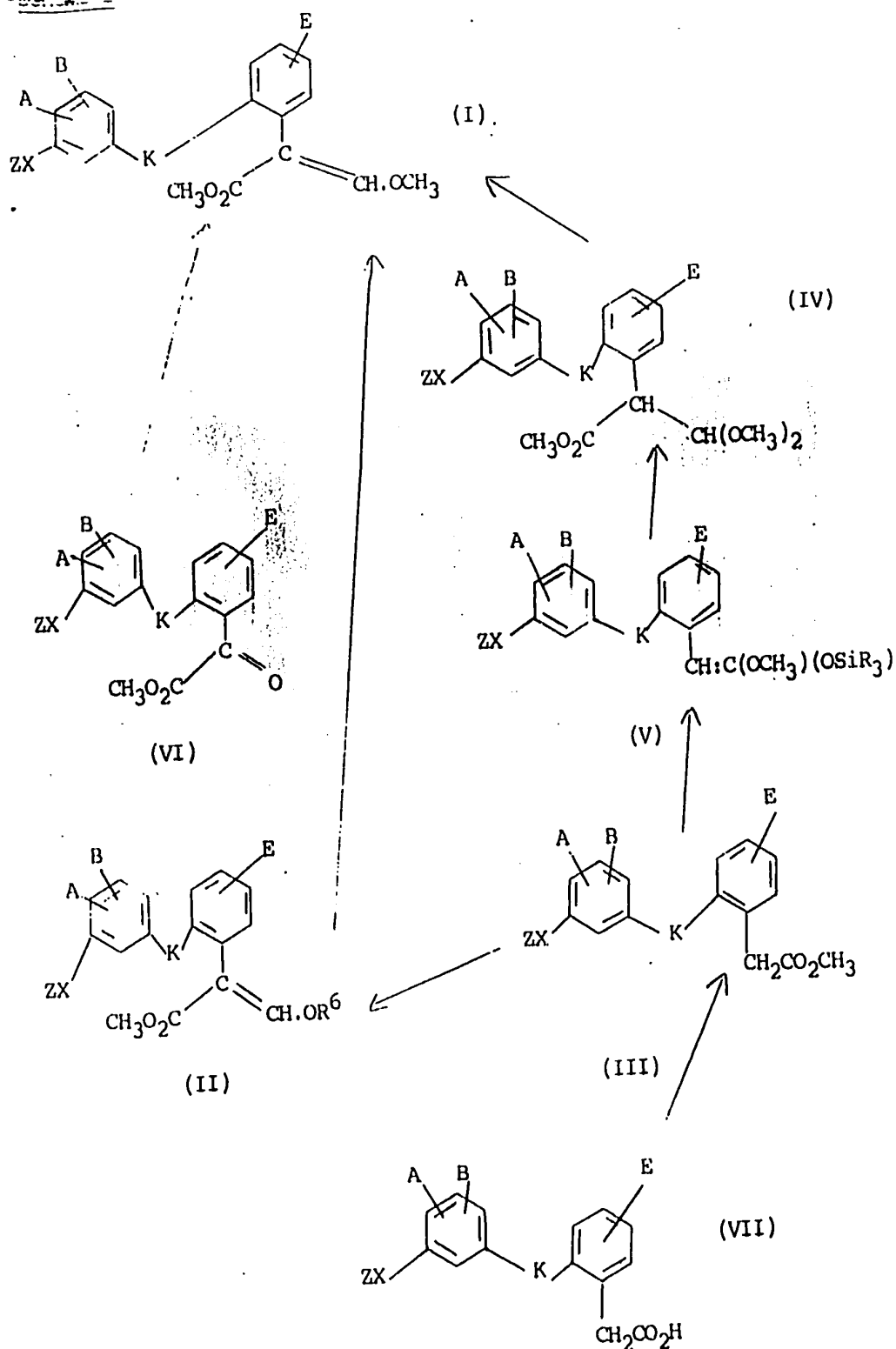
Es ist nicht immer notwendig, die Zwischenverbindungen (IV) und (V) zu isolieren; unter geeigneten Bedingungen können Verbindungen der Formel (I) aus Phenylacetaten der Formel (III) „in einem Topf“ durch aufeinanderfolgende Zugabe geeigneter, vorstehend aufgeführter Reagenzien hergestellt werden.

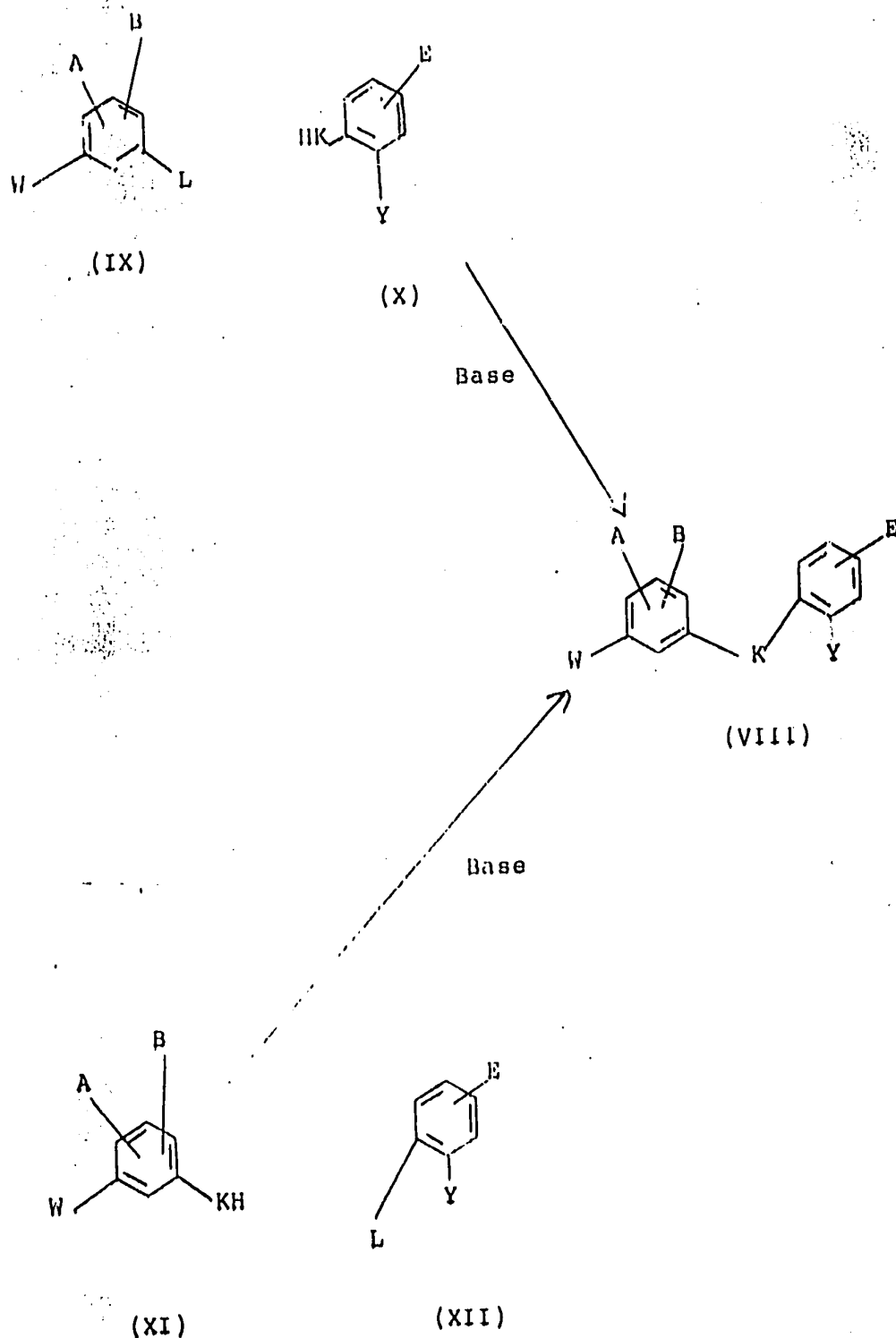
Alternativ können Verbindungen der Formel (I) durch Behandlung von Ketoestern der Formel (VI) mit einem Methoxymethylierungsreagens, zum Beispiel Methoxymethyltriphenylphosphoran (siehe zum Beispiel W. Steglich, G. Schramm, T. Anke und F. Oberwinkler, EP 0044448, 4.7.1980), hergestellt werden.

Ketoester der Formel (VI) können nach in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt werden. Besonders brauchbare Methoden umfassen (I.) die Umsetzung von geeigneten Phenylmagnesiumhalogeniden oder Phenyl-Lithium-Arten mit Dimethyloxalat unter Anwendung der von L. M. Weinstock, R. B. Currie und A. V. Lovell beschriebenen Methode, *Synth. Commun.*, 1981, 11, 943 und Literaturangaben darin; (II.) die Oxidation von Phenylacetaten der Formel (III) unter Verwendung von Seleniumdioxid, im allgemeinen in Abwesenheit eines Lösungsmittels und im allgemeinen bei einer Temperatur über 100°C; und (III.) die Oxidation von Mandelsäureestern unter Verwendung beispielsweise von Manganoxid in einem geeigneten Lösungsmittel.

Phenylacetate der Formel (III) und die entsprechenden Phenylelessigsäuren der Formel (VII) können auch durch zahlreiche andere, in der Chemieliteratur beschriebene Methoden hergestellt werden. Zum Beispiel werden mehrere brauchbare Methoden von D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, B. Meek, J. F. Saville und M. R. Stillings, *J. Med. Chem.*, 1983, 26, 1353, und D. C. Atkinson, K. E. Godfrey, P. L. Meyers, N. C. Phillips, M. R. Stillings und A. P. Welbourn, *J. Med. Chem.*, 1983, 26, 1361, beschrieben. Außerdem sind viele der von J.-P. Rieu, A. Boucherle, H. Cousse und G. Mouzin, *Tetrahedron*, 1986, 42, 4095, beschriebenen Methoden für die Herstellung von 2-Arylpropionestern und -säuren auch für die Herstellung von Phenylacetaten der Formel (III) und Phenylelessigsäuren der Formel (VII) unter Verwendung geeigneter Vorstufen, worin der ortho-substituierte Phenoxy substituent und der Substituent E ebenfalls anwesend sind, anwendbar.

Schema I



Scheme IX

Die Schemata III, IV, V, VI und VII zeigen Beispiele für Zwischenverbindungen, die die Methyl-beta-methoxypropenoatgruppe enthalten, und demonstrieren, wie sie in bestimmte spezifische Arten der erfindungsgemäßen Verbindung (I) umgewandelt werden können.

Somit reagieren in Schema III Verbindungen der Formel (XIII) in Anwesenheit einer Base, und mitunter in Anwesenheit eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallkatalysators wie eines Kupfer- oder Kupfersalzkatalysators mit aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen der Formel ZL, worin Z und L der vorstehenden Definition entsprechen, oder mit Iodoniumsalzen der Formel $Z_2I^+T^-$, worin Z der vorstehenden Definition entspricht und T^- ein Gegenion wie ein Halogenidion ist, oder mit Aryl- oder Heteroaryl-bismutarten, so daß Verbindungen der Formel (XIV) entstehen. Außerdem reagieren Verbindungen der Formel (XIII) in Anwesenheit einer Base mit Aryl- oder Heteroarylsulfonylhalogeniden der Formel ZSO_2O ,

worin Z der vorstehenden Definition entspricht und Q ein Halogen ist, so daß Verbindungen der Formel (XV) entstehen. Des weiteren, und ebenfalls in Anwesenheit einer Base, reagieren Verbindungen der Formel (XIII) mit Arylalkyl- oder Heteroarylalkylarten der Formel ZCHR¹L, worin Z, R¹ und L der vorstehenden Definition entsprechen, so daß Verbindungen der Formel (XVI) entstehen.

In Schema IV reagieren die Thiole der Formel (XVII) im allgemeinen in Anwesenheit einer Base mit aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen der Formel ZL oder mit Iodoniumsalzen der Formel Z₂I⁺T⁻ oder mit Aryl- oder Heteroarylbiisotarten, so daß Verbindungen der Formel (XVIII) entstehen, und zwar auf analogen Wegen zu den Reaktionen der entsprechenden Phenole von Formel (XIII) gemäß Darstellung in Schema III. Ähnlich, und wieder in Anwesenheit einer Base, reagieren die Thiole der Formel (XVII) mit Arylalkyl- oder Heteroarylalkylarten der Formel ZCHR¹L, so daß Verbindungen der Formel (XIX) entstehen. Die Sulfide der Formeln (XVIII) und (XIX) können nach in der Chemieliteratur beschriebenen Standardmethoden zu den entsprechenden Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert werden.

In Schema V reagieren Verbindungen von Formel (XX) mit Hydroxyderivaten von aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen von Formel ZOH, worin Z der vorstehenden Definition entspricht, oft in Anwesenheit einer Base, so daß Verbindungen der Formel (XXI) entstehen. Des weiteren reagieren Verbindungen der Formel (XX) mit Trialkylphosphiten der Formel P(OR)₃ oder mit Arten der Formel M⁺P⁻(O)(OR)₂, worin R in jedem Fall der vorstehenden Definition entspricht und M ein Metall wie Natrium oder Lithium ist, so daß Phosphonate der Formel (XXII) entstehen. Phosphonate der Formel (XXII) reagieren in Anwesenheit einer Base mit Aldehyden oder Ketonen der Formel ZR¹C:O, worin Z und R¹ der vorstehenden Definition entsprechen, so daß Olefine der Formel (XXIV) entstehen. Außerdem ergeben Aldehyde oder Ketone der Formel (XXIII) bei Behandlung mit Phosphonatanionen der Formel ZR¹C⁻P(O)(OR)₂M⁺, worin Z, R, R¹ und M der vorstehenden Definition entsprechen, oder mit entsprechenden Phosphoranen ebenfalls Olefine der Formel (XXIV). Die Olefine der Formel (XXIV) können beispielsweise durch Hydrierung über einem entsprechenden Katalysator zu den Verbindungen der Formel (XXV) reduziert werden.

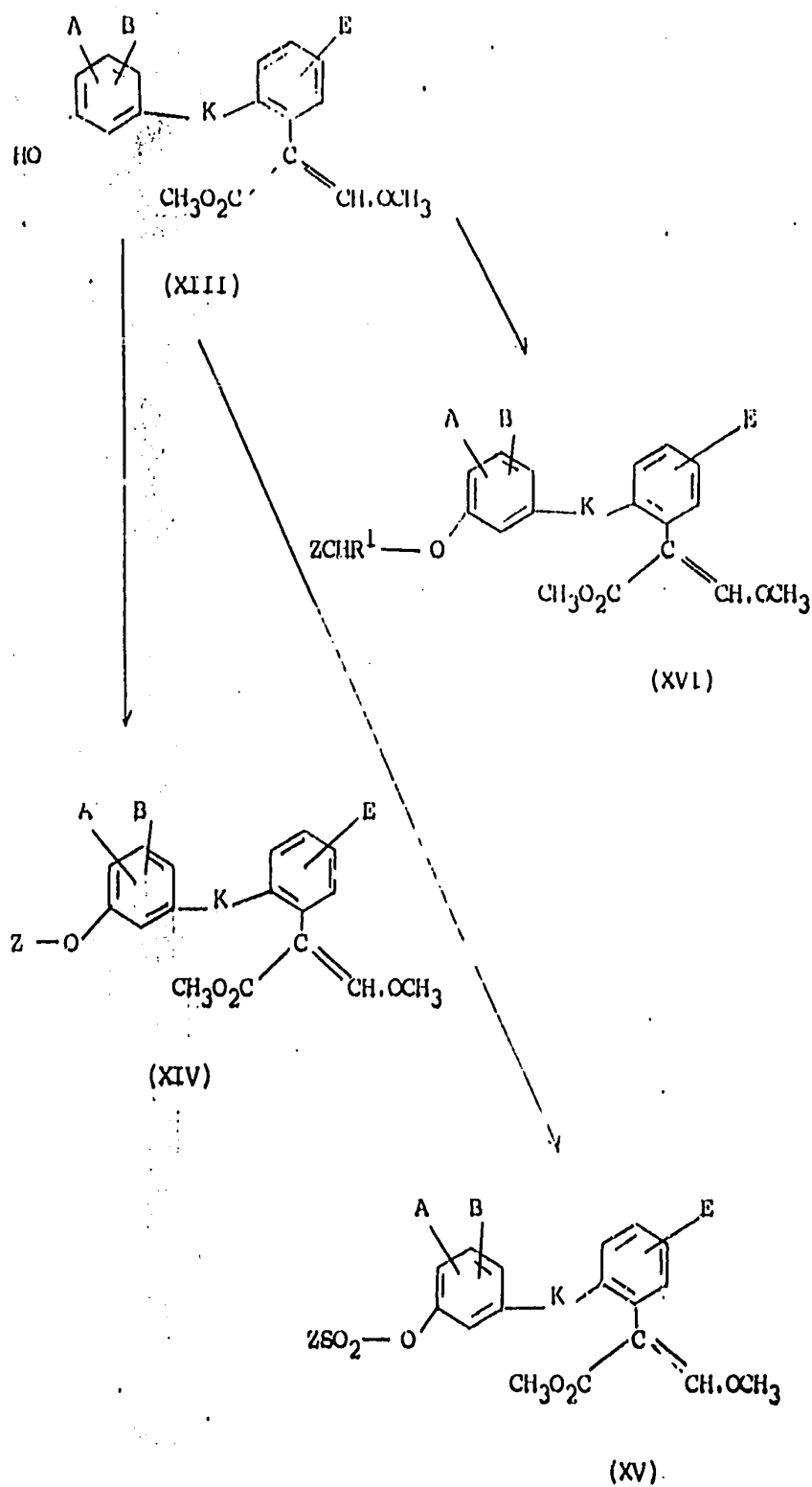
In Schema VI reagieren Verbindungen der Formel (XXVI) in Anwesenheit einer Base mit Säurehalogeniden der Formel ZCOQ, worin Z und Q der vorstehenden Definition entsprechen, oder in Anwesenheit eines entsprechenden Dehydratisierungsmittels mit Säuren der Formel ZCO₂H, worin Z der vorstehenden Definition entspricht, so daß Verbindungen der Formel (XXVII) entstehen.

Zwischenverbindungen der Formel (XXVII) können auch nach in der Chemieliteratur beschriebenen Methoden in andere Arten von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden. Zum Beispiel können Verbindungen der Formel (XXVII), worin R⁴ Wasserstoff ist, über Diazotierung in die entsprechenden Sulfonylchloride (vergleiche Organic Syntheses, 1981, 60, 121) und dann durch Behandlung mit Alkoholen oder Phenolen in Anwesenheit einer Base in Sulfonester umgewandelt werden.

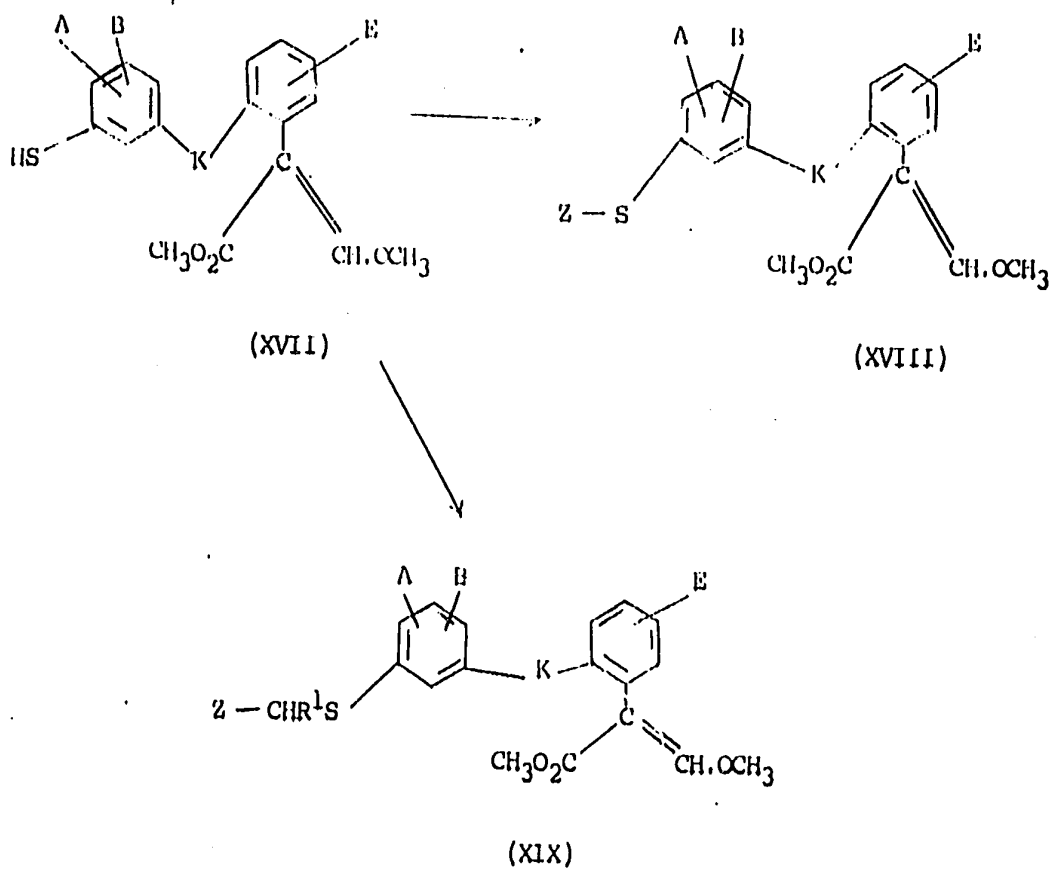
Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin mindestens eines von A und B Wasserstoff ist, können in erfindungsgemäße Verbindungen von Formel (I), worin mindestens eines von A und B bestimmte Substituenten (wie z. B. ein Halogen oder eine Nitro- oder Acylgruppe) sind, durch elektrophile Substitutionsprozesse der in der Chemieliteratur beschriebenen Art umgewandelt werden.

Die Zwischenverbindungen der Formeln (XIII), (XVII), (XX), (XXIII) und (XXVI) können durch in der Chemieliteratur beschriebene Verfahren und durch Verfahren der in den Schemata I und II beschriebenen Arten hergestellt werden. Zum Beispiel können Verbindungen der Formel (XX), worin L Bromid ist, aus Verbindungen der Formel (XX), worin L H ist, durch Reaktion mit N-Bromsuccinimid oder N,N-Dibromdimethylhydantoin in Anwesenheit oder Abwesenheit von Lichtstrahlung hergestellt werden. Die Zwischenverbindungen der Formeln (IX), (X), (XI), (XII), ZL, Z₂I⁺T⁻, ZCHR¹L, ZSO₂Q, ZOH, ZR¹C:O, ZR¹C⁻P(O)(OR)₂M⁺, ZCOQ und ZCO₂H können nach in der Chemieliteratur beschriebenen Methoden hergestellt werden.

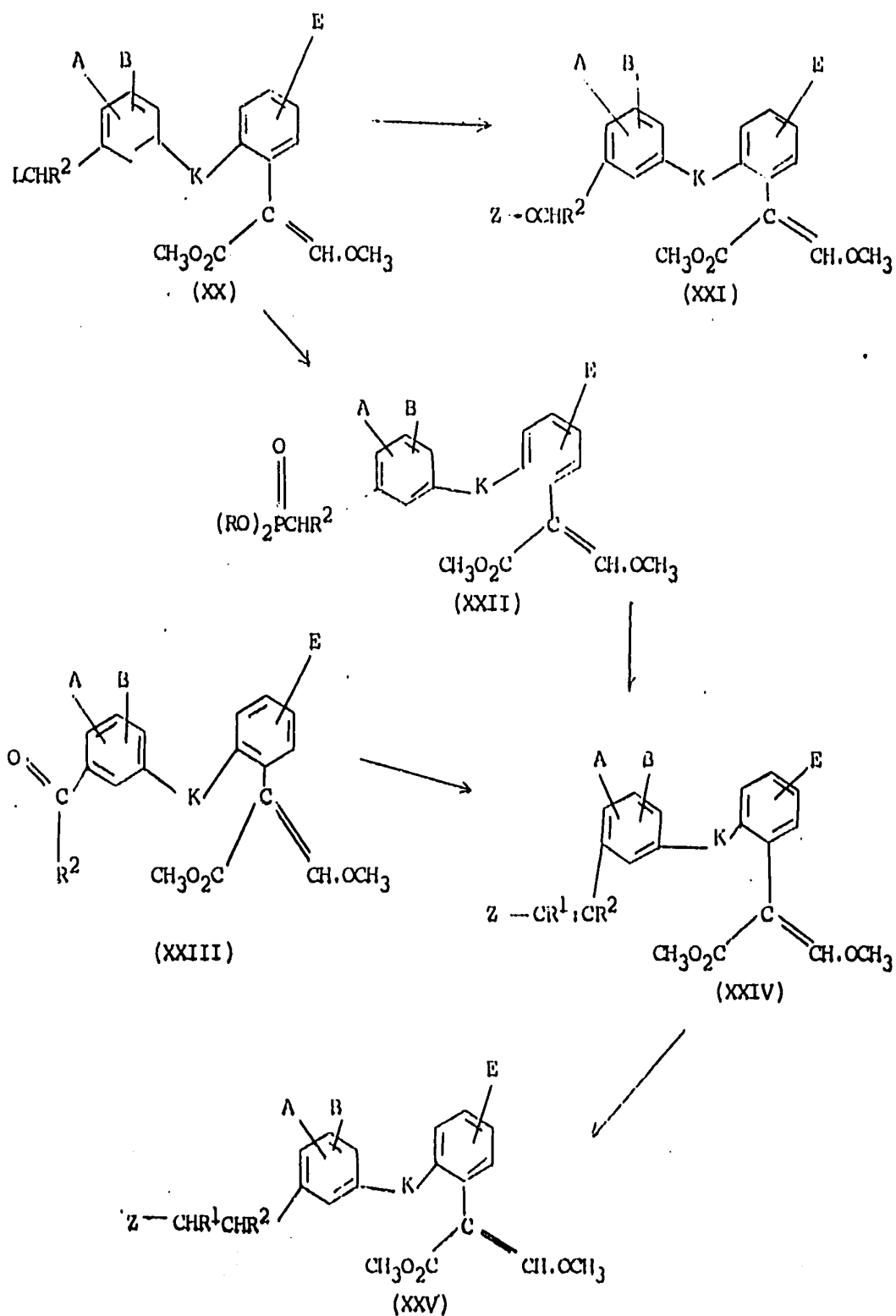
Scheme III

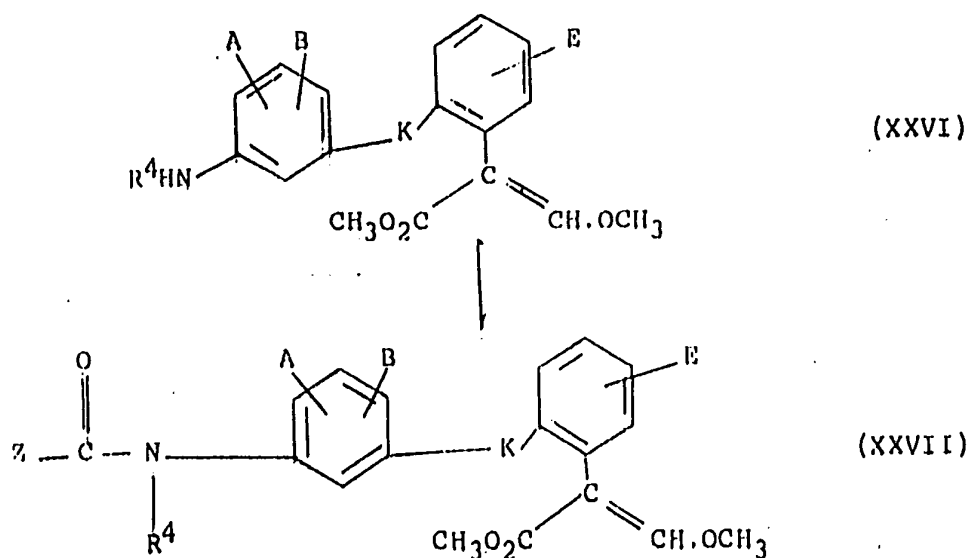


Scheme IV



Scheme V





In Schema VII können Verbindungen von Formel (XXVIII) oxidiert werden, zum Beispiel unter Verwendung von Pyridiniumdichromat in einem geeigneten Lösungsmittel (wie Methylenchlorid) oder Oxalylchlorid in Dimethylsulfoxid in Anwesenheit einer Base (Swern-Oxidation) zur Gewinnung von Aldehyden (worin R^2 H ist) oder Ketonen (worin R^2 Alkyl ist) der Formel (XXIII). Die Aldehyde oder Ketone der Formel (XXIII) können mit Oxyaminen der Formel $ZONH_2$ oder $ZCHR^1ONH_2$ oder mit Hydrazinen der Formel ZNR^1NH_2 , worin Z und R^1 der vorstehenden Definition entsprechen, reagieren, so daß erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entstehen, worin X die Gruppe $ON=CR^2$, $CHR^1ON=CR^2$ bzw. $NR^1N=CR^2$ ist. Verbindungen der Formel (XXIII) können auch mit Grignard-Reagenzien der Formel $ZMgHal$ oder ZCR^1R^2MgHal , worin Hal Chlor, Brom oder Iod ist und Z, R^1 und R^2 der vorstehenden Definition entsprechen, reagieren, so daß erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entstehen, worin X $CR^2(OH)$ bzw. $CR^1R^2CR^2(OH)$ ist. Auch können Verbindungen von Formel (XXIII) mit Aminen der Formel $ZNHR^1$ oder $ZCR^1R^2NHR^1$, worin Z, R^1 und R^2 der vorstehenden Definition entsprechen, in Anwesenheit eines Reduktionsmittels (wie Natriumcyanoborhydrid oder Wasserstoffgas in Anwesenheit eines geeigneten Metallkatalysators) reagieren, so daß erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entstehen, worin X NR^1CR^2 oder $CR^1R^2NR^1CHR^2$ ist. Wenn das Reduktionsmittel weggelassen wird und wenn R^1 H ist, dann ergibt die unmittelbar vorhergehende Verfahrensweise erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin X $N=CR^2$ oder $CR^1R^2N=CR^2$ ist.

Verbindungen der Formel (XXVIII), worin R^2 H ist, können auch zu Carbonsäuren von Formel (XXIX) oxidiert werden, und zwar beispielsweise unter Verwendung von Jones-Reagens (Chromtrioxid in Schwefelsäure). Die Carbonsäuren (XXIX) können direkt in erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), worin z. B. XO_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^1CO oder CHR^1NR^1CO ist, unter Verwendung eines der in der Literatur bekannten Standard-Kupplungsreagenzien wie Dicyclohexylcarbodiimid oder Carbonyldiimidazol, in einem geeigneten Lösungsmittel umgewandelt werden.

Als Alternative können die Carbonsäuren der Formel (XXIX) in die Säurechloride der Formel (XXX) durch Behandlung mit z. B. Thionylchlorid oder Oxalylchlorid umgewandelt werden. Die Säurechloride der Formel (XXX) können dann zum Beispiel mit Verbindungen der Formel ZOH , $ZCHR^1OH$, ZSH , $ZCHR^1SH$, ZNR^1H oder $ZCHR^1NR^1H$ in einem geeigneten Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base reagieren, so daß erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) entstehen, worin XO_2C , CHR^1OCO , SCO , CHR^1SCO , NR^1CO bzw. CHR^1NR^1CO ist.

Verbindungen der Formel (XXVIII) können auch, wahlweise in Anwesenheit einer Base, direkt mit Verbindungen der Formel ZL, worin Z eine reaktionsfähige aromatische Gruppe (zum Beispiel Nitrophenyl) oder heteroaromatische Gruppe (zum Beispiel 2-Pyridyl oder 2-Pyrimidinyl) ist, reagieren, so daß erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (XXI) entstehen. Es kann erforderlich sein, zuerst das Sauerstoffanion von Verbindungen der Formel (XXVIII) mit einer starken Base wie Natriumhydrid zu erzeugen.

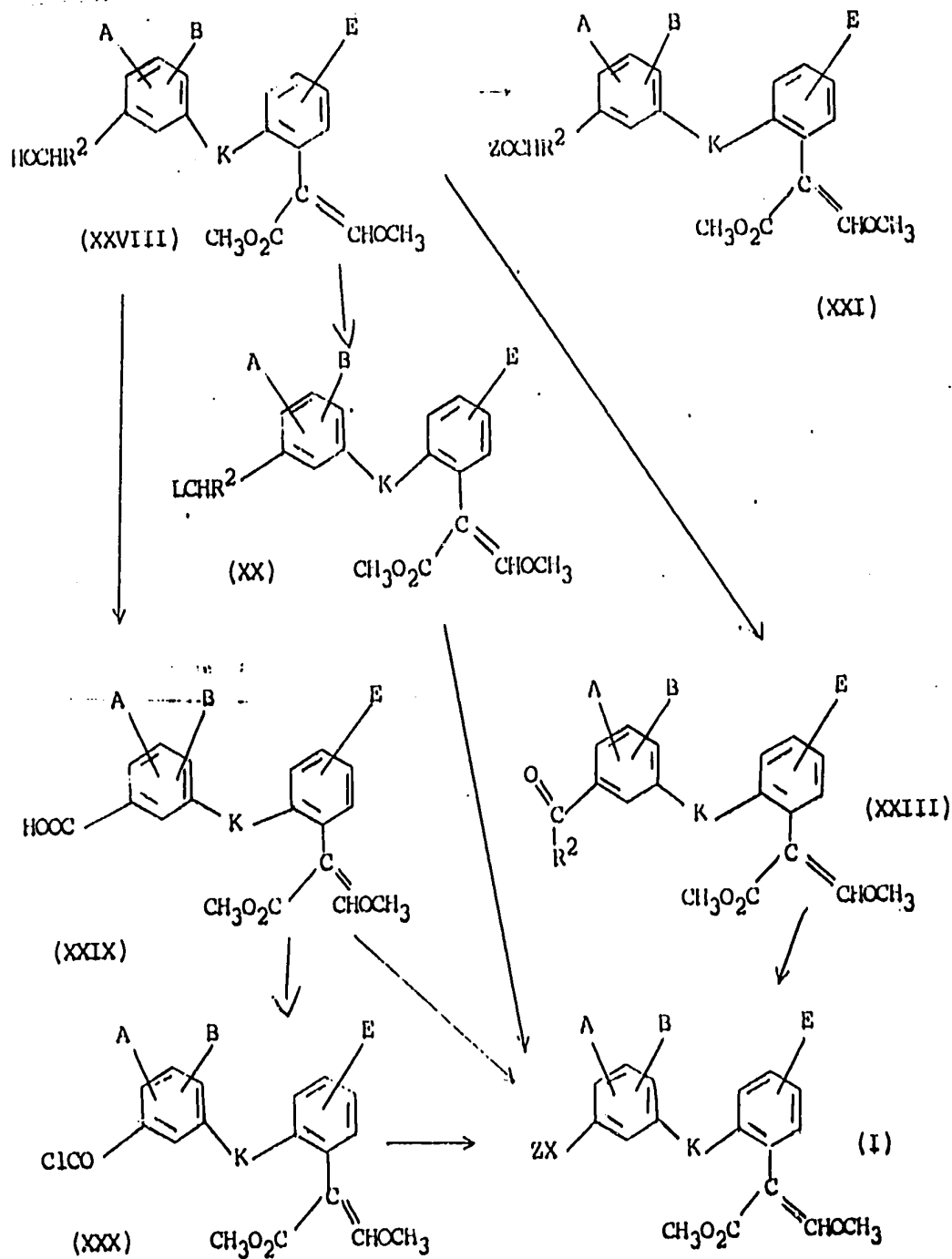
Außerdem können Verbindungen der Formel (XXVIII) durch Behandlung z. B. mit einem Halogenierungsmittel wie Thionylchlorid oder Phosphortribromid, wo L Chlor oder Brom ist, oder durch Behandlung mit einem Sulfonylhalogenid (wie p-Toluensulfonylchlorid) in Anwesenheit eines Säureakzeptors, wo L eine Sulfonyloxygruppe ist, in Verbindungen der Formel (XX) umgewandelt werden. Verbindungen der Formel (XX) können dann, wie in Schema V gezeigt, verwendet werden. Wo L Halogen ist, können sie außerdem durch Reaktion mit einem Phosphin der Formel $Z(R^5)_2P$, worin R^5 der vorstehenden Definition entspricht, in erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) umgewandelt werden, wo X die Gruppe $(R^5)_2P^+CHR^2Q^-$ darstellt. Diese Verbindungen können dann nacheinander mit einer Base und einer Carbonylverbindung der Formel $ZCOR^1$, worin Z und R^1 der vorstehenden Definition entsprechen, reagieren, so daß Olefine der Formel (XXIV) entstehen.

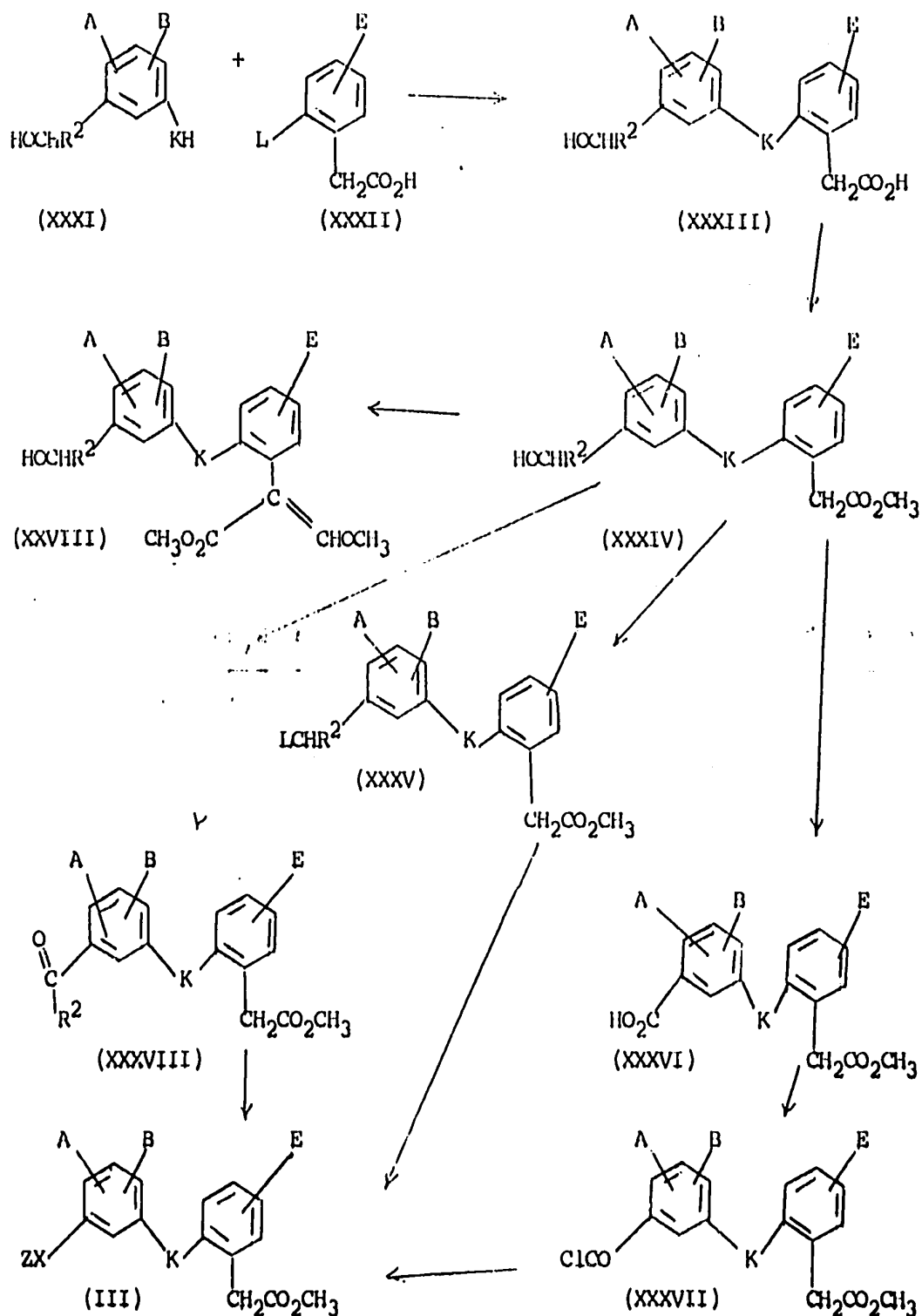
Schema VIII veranschaulicht Beispiele von Zwischenverbindungen der Formel (VIII), die in Schema II gezeigt werden, wo W eine Gruppe ist, die in ZX- umgewandelt werden kann, und Y eine Gruppe ist, die in die Methyl-beta-methoxypropenoatgruppe umgewandelt werden kann.

Verbindungen der Formel (XXXI) können mit Verbindungen der Formel (XXXII) reagieren, so daß Verbindungen der Formel (XXXIII) entstehen. Dabei werden die allgemeinen Ullmann-Kupplungsbedingungen angewendet, die im Detail in Schema II für die Reaktion von Verbindungen der Formel (XI) und (XII) beschrieben wurden. Die Säuren von Formel (XXXIII) können durch Umsetzung mit Methanol in Anwesenheit einer Säure (zum Beispiel Chlorwasserstoffsäure) in Methylester von Formel (XXXIV) umgewandelt werden. Verbindungen von Formel (XXXIV) können dann durch die im Detail in Schema I beschriebenen Methoden in Methyl-beta-Methoxypropenoate von Formel (XXVIII) umgewandelt werden.

Wahlweise können die Zwischenverbindungen von Formel (XXXIV) unter Anwendung der in Schema VII für die Umwandlung der Propenoate von Formel (XXVIII) in Verbindungen von Formel (XXIII), (XX), (XXIX), (XXX) und (I) beschriebenen Methoden in Zwischenverbindungen der Formeln (XXXVIII), (XXXV), (XXXVI), (XXXVII) und (III) umgewandelt werden. Verbindungen von Formel (I) können, wie in Schema I gezeigt, in Verbindungen von Formel (I) umgewandelt werden.

Bohème VII





Nach einem weiteren Aspekt werden durch die Erfindung Verfahren gemäß der Beschreibung in dieser Patentschrift für die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) zur Verfügung gestellt. Zur Verfügung gestellt werden auch chemische Zwischenprodukte der Formeln (II)–(VII), (XIII)–(XXX) und (XXXIII)–(XXXVIII).

Die Verbindungen sind wirksame Fungizide und können zur Bekämpfung eines oder mehrerer der folgenden pathogenen Organismen verwendet werden:

Puccinia oryzae an Reis.

Puccinia recondita, *Puccinia striiformis* und andere Rostpilze an Weizen, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* und andere Rostpilze an Gerste und Rostpilze an anderen Wirten, z. B. Kaffee, Birnen, Äpfeln, Erdnüssen, Gemüsearten und Zierpflanzen. *Erysiphe graminis* (Echter Mehltau) an Gerste und Weizen und andere echte MehltauPilze an verschiedenen Wirten wie *Sphaerotheca macularis* an Hopfen, *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbis (z. B. Gurke), *Podosphaera leucotricha* an Apfel und *Uncinula necator* an Weinstöcken.

Helminthosporium spp., *Rhynchosporium* spp., *Septoria* spp., *Pseudocercospora* *herpotrichoides* und *Gaeumannomyces* *graminis* an Getreide. *Cercospora* *arachidicola* und *Cercosporidium* *personata* an Erdnüssen und andere *Cercospora*-Species an anderen Wirten, zum Beispiel Zuckerrübe, Bananen, Sojabohnen und Reis.

Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Tomaten, Erdbeeren, Gemüsearten, Weinstöcken und anderen Wirten.

Alternaria-Species an Gemüse (z. B. Gurke), Rapsölfrucht, Äpfeln, Tomaten und anderen Wirten.

Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln.

Plasmopara viticola an Weinstöcken.

Andere falsche Meitauarten wie *Bremia lactucae* an Salatpflanzen, *Paronospora* spp. an Sojabohnen, Tabak, Zwiebeln und anderen Wirten und *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen und *Pseudoperonospora cubensis* an Kürbis.

Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten und andere *Phytophthora* spp. an Gemüsearten, Erdbeeren, Avocatobirne, Pfeffer, Zierpflanzen, Tabak, Kakao und anderen Wirten.

Thanatephorus cucumeris an Reis und andere *Rhizoctonia*-Species an verschiedenen Wirten wie Weizen und Gerste, Gemüsearten, Baumwolle und Rasen.

Einige der Verbindungen zeigen in vitro einen breiten Wirksamkeitsbereich gegen Pilze. Sie können auch gegen verschiedene nach der Ernte auftretende Krankheiten an Früchten wirksam sein (z. B. *Penicillium digitatum* und *italicum* und *Trichoderma viride* an Orangen, *Gloeosporium musarum* an Bananen und *Botrytis cinerea* an Weinbeeren).

Ferner können einige der Verbindungen als Saatgutbeize gegen *Fusarium* spp., *Septoria* spp., *Tilletia* spp. (Steinbrand, eine vom Samen ausgehende Weizenkrankheit), *Ustilago* spp., *Helminthosporium* spp. an Getreide, *Rhizoctonia solani* an Baumwolle und *Pyricularia oryzae* an Reis wirksam sein.

Die Verbindungen werden in den Pflanzen systemisch transportiert. Außerdem können die Verbindungen so flüchtig sein, daß sie in der Dampfphase gegen Pilze an der Pflanze wirken.

Viele der Verbindungen von Formel (I), einschließlich der Verbindungen, bei den X O ist, wirken an bestimmten Kulturpflanzen (zum Beispiel Weinstöcken) sicherer als bekannte Verbindungen mit verwandter Struktur.

Durch die Erfindung wird daher eine Methode zur Pilzbekämpfung zur Verfügung gestellt, die das Aufbringen einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäß vorstehender Definition oder einer Zusammensetzung, die diese enthält, auf die Pflanze, auf Samen einer Pflanze oder auf den Ort, wo sich die Pflanze oder der Samen befindet, umfaßt.

Die Verbindungen sind auch nützlich als Fungizide für Anwendungen in der Industrie (im Gegensatz zu Fungiziden für die Landwirtschaft), z. B. für die Verhinderung des Pilzbefalls von Holz, Fellen, Leder und insbesondere von Anstrichfilmen.

Die Verbindungen können für fungizide Zwecke direkt verwendet werden, aber es ist besser, wenn sie unter Verwendung eines Träger- oder Verdünnungsmittels zu Zusammensetzungen formuliert werden. Die Erfindung stellt daher eine fungizide Zusammensetzung zur Verfügung, die eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß vorstehender Definition und ein für Fungizide annehmbares Träger- oder Verdünnungsmittel enthält.

Bei Verwendung als Fungizide können die Verbindungen auf unterschiedliche Weise aufgebracht werden. Beispielsweise können sie in formulierter oder nichtformulierter Form direkt auf das Blattwerk einer Pflanze, auf Samen oder auf ein Medium, in dem Pflanzen wachsen oder in das Pflanzen gepflanzt werden sollen, aufgebracht werden, oder sie können aufgesprüht, gestäubt oder als Creme- oder Pastenformulierung aufgetragen werden, oder sie können als Dampf oder als Granulat mit langsamer Wirkstofffreigabe aufgebracht werden. Die Anwendung kann auf jeden Teil der Pflanze einschließlich Blätter, Stengel, Zweige oder Wurzeln, oder auf die die Wurzeln umgebende Erde oder auf den Samen vor dem Pflanzen oder auf die Erde im allgemeinen, auf Reiswasser oder auf Wasserkultursysteme erfolgen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Pflanzen injiziert werden oder können unter Einsatz elektrodynamischer Sprühverfahren oder anderer Vernebelungsmethoden auf Pflanzen gesprüht werden.

Der Terminus „Pflanze“ schließt in dieser Patentschrift Sämlinge, Sträucher und Bäume ein. Außerdem schließt die fungizide Methode der Erfindung präventive, protektive, prophylaktische und direkte Behandlung ein.

Die Verbindungen werden vorzugsweise in Form einer Zusammensetzung in Landwirtschaft und Gartenbau eingesetzt, wobei die Art der Zusammensetzung in jedem Falle von dem bestimmten, beabsichtigten Zweck abhängig ist.

Die Zusammensetzungen können in Form von Stäubemitteln oder Granulaten vorliegen, die den Wirkstoff (erfindungsgemäße Verbindung) und ein festes Verdünnungs- oder Trägermittel, zum Beispiel Füllstoffe wie Kaolin, Bentonit, Kieselgur, Dolomit, Calciumcarbonat, Talcum, pulverisiertes Magnesiumoxid, Fullererde, Gips, Diatomsenerde und China Clay enthalten. Solche Granulate können vorgeformte Körnchen sein, die ohne weitere Behandlung auf die Erde aufgebracht werden können. Diese Granulate können hergestellt werden, indem entweder Füllstoffpellets mit dem Wirkstoff imprägniert werden oder indem ein Gemisch aus Wirkstoff und pulverisiertem Füllstoff pelletisiert wird. Zusammensetzungen für Saatgutbeizen enthalten ein Mittel (zum Beispiel ein Mineralöl), das die Haftung der Zusammensetzung auf dem Saatgut unterstützt; wahlweise kann der Wirkstoff für Saatgutbeizen mit einem organischen Lösungsmittel (zum Beispiel N-Methylpyrrolidon, Propylenglycol oder Dimethylformamid) formuliert werden. Die Zusammensetzungen können auch in Form von Spritzpulvern, von in Wasser dispergierbaren Granulaten, die Netz- oder Dispergiermittel zur Erleichterung der Dispersion in Flüssigkeiten enthalten, vorliegen. Die Pulver und Granulate können auch Füllstoffe und Suspendiermittel enthalten.

Emulgierbare Konzentrate oder Emulsionen können hergestellt werden, indem der Wirkstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, wobei wahlweise ein Netz- oder Emulgiermittel beigelegt wird, und das Gemisch dann in Wasser gegeben wird, das auch ein Netz- oder Emulgiermittel enthalten kann. Geeignete organische Lösungsmittel sind aromatische Lösungsmittel wie Alkylbenzene und Alkyl-naphthalene, Ketone wie Isophoron, Cyclohexanon und Methylcyclohexanon, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzen und Trichlorethan und Alkohole wie Benzylalcohol, Furfurylalcohol, Butanol und Glycoläther.

Suspensionskonzentrate von größtenteils unlöslichen Feststoffen können durch Kugel- oder Perlmühlenaufbereitung mit einem Dispergiermittel und einschließlich eines Suspendiermittels, um das Absetzen des Feststoffs aufzuhalten, hergestellt werden. Als Spritzmittel einzusetzende Zusammensetzungen können in Form von Aerosolen vorliegen, bei denen die Formulierung in einem Behälter in Anwesenheit eines Treibmittels, z. B. Fluortrichlormethan oder Dichlordifluormethan, unter Druck gehalten wird.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im trockenen Zustand mit einem pyrotechnischen Gemisch vermischt werden, um eine Zusammensetzung herzustellen, die dazu geeignet ist, in abgeschlossenen Räumen einen die Verbindungen enthaltenden Rauch zu bilden.

Als Alternative können die Verbindungen in Form von Mikrokapseln verwendet werden. Sie können auch in biologisch abbaubaren polymeren Formulierungen formuliert werden, um eine langsame, gesteuerte Freigabe des Wirkstoffs zu erzielen. Durch Gehalt an geeigneten Zusatzstoffen, zum Beispiel Zusatzstoffen zur Verbesserung der Verteilung, Haftfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Regen auf behandelten Oberflächen, können die verschiedenen Zusammensetzungen besser an die unterschiedlichen Einsatzzwecke angepaßt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Gemische mit Düngemitteln (z. B. stickstoff-, kalium- und phosphorhaltigen Düngemitteln) verwendet werden. Bevorzugt werden Zusammensetzungen, die nur aus Düngemittelkörnern bestehen, die die Verbindung enthalten, zum Beispiel damit überzogen sind. Solche Körnerchen enthalten geeigneterweise bis zu 25 Ma.-% der Verbindung. Durch die Erfindung wird daher eine Düngemittelzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die ein Düngemittel und die Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder ein Salz oder einen Metallkomplex davon enthält.

Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate und Suspensionskonzentrate enthalten normalerweise oberflächenaktive Mittel, z. B. Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgiermittel oder Suspendiermittel. Diese Mittel können kationisch, anionisch oder nichtionisch sein.

Geeignete kationische Mittel sind quaternäre Ammoniumverbindungen, zum Beispiel Cetyltrimethylammoniumbromid.

Geeignete anionische Mittel sind Seifen, Salze von aliphatischen Monoestern von Schwefelsäure (z. B. Natriumlaurylsulfat) und Salze von sulfonierten aromatischen Verbindungen (z. B. Natriumdocecylbenzensulfonat, Natrium-, Calcium- oder Ammoniumlignosulfonat, Butyl-naphthalensulfonat und ein Gemisch aus Natriumdiisopropyl- und -triisopropyl-naphthalensulfonaten).

Geeignete nichtionische Mittel sind die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Fettalcoholen wie Oleyl- oder Cetylalcohol oder mit Alkylphenolen wie Octyl- oder Nonylphenol und Octylcresol. Andere nichtionische Mittel sind die von langkettigen Fettsäuren und Hexitolanhydriden abgeleiteten partiellen Ester, die Kondensationsprodukte der partiellen Ester mit Ethylenoxid und die Lecithine. Geeignete Suspendiermittel sind hydrophile Colloide (zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon und Natriumcarboxymethylcellulose) und quellende Tone wie Bentonit oder Attapulgit.

Zusammensetzungen zur Verwendung als wäßrige Dispersionen oder Emulsionen werden im allgemeinen in Form eines Konzentrats geliefert, das einen hohen Wirkstoffanteil enthält. Das Konzentrat wird vor dem Einsatz mit Wasser verdünnt. Diese Konzentrate sollten vorzugsweise ausgedehnte Lagerzeiträume überdauern können und nach einer solchen Lagerdauer mit Wasser verdünnbar sein, um die wäßrigen Präparate herstellen zu können, die lange genug homogen bleiben, um mit herkömmlichen Spritzgeräten aufgebracht werden zu können. Die Konzentrate können zweckmäßigerweise bis zu 95 Ma.-%, geeigneterweise 10 bis 85 Ma.-%, zum Beispiel 25 bis 60 Ma.-% Wirkstoff enthalten. Nach der Verdünnung zur Gewinnung der wäßrigen Präparate können geeignete Präparate je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck unterschiedliche Wirkstoffmengen enthalten; es kann ein wäßriges Präparat mit einem Gehalt von 0,00055 oder 0,01 bis 10 Ma.-% Wirkstoff verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können andere Verbindungen mit biologischer Wirksamkeit enthalten, zum Beispiel Verbindungen mit ähnlicher oder komplementärer fungizider Wirksamkeit oder Verbindungen, die pflanzenwachstumsregulierende, herbizide oder insektizide Wirksamkeit besitzen.

Eine fungizide Verbindung, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein kann, kann eine Verbindung sein, die in der Lage ist, die Ährenkrankheit an Getreidearten (z. B. Weizen) wie *Septoria*, *Gibberella* und *Helminthosporium* spp., Samenkrankheiten und auf die Erde zurückzuführende Krankheiten und falsche und echte Mehltauarten an Weintrauben und echten Mehltau und Schorf an Äpfeln usw. zu bekämpfen. Durch die Einbeziehung eines anderen Fungizids kann die Zusammensetzung ein breiteres Wirkungsspektrum als die Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein aufweisen. Ferner kann das andere Fungizid eine synergistische Wirkung auf die fungizide Wirksamkeit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) ausüben. Beispiele für fungizide Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein können, sind: Carbendazim, Benomyl, Thiophanat-Methyl, Thiabendazol, Fuberidazol, Etridazol, Dichlorfluanid, Cymoxanil, Oxadixyl, Ofurace, Metalaxyl, Furalaxyl, Benalaxyl, Fosetyl-Aluminium, Fenarimol, Iprodion, Prothiocarb, Procymidon, Vinolozolin, Penconezol, Myclobutanil, Propamocarb, Diniconazol, Pyrazophos, Ethirimol, Ditalimfos, Tridemorph, Triforin, Nuarimol, Triazbutyl, Guazatin, Triacetatsalz von 1,1'-Iminodi(octamethylen)diguanidin, Buthiobat, Propiconazol, Prochloraz, Flutriafol, Hexaconazol, (2RS, 5RS)-5-(2,4-Dichlorphenyl)tetrahydro-5-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-furyl-2,2,2-trifluorethylether, Cyproconazol, Terbuconazol, Pyrrolnitrin, 1-[(2RS, 4RS; 2RS, 4RS)-4-Bromo-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol-5-Ethyl-5,8-dihydro-8-oxo(1,3)-dioxolo-(4,5-g)chinolin-7-carbonsäure, (RS)-1-Aminopropylphosphonsäure, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on, Fluzilazol, Triadimefon, Triadimenol, Diclobutrazol, Fenpropimorph, Pyrifenoxy, Fenpropidin, Chlorozolinat, Imazalil, Fenfuram, Carboxin, Oxy-carboxin, Methfuroxam, Dodemorph, BAS 454, Blasticidin S, Kasugamycin, Edifenphos, Kitazin P, Cycloheximid, Phthalid, Probenazol, Isoprothiolan, Tricyclazol, 4-Chloro-N-(cyano(ethoxy)methyl)benzamid, Pyrochilon, Chlorbenzthiazon, Neoasozin, Polyoxin D, Validamycin A, Mepronil, Flutolanil, Pencyouron, Diclomezin, Phenazinoxid, Nickeldimethyldithiocarbamat, Techlofthalam, Diteranol, Bupirimat, Etaconazol, Hydroxyisoxazol, Streptomycin, Cyprofuram, Biloxazol, Chinomethionat, Dimethirimol, 1-(2-Cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylharnstoff, Fenapanil, Tolclofismethyl, Pyroxyfur, Polyram, Maneb, Mancozeb, Captafol, Chlorothalonil, Anilazin, Thiram, Captan, Folpet, Zineb, Propineb, Schwefel, Dinocap, Dichlon, Chloroneb, Binapacryl, Nitrothal-isopropyl, Dodin, Dithianon, Fentinhydroxid, Fentinacetat, Tecnazen, Chintozen, Dicloran, kupferhaltige Verbindungen wie Kupferoxidchlorid, Kupfersulfat und Bordeauxbrühe und quecksilberorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit Erde, Torf oder anderen Pflanzsubstraten gemischt werden, um die Pflanzen gegen Samen-, Erd- oder Blattpilzkrankheiten zu schützen.

Geeignete Insektizide, die in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingemischt werden können, umfassen: Pirimicarb, Dimethoat, Demeton-s-methyl, Formothion, Carbaryl, Isoprocarb, XMC, BPMC, Carbofuran, Carbosulfan, Diazinon, Fenthion, Fenitrothion, Phenthoat, Chlorpyrifos, Isoxathion, Propaphos, Monocrotophas, Suprofezin, Ehtroproxyfen und Cycloprothrin. Pflanzenwachstumsregulierende Verbindungen sind Verbindungen, die Unkräuter oder Samenbildung bekämpfen oder das Wachstum weniger erwünschter Pflanzen (z. B. Gräser) selektiv bekämpfen.

Beispiele für geeignete pflanzenwachstumsregulierende Verbindungen zum Einsatz mit erfindungsgemäßen Verbindungen sind die Gibberelline (z. B. GA₃, GA₄ oder GA₇), die Auxine (z. B. Indol-3-essigsäure, Indolbuttersäure, Naphthoxyessigsäure oder Naphthylessigsäure), die Cytokinine (z. B. Kinetin, Diphenylharnstoff, Benzimidazol, Benzyladenin oder Benzylaminopurin), Phenoxylessigsäuren (z. B. 2,4-D oder MCPA), substituierte Benzoesäure (z. B. Triiodbenzoesäure), Morphactine (z. B.

Chlorfluoroecol), Maleinylhydrazin, Glyphosat, Glyphosin, langkettige Fettalcohole und -säuren, Dikegulac, Paclobutrazol, Fluoridamid, Mefluidid, substituierte quaternäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen (z. B. Chlormequatchlorphonium oder Mepiquatchlorid), Ethepon, Carbetamid, Methyl-3,6-dichloranisat, Daminozid, Asulam, Abscisinsäure, Isopyrimol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonsäure, Hydroxybenzonnitrile (z. B. Bromoxynil), Difenzoquat, Benzoylprop-ethyl-3,6-dichlorpicclinsäure, Fenpentezol, Inabenfid, Triapenthenol und Tecnazen.

Ausführungsbeispiele

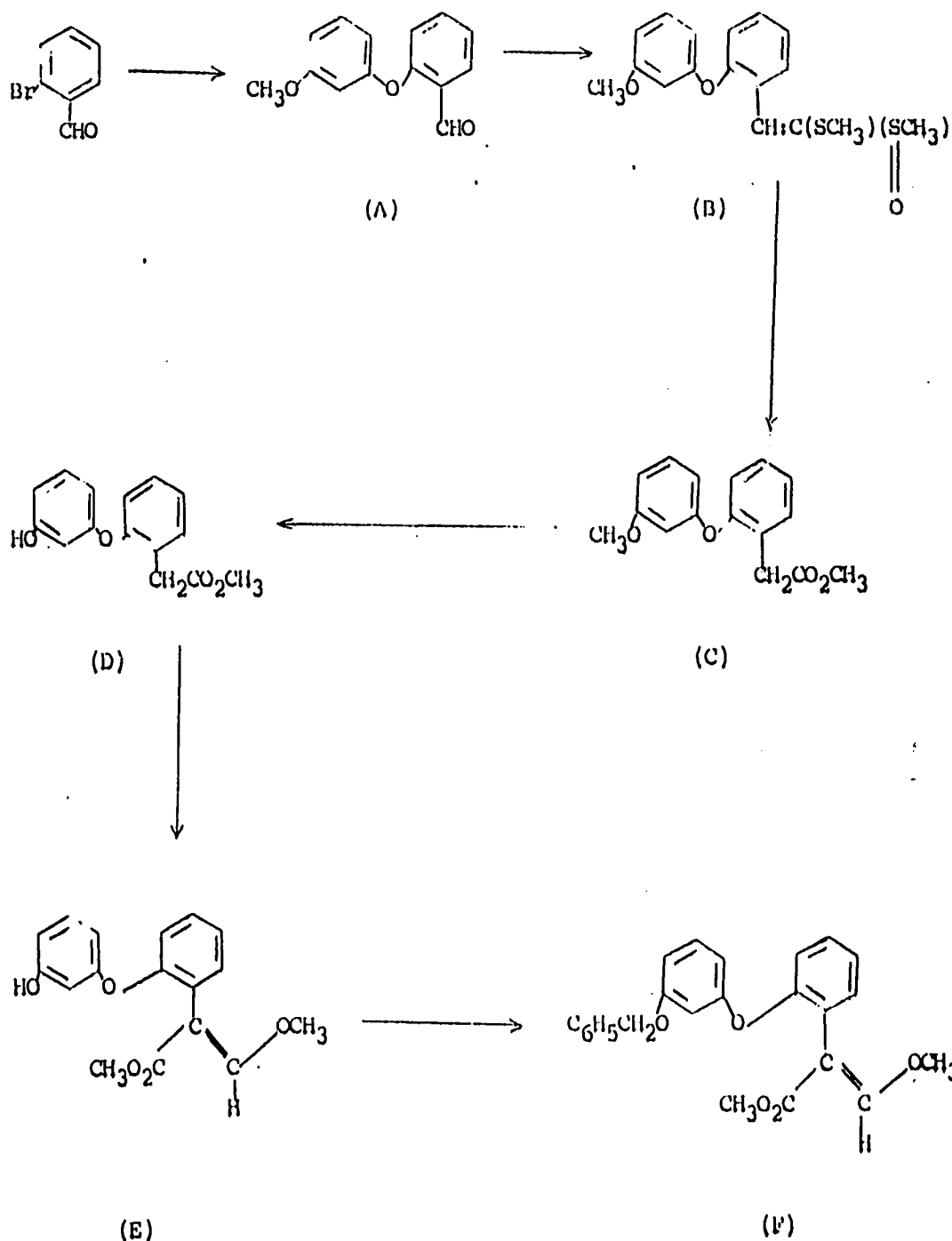
Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

In den Beispielen bezieht sich der Terminus 'Ether' auf Diethylether, Magnesiumsulfat wurde zum Trocknen von Lösungen verwendet, und Lösungen wurden unter vermindertem Druck eingeeengt. Reaktionen, in denen wasserempfindliche Zwischenverbindungen vorkamen, wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt und Lösungsmittel wurden, wenn angemessen, vor der Verwendung getrocknet. Sofern nichts anderes angegeben ist, wurde Chromatographie auf einer Säule aus Silicagel als stationäre Phase durchgeführt. Wo angegeben, sind Infrarot- und NMR-Daten selektiv. Es wird kein Versuch unternommen, in allen Fällen jede Absorption aufzuführen. ¹H NMR-Spektren wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, mit CDCl₃-Lösungen aufgezeichnet. Durchgehend wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

DME	=	Dimethoxyethan
THF	=	Tetrahydrofuran
DMF	=	N,N-Dimethylformamid
NMR	=	magnetische Kernresonanz
IR	=	Infrarot
Smp.	=	Schmelzpunkt
GC	=	Gaschromatographie
TLC	=	Dünnschichtchromatographie
HPLC	=	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
s	=	Singulett
d	=	Dublett
m	=	Multipllett
br	=	breit
ppm	=	Teile pro Million

Beispiel 1

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-benzyloxyphenoxy)phenyl/3-methoxypropenolat (Verbindung Nr. 23 von Tabelle I).



Ein Gemisch aus 2-Brombenzaldehyd (100g; 0,54 mol), Ethylenglycol (67,03g; 1,08 mol), p-Toluensulfonsäure (0,5g) und Toluol wurde auf die Rückflußtemperatur erhitzt und 6 Stunden dabei gehalten. Während dieses Zeitraums wurde Wasser/Ethylenglycol (23 ml) durch azeotrope Destillation entfernt. Das Gemisch wurde gekühlt und Ether (1 l) zugesetzt. Die Etherlösung wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (200 ml), Wasser (3× 150 ml) und gesättigter Salzlösung (1× 150 ml) gewaschen. Nach Trocknen und Filtration ergab die Eindampfung der Etherlösung 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dioxolan (121,98 g, 98,6% Ausbeute) als ein Öl.

¹H NMR (60MHz) Delta: 3,4 (4H, m), 6,0 (1H, s), 6,9–7,6 (4H, m) ppm.

Diese Substanz wurde ohne weitere Reinigung für den folgenden Schritt verwendet.

Kaliumhydroxidpellets (35,2g; 0,63 mol) wurden in Wasser (50 ml) gelöst, und 3-Methoxyphenol (78 g; 0,63 mol) wurde zusammen mit Toluol (250 ml) zugesetzt. Das Gemisch wurde auf die Rückflußtemperatur erhitzt und dabei gehalten, bis das Wasser aufgehört hatte, überzudestillieren (insgesamt 65 ml Wasser wurden gesammelt). Das Gemisch wurde auf 80°C gekühlt, und 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dioxolan (120 g; 0,524 mol), DMF (200 ml) und Kupfer(I)-chlorid (0,2 g) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde langsam auf 150°C–155°C erhitzt, und Toluol wurde abdestilliert. Das Gemisch wurde 6 Stunden bei 150°C–155°C gehalten, dann auf 25°C abgekühlt, und Wasser (500 ml) wurde zugesetzt. Das Gemisch wurde filtriert, und der Rückstand wurde mit Ether (200 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit Ether (3× 150 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit 2n Natriumhydroxidlösung (2× 150 ml), Wasser (4× 150 ml) und gesättigter Salzlösung (1× 200 ml) gewaschen.

Nach Trocknen und Filtration ergab die Etherlösung bei Eindampfung 2-/2-(3-Methoxyphenoxy)phenyl/-1,3-dioxolan (124,1 g, 87,1% Ausbeute) als ein Öl.

^1H NMR (60 MHz) Delta: 3,65 (3H, s), 3,95 (4H, d), 6,12 (1H, s), 6,6–7,6 (8H, m) ppm.

Diese Substanz wurde ohne weitere Reinigung für den folgenden Schritt verwendet.

2-/2-(3-Methoxyphenoxy)phenyl/-1,3-dioxolan (32,7 g; 0,12 mol) wurde in einem Gemisch aus Wasser (95 ml) und konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (5 ml) 19 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Ether (2 × 60 ml) extrahiert, und die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung (30 ml), Wasser (3 × 30 ml) und gesättigter Salzlösung (30 ml) gewaschen. Die entstehende Lösung wurde getrocknet, filtriert und eingeeengt, so daß fast reines 2-(3-Methoxyphenoxy)benzaldehyd (A) (26,17 g, 95,4% Ausbeute) als ein Öl entstand. Diese Substanz wurde ohne Reinigung für den folgenden Schritt verwendet. Jedoch wurde durch Chromatographie unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel eine Analysenprobe hergestellt, wobei ein bernsteingelbes Öl entstand.

^1H NMR (90 MHz) Delta: 3,79 (3H, s), 6,58–7,97 (8H, m), 10,49 (1H, d) ppm.

IR-Maxima (Film), 1691, 1599 cm^{-1} .

Ein Gemisch aus 2-(3-Methoxyphenoxy)benzaldehyd (25,0 g, 0,109 mol), Methylmethylthiomethylsulfoxid (13,64 g, 0,11 mol), Benzyltrimethylammoniumhydroxid (8,0 ml einer 30%igen Lösung in Methanol) und THF (150 ml) wurde 45 Minuten bei der Rückflußtemperatur gerührt. Die entstehende Lösung wurde zur Trockne eingedampft und dann unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, wobei das Sulfoxid (B) (27,67 g, 75,3% Ausbeute) als ein bernsteingelber Gummi entstand.

^1H NMR (60 MHz) Delta: 2,2 (3H, s), 2,55 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,35–8,15 (9H, m) ppm.

Acetylchlorid (20 ml) wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten tropfenweise unter Wasserbadkühlung, um die Temperatur bei 20°C bis 25°C zu halten, zu absolutem Methanol (200 ml) hinzugegeben. Eine Lösung des Sulfoxids (B) (27,67 g; 0,083 mol) in Methanol (40 ml) wurde in einer Portion zugesetzt, und die entstehende Lösung wurde 18 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Die Methanollösung wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, wobei ein brauner Gummi (22,78 g) zurückblieb, der in Ether (200 ml) gelöst wurde. Die Etherlösung wurde mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, und nach dem Abfiltrieren einer kleinen Menge unlöslicher Substanz wurde die Etherlösung zur Trockne eingedampft, und der Rückstand wurde unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, wobei Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat (C) (15,62 g, 69,3% Ausbeute) als ein viskoses Öl entstand.

^1H NMR (60 MHz) Delta: 3,5 (3H, s), 3,59 (2H, s), 3,63 (3H, s), 6,35–7,32 (8H, m) ppm.

Bortribromid (12,89 g, 0,051 mol) wurde in Dichlormethan (50 ml) gelöst und auf 0–5°C abgekühlt. Eine Lösung von Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat (7,0 g; 0,026 mol) in Dichlormethan (80 ml) wurde unter Rühren im Verlaufe von einer Stunde tropfenweise zugesetzt. Nach Rühren über einen Zeitraum von 20 Minuten bei 0°C bis 5°C wurde das Gemisch tropfenweise unter Rühren zu absolutem Methanol (100 ml) hinzugegeben, wobei die Temperatur bei 0 bis 5°C gehalten wurde. Die entstehende Lösung wurde in Wasser (250 ml) mit Natriumhydrogencarbonatgehalt (12 g) gegossen, und das entstehende Gemisch wurde mit Ether (500 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 200 ml) und gesättigter Salzlösung (150 ml) gewaschen. Nach Trocknen und Filtration ergab die Eindampfung der Etherlösung Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D) (6,12 g, 92,3% Ausbeute) als einen braunen Gummi. Diese Substanz war ohne weitere Reinigung zur Verwendung in nachfolgenden Schritten geeignet. Jedoch ergab Chromatographie unter Verwendung von Gemischen aus Ether und Hexan als Elutionsmittel eine Substanz höherer Reinheit als ein viskoses goldfarbenes Öl, das schnell dunkler wurde, wenn es der Luft ausgesetzt war.

Außerdem wurde Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D) folgendermaßen hergestellt:

Ein Gemisch aus 2-Chlorphenyllessigsäure (30 g, 0,18 mol), Kaliumcarbonat (48,6 g, 0,34 mol) und 3-Methoxyphenol (43,5 g, 0,35 mol) wurde unter Rühren in Anwesenheit einer katalytischen Menge Kupfer(I)-chlorid bei 140°C gehalten. Nach 3 Stunden zeigten GC- und TLC-Analyse das Fehlen der Ausgangssäure. Man ließ das Reaktionsgemisch abkühlen (mit Zusatz von trockenem DMF (5 ml) bei 70°C, um zu verhindern, daß das Gemisch zu viskos wurde); es wurde in Wasser gegossen und mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Das entstehende Gemisch wurde mit Ether extrahiert, und die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, bis sie neutral waren. Die Etherextrakte wurden getrocknet und eingedampft, um ein Gemisch aus 3-Methoxyphenol (49%) und 2-(3-Methoxyphenoxy)-phenyllessigsäure (41%) als ein braunes fließfähiges Öl zu gewinnen, das in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung verwendet wurde. Das braune Öl wurde in Methanol (70 ml) mit Gehalt an konzentrierter Schwefelsäure (2 ml) 2 1/2 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, dann wurde es in Wasser gegossen. Das entstehende Gemisch wurde mit Ether extrahiert (× 2), und die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit verdünnter wäßriger Natriumhydroxidlösung und dann mit Wasser gewaschen, bis sie neutral waren, und dann getrocknet. Die Eindampfung ergab rohes Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat (34,9 g) als ein orangebraunes Öl (86% Reinheit durch GC). Das rohe Produkt wurde mit einer anderen Charge (8,2 g) zusammengekommen, die nach der gleichen Methode hergestellt worden war. Wiederholte Kurzwegdestillation (50°C–120°C bei 4×10^{-2} mbar) lieferte dann Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat als ein Öl (37,1 g, 95% Reinheit, ca. 60% Ausbeute aus 2-Chlorphenyllessigsäure). Weitere Mengen Produkt wurden in nachfolgenden Herstellungsprozessen gewonnen.

Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat (97 g, 0,36 mol) wurde mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (194 ml) in Essigsäure (150 ml) 8 Stunden bei 110°C gehalten. Nach Standzeit über Nacht bei Raumtemperatur wurde mehr konzentrierte Bromwasserstoffsäure (100 ml) zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde erneut auf 110°C erhitzt. Nach einer weiteren Zeit von 7 Stunden war die gesamte Ausgangssubstanz verbraucht. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen,

es wurde in Salzlösung gegossen und dann mit Dichlormethan ($\times 2$) extrahiert. Das Dichlormethan wurde verdampft, wobei ein Öl entstand, das mit Methanol (400 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (2 ml) zwei Stunden bei 70°C gehalten wurde. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, es wurde in Salzlösung gegossen und mit Dichlormethan ($\times 2$) extrahiert. Die zusammengenommenen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (bis sie neutral waren) und dann getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei ein braunes Öl (92,8 g) entstand. Kurzwegdestillation (150°C, 1×10^{-3} mbar) einer Portion (72,8 g) lieferte Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D) (41,4 g, 57 % Ausbeute aus Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat) als einen goldfarbenen Sirup.

$^1\text{H NMR}$ (60 MHz) Delta: 3,57 (3H, s), 3,63 (2H, s), 5,82 (1H, s), 6,4–7,35 (8H, m) ppm.
IR-Maxima (Film): 3408, 1713 cm^{-1} .

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (0,558 g, 0,023 mol in DMF (20 ml)) wurde tropfenweise eine Lösung von Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D) (2,0 g; 0,0077 mol) in DMF (10 ml) und Methylformiat (10 g; 0,167 mol) hinzugegeben. Nach 45minütigem Rühren wurde Wasser (100 ml) zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (50 ml) extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde mit Chlorwasserstoffsäure auf pH 3–4 angesäuert, und das Gemisch wurde mit Ether (2×40 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3×30 ml) und gesättigter Salzlösung (1×30 ml) gewaschen und dann getrocknet. Der Ether wurde verdampft, und der Rückstand wurde in DMF (20 ml) gelöst, und wasserfreies Kaliumcarbonat (0,64 g; 0,0046 mol) und Dimethylsulfat (0,55 g; 0,0044 mol) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Umgebungstemperatur gerührt, dann wurde Wasser (100 ml) zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (2×40 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3×20 ml) und gesättigter Salzlösung (20 ml) gewaschen, getrocknet, filtriert, zur Trockne eingedampft, dann unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (E) als ein bernsteingelber Gummi entstand, der bei Trituration mit einem Gemisch aus Hexan und Dichlormethan einen weißen Feststoff ergab, (0,7 g, 30 % Ausbeute aus Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D)), Smp. 115–116°C.

Außerdem wurde (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (E) wie folgt gewonnen:

Eine Lösung von Methyl-2-(3-hydroxyphenoxy)phenylacetat (D) (12 g, 0,0463 mol) und Methylformiat (55,8 g, 0,93 mol) in trockenem DMF (35 ml) wurde im Verlaufe von 45 Minuten tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (6,696 g einer 50%igen Dispersion in Öl, 0,1395 mol, vorgewaschen mit Petrolether 40–60) in trockenem DMF (65 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur $2\frac{1}{2}$ Stunden lang gerührt, in Wasser (200 ml) gegossen, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf pH 3 angesäuert und dann mit Ether (2×200 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen organischen Extrakte wurden mit Salzlösung (2×200 ml) gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, so daß ein gelbes Öl entstand (12,5 g, 0,0433 mol). Das Öl wurde in trockenem DMF (100 ml) gelöst, und Kaliumcarbonat (5,98 g, 0,0433 mol) wurde zugesetzt. Nach 12minütigem Rühren wurde eine Lösung von Dimethylsulfat (5,19 g, 0,042 mol) in DMF (10 ml) in einer Portion zugesetzt. Das bestehende Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser (200 ml) gegossen und mit Ether (2×200 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Salzlösung (3×200 ml) gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, so daß ein klebriger Gummi entstand. Kristallisation aus Dichlormethan-Hexan ergab (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (E) (9,54 g, 73 %), Smp. 117°C–118°C.

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz) Delta: 3,58 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,38 (1H, s), 6,39–7,33 (8H, m), 7,4 (1H, s) ppm.
IR-Maxima (Nujol): 3295, 1672, 1630 cm^{-1} .

Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (1,0 g; 0,0033 mol), Benzylbromid (0,57 g; 0,0033 mol), Kaliumcarbonat (0,8 g; 0,0053 mol) und trockenem DMF (15 ml) wurde 3 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Wasser (50 ml) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (2×30 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen organischen Extrakte wurden mit Wasser (2×20 ml) gewaschen, und nach Trocknen und Filtration wurde die Etherlösung zur Trockne eingedampft, danach unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (F) als ein farbloser Gummi entstand (1,11 g, 85 % Ausbeute).

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz) Delta: 3,55 (3H, s), 3,7 (3H, s), 4,97 (2H, s), 5,5–7,32 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.
IR-Maxima (Film): 1710, 1638 cm^{-1} .

Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2- β -phenylsulfonyloxyphenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 51 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,5 g; 0,00166 mol, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 1), Benzensulfonylchlorid (0,36 g; 0,002 mol) und Pyridin (10 ml) wurde 3 Stunden bei 60°C–70°C gerührt. Das Gemisch wurde auf 25°C abgekühlt, Wasser (60 ml) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (2×30 ml) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (20 ml), verdünnter Chlorwasserstoffsäure (20 ml), Wasser (93×200 ml) und gesättigter Salzlösung (20 ml) gewaschen. Die Etherlösung wurde getrocknet, filtriert, eingengt und unter Verwendung eines Gemisches aus Chloroform und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung als ein farbloser Gummi entstand (0,21 g; Ausbeute 28,7 %).

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz) Delta: 3,56 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,52–7,96 (13H, m), 7,40 (1H, s) ppm.

Beispiel 3

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-(4-nitrophenoxy)phenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 133 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (1,2 g; 0,004 mol, hergestellt gemäß

Beschreibung in Beispiel 1), 4-Nitrofluorbenzen (0,68 g; 0,008 mol), Kaliumcarbonat (1,1 g; 0,008 mol) und DMF (15 ml) wurde 16 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt und dann in Wasser (80 ml) gegossen und mit Ether (2 x 30 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen organischen Extrakte wurden mit Wasser (3 x 25 ml), dann mit gesättigter Salzlösung (25 ml) gewaschen. Dann wurden sie getrocknet, filtriert, eingeeengt und unter Verwendung eines Gemisches aus Chloroform und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, wobei die Titelverbindung als ein bernsteingelber Gummi entstand (0,93 g, 55,2% Ausbeute).

¹H NMR (90 MHz) Delta: 3,55 (3H, s), 3,72 (3H, s), 5,67–8,41 (12H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

Beispiel 4

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-(2-/3-(4-fluorphenoxy)phenoxy/phenyl)-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 124 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (1,0 g, 0,0033 mol, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 1), Bis(3-fluorphenyl)iodoniumbromid (2,63 g; 0,0069 mol), Triethylamin (0,5 ml), Kupferpulver (0,5 g) und absolutem Methanol (15 ml) wurde 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Weiteres Bis(4-fluorphenyl)iodoniumbromid (1 g; 0,0069 mol) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere 3 Stunden lang bei der Rückflußtemperatur gerührt. Nach Kühlen und Filtration wurde Wasser (80 ml) zu dem Filtrat hinzugegeben, und das Gemisch wurde mit Ether (2 x 30 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3 x 15 ml) und gesättigter Salzlösung (15 ml) gewaschen. Nach Trocknung und Filtration wurde die Etherlösung eingeeengt, so daß die Titelverbindung als ein bernsteingelber Gummi entstand (0,16 g; 12,3% Ausbeute).

¹H NMR (60 MHz) Delta: 3,42 (3H, s), 3,51 (3H, s), 6,35–7,30 (12H, m), 7,35 (1H, s) ppm.

IR-Maxima (Film): 1710, 1641 cm⁻¹.

Beispiel 5

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-benzoyloxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 49 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,5 g, 0,00166 mol, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 1), Benzoylchlorid (0,26 g; 0,00185 mol), Kaliumcarbonat (0,23 g; 0,00166 mol) und DMF (10 ml) wurde 1 1/2 Stunden lang bei Umgebungstemperatur gerührt. Weiteres Benzoylchlorid (0,26 g; 0,00166 mol) und Kaliumcarbonat (0,23 g; 0,00166 mol) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde 16 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt. Wasser (80 ml) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether (2 x 40 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3 x 20 ml) und gesättigter Salzlösung (20 ml) gewaschen, dann getrocknet, filtriert, eingeeengt und unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß ein weißer Feststoff entstand. Rekristallisation aus wäßrigem Methanol ergab die reine Titelverbindung (0,32 g, 47,7% Ausbeute) als einen weißen Feststoff, Smp. 94–95°C.

¹H NMR (90 MHz) Delta: 3,62 (3H, s); 3,74 (3H, s), 6,76–8,38 (12H, m), 7,46 (1H, s) ppm.

IR-Maxima (Nujol): 1741, 1698, 1627 cm⁻¹.

Beispiel 6

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E, E)-Methyl-2-/2-(3-(4-chlorphenylazo/4-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 282 von Tabelle I).

1 M Chlorwasserstoffsäure (2,5 ml) wurde zu 3-Chloranilinhydrochlorid (6,64 ml 0,25 M wäßrige Lösung) hinzugegeben, und das Gemisch wurde unter 10°C gekühlt. Natriumnitrit (3,32 ml 0,5 M wäßrige Lösung) wurde tropfenweise zugesetzt, und das entstehende Gemisch wurde 10 Minuten bei Temperaturen unter 10°C gerührt. Die entstehende Lösung von 3-Chlorbenzondiazoniumchlorid wurde tropfenweise unter Rühren zu einem Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(4-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,5 g; 0,00166 mol, hergestellt auf eine analoge Weise zu der in Beispiel 1 für die Herstellung der entsprechenden 3-Hydroxyverbindung beschriebenen) in Natriumhydroxid (16,6 ml 0,1 M wäßrige Lösung) und Aceton (30 ml) hinzugegeben. Weitere wäßrige Natriumhydroxidlösung wurde gleichzeitig zugesetzt, um den pH-Wert zwischen 8 und 10 zu halten, und die Temperatur wurde unter 10°C gehalten. Nach 20minütigem Rühren wurde das Gemisch mit Ether (2 x 40 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (3 x 15 ml) und gesättigter Salzlösung (15 ml) gewaschen, dann getrocknet, filtriert, eingeeengt und unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß ein orangefarbener Feststoff entstand. Rekristallisation aus einem Gemisch aus Hexan und Dichlormethan ergab die reine Titelverbindung (99,3 mg, 13,6% Ausbeute), Smp. 143°C–144°C.

Beispiel 7

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-/3-methoxyphenoxy/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 129 von Tabelle I).

Zu einer gerührten Lösung von Natrium (0,61 g) in Methanol (10 ml) wurde Resorcinol (4,34 g) in einer Portion hinzugegeben. Nach halbstündigem Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Methanol unter vermindertem Druck entfernt. Zu dem entstehenden orangefarbenen Öl wurden Pyridin (6,6 ml), 3-Bromanisol (14,74 g) und Kupfer(I)-chlorid (192 mg) hinzugegeben. Das Gemisch wurde 66 Stunden bei 125°C gerührt. Man ließ das Reaktionsgemisch abkühlen, dann wurde es in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit verdünntem wäßrigem Natriumhydroxid erneut extrahiert, und diese wäßrigen Extrakte wurden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Diese Etherextrakte wurden nacheinander mit Wasser und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt, so daß 3,72 g eines roten Öls entstanden. Kolben-Kolben-Destillation dieses Öls (170°C Ofentemperatur/0,05 mmHg) ergab 3-(3-Methoxyphenoxy)phenol (1,71 g) als ein dickes blaßgelbes Öl.

¹ NMR Delta: 3,78 (3H, s), 4,93 (1H, s) ppm.

Zu einer gerührten Lösung von Natrium (0,18 g) in Methanol (4 ml) wurde in einer Portion 3-(3-Methoxyphenoxy)phenol (1,70 g) hinzugegeben. Nach halbstündigem Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Methanol unter vermindertem Druck entfernt. Zu dem entstehenden orangefarbenen Öl wurden *c*-Bromphenylelessigsäure (0,85 g) und Kupfer(II)-chlorid (40 mg) hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 130°C gerührt. Weitere *o*-Bromphenylelessigsäure (0,4 g) und Natriummethoxid (0,13 g) wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere 3 Stunden bei 130°C gerührt, abkühlen gelassen, dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden nacheinander mit Wasser und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt, so daß 3,12 g eines roten Öls mit einem Gehalt von 2-/3-(3-methoxyphenoxy)phenoxy/phenylelessigsäure entstand. Dieser rohen Säure (3,12 g) wurden Methanol (40 ml) und 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei 90°C gerührt, dann abkühlen gelassen, in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden nacheinander mit verdünntem wäßrigem Natriumhydroxid, Wasser und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt, so daß 1,33 g eines gelben Öls entstanden. Kolben-Kolben-Destillation dieses Öls (160°C Ofentemperatur/0,07 mmHg) ergab Methyl-2-/3-(3-methoxyphenoxy)phenoxy/phenylacetat/1,03 g, 36% Ausbeute aus 3-(3-Methoxyphenoxy)phenol/.

¹H NMR Delta: 3,62 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,78 (3H, s) ppm.

Ein Gemisch aus Methyl-2-/3-(3-methoxyphenoxy)phenoxy/phenylacetat (1,00 g) und Methylformiat (3,34 ml) in DMF (1 ml) wurde im Verlaufe von 10 Minuten tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,13 g) in DMF (10 ml) hinzugegeben, die in Eis auf unter 10°C gekühlt worden war (Aufschäumen). Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser gegossen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, so daß ein gelbes Öl (1,09 g) entstand. Kaliumcarbonat (0,76 g) und Dimethylsulfat (0,33 g) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung dieses gelben Öls in DMF (20 ml) hinzugegeben, und das entstehende Gemisch wurde bei Raumtemperatur 2 1/2 Stunden lang gerührt, in Wasser gegossen und dann mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung eines 1:1-Gemisches von Ether und Benzin als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung /0,61 g, 55% Ausbeute aus Methyl-2-/3-(3-methoxyphenoxy)phenoxy/phenylacetat/ als ein farbloses viskoses Öl entstand.

¹H NMR Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,55–6,72 (5H, m), 6,97 (1H, d), 7,10–7,30 (6H, m), 7,48 (1H, s) ppm.
IR-Maxima (Nujol) 1713, 1638 cm⁻¹.

Beispiel 8

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-/phenoxymethyl/phenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 21 von Tabelle I).

(E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-methylphenoxy)phenyl/propenoat (0,50 g, hergestellt aus 3-Methylphenol und 2-Brombenzaldehyd nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode) und N-Bromsuccinimid (0,30 g) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (25 ml) mit einer Spur Azobisisobutyronitril (AIBN) 4,5 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei in Abständen von 1,5 Stunden weitere AIBN-Spuren zugesetzt wurden. Die Reaktion wurde durch GC überwacht. Nach Standzeit über Nacht bei Raumtemperatur wurde eine weitere AIBN-Spur zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, und das Rückflußkochen wurde fortgesetzt, bis die GC-Analyse fast vollständiges Fehlen des Ausgangsstoffes zeigte (1 Stunde). Das Reaktionsgemisch wurde durch Infusorienerde filtriert, mit Wasser gewaschen und eingedampft, so daß ein blaßgelber Gummi entstand (0,69 g). GC- und NMR-Analyse zeigten, daß dieser Gummi aus (E)-Methyl-2-/2-(3-brommethylphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (80%), der entsprechenden Dibrommethylverbindung (11%) und nichtumgesetztem Ausgangsstoff (8%) bestand.

¹H NMR-Daten für die größere Komponente: Delta 3,61 (3H, s), 3,77 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,42 (2H, s), 6,90–7,40 (8H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

Diese Substanz wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ein Teil des Rohmaterials (0,42 g, 80% Reinheit) wurde mit Phenol (0,105 g) und Kaliumcarbonat (0,077 g) in DMF (20 ml) gerührt und 1 Stunde auf 60°C erhitzt. Nach Standzeit über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Gemisch eine weitere Stunde lang auf 60°C erhitzt, gekühlt, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Fraktion wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein blaßgelbes Öl (0,42 g) entstand. Unternommene Reinigung durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie unter Elution mit einem 3:1-Gemisch aus Benzin und Ethylacetat ergab die Titelverbindung (0,13 g) als einen farblosen Gummi, der als Beimengung 20% (E)-Methyl-2-/2-(3-dibrommethylphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat enthielt.

¹H NMR Daten für die Titelverbindung: Delta 3,58 (3H, s), 3,70 (3H, s), 4,98 (2H, s), 6,88–7,36 (13H, m), 7,46 (1H, s) ppm.

Beispiel 9

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(2-acetyl-5-phenoxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat und (E)-Methyl-2-/2-(4-acetyl-3-phenoxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 366 bzw. 365 von Tabelle I).

Methyl-2-(3-phenoxyphenoxy)phenylacetat wurde aus 3-Phenoxyphenol und 2-Brombenzaldehyd durch die in Beispiel 1 beschriebenen Schritte für die Herstellung von Methyl-2-(3-methoxyphenoxy)phenylacetat hergestellt. Diese wurde unter Verwendung von Natriumhydrid und Methylformiat und dann Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat in (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-phenoxyphenoxy)-phenyl/propenoat umgewandelt.¹H NMR (250 MHz) 3,61 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,68–7,35 (13H, m), 7,48 (1H, s) ppm/, und zwar nach der in Beispiel 1 für die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat beschriebenen Verfahrensweise, mit dem Unterschied, daß in diesem Falle genau 2 Äquivalente Natriumhydrid verwendet wurden.

Pulverisiertes Aluminiumchlorid (0,512 g, 3,84 mmol) wurde zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-phenoxyphenoxy)phenyl/-propenoat (0,722 g, 1,92 mmol) in Dichlormethan (20 ml) bei 0 bis 5°C hinzugegeben. Eine Lösung von

Acetylchlorid (0,151 g, 1,92 mmol) in trockenem Dichlormethan (3 ml) wurde dann tropfenweise im Verlaufe von 10 Minuten zugesetzt, und das entstehende Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei es sich auf Umgebungstemperatur erwärmen konnte. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether (125 ml) verdünnt und mit 2 n Chlorwasserstoffsäure ($\times 2$), 10%iger wässriger Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Der nach Entfernung des Lösungsmittels gewonnene Rückstand wurde durch Flashchromatographie unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Benzin als Elutionsmittel gereinigt, wobei ein etwa 3:1-Gemisch der beiden Titelverbindungen (einzelne Identitäten nicht zugeordnet) als ein farbloses Gummi (0,424 g) entstand. Ein Teil dieses Gummis (0,400 g) wurde durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie auf Silicagel unter Verwendung eines Gemisches aus Hexan, Dichlormethan und Methyl-*t*-butylether im Verhältnis von 70:25:5 als Elutionsmittel abgetrennt, wobei entstanden:

(I) Regioisomer A (0,179 g), zuerst eluiert, größere Komponente des Gemisches, als ein weißer kristalliner Feststoff, Smp. 90–92°C;

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz): Delta 2,52 (3H, s), 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 6,48 (1H, d), 6,64 (1H, q), 6,9–7,4 (9H, m), 7,43 (1H, s), 7,43 (1H, s), 7,84 (1H, d) ppm.

und

(II) Regioisomer B (0,061 g, mit einem Gehalt von ca. 5% Regioisomer A), als zweites eluiert, kleinere Komponente des Gemisches, als ein weißer kristalliner Feststoff, Smp. 82–85°C;

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz): Delta 2,51 (3H, s), 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,45 (1H, d), 6,59 (1H, q), 6,9–7,4 (9H, m), 7,48 (1H, s), 7,82 (1H, d) ppm.

Beispiel 10

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-pyrimidin-2-yloxyphenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 22 von Tabelle II).

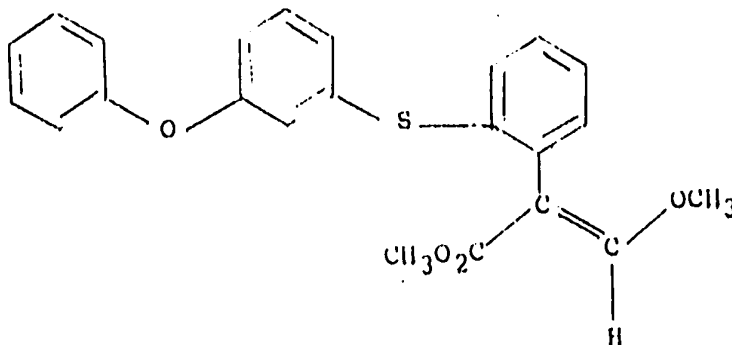
Ein Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl-/3-methoxypropenoat (0,5 g, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben), Kaliumcarbonat (0,46 g), 2-Chlorpyrimidin (0,23 g) und Kupfer(I)-chlorid (0,01 g) in DMF (15 ml) wurde 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Wasser gegossen und filtriert. Das Filtrat wurde mit Ether extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden nacheinander mit Wasser und Salzlösung gewaschen, getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung eines Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung als ein Gummi entstand (0,26 g, Ausbeute 41%).

IR (Film); 1707, 1633 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz): Delta 3,54 (3H, s), 3,68 (3H, s), 6,74–7,34 (9H, m), 7,38 (1H, s), 8,28 (2H, d) ppm.

Beispiel 11

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-phenoxyphenylthio)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 446 von Tabelle III):



2-Mercaptophenylessigsäure wurde nach einer in der Chemieliteratur beschriebenen Methode hergestellt (s. D. Papa u. a., J. Org. Chem., 1949, 24, 723, R. H. Glauert und F. G. Mann, J. Chem. Soc., 1952, 2127 und Literaturstellen darin).

2-Mercaptophenylessigsäure (1,68 g) wurde zu einer gerührten Lösung von Natriumhydroxid (0,8 g) in Methanol (10 ml), (vgl. D. C. Atkinson u. a., J. Med. Chem., 1983, 26, 1361) hinzugegeben.

Die entstehende orangefarbene Lösung wurde 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei die letzten Reste von Methanol durch Azeotropieren mit Toluol entfernt wurden, so daß ein gelber Feststoff zurückblieb. Kupfer(I)-chlorid (0,2 g) und eine Lösung von 3-Phenoxybrombenzen (2,49 g, hergestellt aus 3-Phenoxyphenol und Triphenylphosphindibromid nach der von J. P. Schaefer u. a., Org. Synth. Sammelband 5, 142, beschriebenen Methode) in DMF (10 ml) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung dieses gelben Feststoffs in DMF (20 ml) hinzugegeben. Das entstandene Gemisch wurde 1 3/4 Stunden bei 95°C, 2 Stunden bei 125°C und dann weitere 2 Stunden bei der Rückflußtemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in wässriges Natriumhydroxid gegossen, dann mit Ether ($\times 3$) gewaschen. Die wässrige Lösung wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether ($\times 3$) extrahiert. Diese Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, so daß ein purpurfarbendes Öl (2,2 g) entstand, das hauptsächlich aus 2-(3-Phenoxyphenylthio)phenylessigsäure bestand. Eine Lösung dieses Öls in Methanol (20 ml) wurde zu säurehaltigem Methanol/hergestellt durch sorgfältige Behandlung von Methanol (30 ml) mit Acetylchlorid (3,5 ml)/hinzugegeben, und das entstehende Gemisch wurde 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, und der Rückstand wurde auf Ether und wässriges Natriumhydrogencarbonat aufgeteilt. Die organische Schicht wurde abgetrennt und

nacheinander mit wäßrigem Natriumhydroxid (x 2) und Wasser (x 3) gewaschen, dann getrocknet und eingeengt, so daß rohes Methyl-2-(3-phenoxyphenylthio)phenylacetat (2,06 g) als purpurfarbenes Öl entstand.

IR-Maximum (Film); 1740 cm^{-1} , 94% Reinheit durch GC.

Das rohe Methyl-2-(3-phenoxyphenylthio)phenylacetat wurde mit einer Ausbeute von 53% in die Titelverbindung umgewandelt, und zwar durch die beiden Schritte, die in Beispiel 7 für die Umwandlung von Methyl-2-/3-(3-methoxyphenoxy)phenoxy/phenylacetat in (E)-Methyl-2-/2-(3-/3-methoxyphenoxy/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat beschrieben wurden, das heißt, durch Formulierung mit Methylformiat und Natriumhydrid, gefolgt von O-Methylierung mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat. Das Produkt war ein orangefarbener Gummi, 98% Reinheit durch GC, der beim Stehen auskristallisierte.

Smp. 48–51,5°C.

IR-Maxima (Film); 1710 und 1632 cm^{-1} .

^1H NMR (270 MHz): Δ 3,62 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,78 (1H, dd), 6,80–7,00 (4H, m), 7,05–7,36 (7H, m), 7,42 (1H, d), 7,48 (1H, s) ppm.

Beispiel 12

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-pyrimidin-2-yloxyphenylthio)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 22 von Tabelle IV).

Ein Gemisch aus dem Natriumsalz von 3-Methoxythiophenol (hergestellt durch Behandlung von 3-Methoxythiophenol [2,8 g] mit Natriumhydroxid [0,8 g] in Methanol [20 ml] mit anschließender Eindampfung zur Trockne), 2-Bromphenylessigsäure (4,3 g) und Kupfer(I)-chlorid (0,4 g) in trockenem DMF (25 ml) wurde über Nacht am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt, in Wasser gegossen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Das wäßrige Gemisch wurde mit Ether (x3) extrahiert, und die zusammengenommenen Etherextrakte wurden wiederum mit verdünnter Natriumhydroxidlösung (x2) extrahiert. Die zusammengenommenen wäßrigen Hydroxidextrakte wurden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und erneut mit Ether extrahiert (x3). Diese zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (x3) gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein orangefarbenes Öl entstand (3,5 g, 96,8% durch GC). Das Öl wurde über Nacht bei Raumtemperatur mit saurehaltigem Methanol behandelt. Normale Aufarbeitung lieferte Methyl-2-(3-methoxyphenylthio)phenylacetat (2,9 g, 91% durch GC) als eine gelbe Flüssigkeit, die in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

^1H NMR Δ : 3,64 (3H, s), 3,74 (3H, s), 3,96 (2H, s) ppm.

IR-Maxima (Film): 1739 cm^{-1} .

Methyl-2-(3-methoxyphenylthio)phenylacetat (0,86 g) und Pyridiniumhydrochlorid (2,08 g, Überschuß) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre bei 200°C gehalten. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und dann auf verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Ethylacetat aufgeteilt. Die saure wäßrige Schicht wurde weiter (x2) mit Ethylacetat extrahiert, und die zusammengenommenen organischen Schichten wurden mit verdünntem Natriumhydroxid (x3) extrahiert. Die zusammengenommenen basischen Schichten wurden mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann mit Ethylacetat extrahiert (x3). Diese organischen Extrakte wurden zusammengenommen und mit Wasser (x3) gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein weißlicher Feststoff (0,64 g) entstand. Der weißliche Feststoff wurde mit methanolischem Chlorwasserstoff behandelt, so daß nach Standard-Aufarbeitungsbedingungen Methyl-2-(3-hydroxyphenylthio)phenylacetat (0,44 g) als ein rotes Öl (Reinheit 90,5% durch GC) gewonnen wurde, das in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

IR-Maxima: 3384 , 1738 cm^{-1} .

Eine Lösung von rohem Methyl-2-(3-hydroxyphenylthio)phenylacetat (0,44 g) und Methylformiat (1,92 ml) in trockenem DMF (2 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,21 g, 55%ige Dispersion in Öl, vorgewaschen mit Petrolether) in trockenem DMF (3 ml) bei 0–5°C hinzugegeben. Nach insgesamt 15 Minuten ließ man die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigen. Nach 2½ Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann mit Ether (x3) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser (x3) gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein roter Gummi entstand (0,49 g). Der rote Gummi wurde in DMF (5 ml) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Kaliumcarbonat (0,132 g) wurde zugesetzt, anschließend tropfenweise eine Lösung von Dimethylsulfat (0,111 g) in DMF. Nach 4½stündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether (x3) extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen (x3), getrocknet und eingedampft, so daß Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenylthio)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,45 g) als ein roter Gummi entstand.

IR-Maxima: 3240 , 1709 , 1665 cm^{-1} , $M^+ 316$

^1H NMR Δ : 3,65 (3H, s); 3,76 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

Rohes (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenylthio)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,4 g) wurde bei 80–90°C unter Stickstoff mit 2-Chlorpyrimidin (0,45 g) und Kaliumcarbonat (0,17 g) in trockenem DMF (10 ml) behandelt. Nach 4½ Stunden zeigte GC-Analyse vollständige Bildung eines einzelnen Produktes an. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt, in Wasser gegossen und dann mit Ether (x4) extrahiert. Die zusammengenommenen gelben Etherextrakte wurden mit Wasser (x2) gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein orangefarbener Gummi (0,39 g) entstand. Chromatografie (Elutionsmittel Ether) lieferte die Titelverbindung als einen orangefarbenen viskosen Gummi (0,34 g);

IR-Maxima 1706 , 1632 cm^{-1} ;

^1H NMR Δ : 3,64 (3H, s); 3,75 (3H, s); 6,97–7,06 (3H, m); 7,08–7,12 (1H, d); 7,25–7,35 (4H, m), 7,46–7,48 (1H, d); 7,49 (1H, s); 8,53–8,56 (2H, d) ppm.

Beispiel 13

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-phenylthiophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 1 von Tabelle I).

3-Hydroxydiphenylsulfid (2,02 g; 0,01 mol), (E)-Methyl-2-(2-bromphenyl)-3-methoxypropenoat (1,35 g, 0,005 mol, hergestellt aus Methyl-*o*-bromphenylacetat, Methylformiat und Natriumhydrid, dann Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat in den zwei, in Beispiel 7 für eine ähnliche Umwandlung beschriebenen Schritten), wasserfreies Kaliumcarbonat (0,69 g; 0,005 mol) und eine katalytische Menge Kupfer(II)-chlorid wurden gemischt und unter Rühren auf 175°C erhitzt. Nach 10 Stunden wurde das Gemisch auf Umgebungstemperatur abgekühlt und in DMF (50 ml) gelöst. Die so gewonnene Lösung wurde in Wasser (100 ml) gegossen, und die entstandene Emulsion wurde mit Ether (2 × 100 ml) extrahiert. Die zusammengekommenen Etherextrakte wurden nacheinander mit Wasser (2 × 100 ml), 2 M Natriumhydroxidlösung (2 × 100 ml) und Wasser (2 × 100 ml) gewaschen. Die entstehende Etherlösung wurde getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Chromatografie unter Verwendung von Hexan und Chloroform als Elutionsmittel ergaben die Titelverbindung (0,83 g) als ein viskoses Öl.

¹H NMR (60 MHz) Delta: 3,52 (3H, s), 3,64 (3H, s), 6,5–7,3 (13H, m), 7,42 (1H, s) ppm.

Beispiel 14

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-phenylthiophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat-S,S-dioxid (Verbindung Nr. 3 von Tabelle I).

3-Hydroxydiphenylsulfon (3,66 g; 0,0156 mol), (E)-Methyl-2-(2-bromphenyl)-3-methoxypropenoat (1,5 g; 0,0055 mol, hergestellt wie in Beispiel 13 beschrieben) und wasserfreies Kaliumcarbonat (1,1 g; 0,0079 mol) wurden mit katalytischen Mengen Kupfer(II)-chlorid und Kupferbronze gemischt. Das Gemisch wurde unter Stickstoff 10 Stunden lang auf 170°C erhitzt. Nachdem die Schmelze auf Umgebungstemperatur abgekühlt war, wurde der Rückstand in DMF (50 ml) gelöst. Die entstandene Lösung wurde mit Ether (100 ml) verdünnt, und die Lösung wurde filtriert, um anorganische Salze zu entfernen. Die Lösung wurde nacheinander mit Wasser (100 ml), 2 M Natriumhydroxidlösung (2 × 100 ml), Wasser (100 ml) und gesättigter Salzlösung (100 ml) gewaschen. Die Etherlösung wurde getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Chromatografie des Rückstandes unter Verwendung von Hexan und Chloroform als Elutionsmittel ergab die Titelverbindung (0,66 g).

¹H NMR (60 MHz) Delta: 3,46 (3H, s), 3,57 (3H, s), 6,6–8,0 (14H, m) ppm.

Beispiel 15

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-anilinophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 4 von Tabelle I).

3-Hydroxydiphenylamin (1,365 g; 0,0074 mol), (E)-Methyl-2-(2-bromphenyl)-3-methoxypropenoat (1 g; 0,0037 mol, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 13) und wasserfreies Kaliumcarbonat (0,517 g; 0,0037 mol) wurden mit katalytischen Mengen Kupfer(II)-chlorid und Kupferbronze zusammengekommen. Das Gemisch wurde neun Stunden auf 170°C erhitzt und dann abgekühlt und in DMF (20 ml) gelöst. Diese Lösung wurde dann auf Ether und Wasser aufgeteilt. Die Etherschicht wurde mit Wasser (2 × 100 ml), dann mit 1 M Natriumhydroxidlösung (2 × 100 ml) gewaschen. Dann wurde die Etherlösung getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Gummi wurde zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Gummi wurde durch Chromatografie unter Verwendung von Hexan und Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt, so daß die Titelverbindung (0,40 g) entstand.

¹H NMR (60 MHz) Delta: 3,57 (3H, s), 3,67 (3H, s), 5,75 (1H, br s), 6,3–7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

Beispiel 16

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-N-methylanilinophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 5 von Tabelle I).

Natriumhydrid (300 mg einer 80%igen Dispersion in Öl; 0,01 mol) wurde mit Hexan (2 × 50 ml) ölfrei gewaschen. Das Hydrid wurde dann in trockenem DMF (10 ml) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-anilinophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (290 mg, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 15) in trockenem DMF (10 ml) mit einer solchen Geschwindigkeit hinzugegeben, daß ein beständiges Aufschäumen aufrechterhalten wurde. Als das Aufschäumen aufgehört hatte, wurde das Gemisch weitere 15 Minuten gerührt, und dann wurde Iodmethan (2 ml; großer Überschuß) im Verlaufe von 5 Minuten zugesetzt. Es wurde weitere 30 Minuten gerührt, bevor die Suspension vorsichtig mit Wasser (50 ml) verdünnt wurde. Die wäßrige Emulsion wurde mit Ether (2 × 50 ml) extrahiert. Diese Etherextrakte wurden mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen, getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, so daß die Titelverbindung als ein viskoses Öl entstand (211 mg).

¹H NMR (60 MHz) Delta: 3,20 (3H, s), 3,54 (3H, s), 3,65 (3H, s), 6,3–7,4 (13H, m), 7,44 (1H, s) ppm.

Beispiel 17

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(alpha-hydroxybenzyl)phenoxy)phenylpropenoat (Verbindung Nr. 380 von Tabelle I).

3-Hydroxybenzylalcohol (31,0 g) wurde fein gemahlen und mit Kaliumcarbonat (34,6 g), 2-Bromphenylelessigsäure (26,9 g) und Kupfer(II)-chlorid (großer Spatel voll) unter Stickstoff gerührt. Das Gemisch wurde auf 140°C erwärmt und 3 1/2 Stunden lang kräftig gerührt. Dann wurde DMF (60 ml) zu der gerührten Schmelze hinzugegeben, und man ließ die Lösung abkühlen, sie wurde in Wasser gegossen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert, und die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß 2-(3-Hydroxymethylphenoxy)phenylelessigsäure als ein braunes Öl (42,03 g) entstand, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde. Die rohe Säure (41,0 g) wurde in Methanol (600 ml), das konzentrierte Schwefelsäure enthielt (2,5 ml), 3,5 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach Verdampfung des Methanols wurde der Rückstand in Ethylacetat gelöst, mit verdünntem wäßrigen Natriumhydroxid und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein braunes Öl entstand (26,31 g). 1,31 g wurden durch HPLC (Elutionsmittel Ethylacetat: Hexan im Verhältnis 1:1) gereinigt, wobei reines Methyl-2-(3-hydroxymethylphenoxy)phenylacetat als ein blaßgelbes Öl entstand.

¹H NMR (400 MHz) Delta: 2,12 (1 H, s), 3,60 (3 H, s), 3,69 (3 H, s), 4,62 (2 H, s), 6,95 (1 H, s), 6,85–6,90 (2 H, t), 7,04–7,14 (2 H, m), 7,21–7,32 (3 H, m) ppm.
IR-Maxima (Film): 3450, 1742 cm⁻¹.

Ein Gemisch aus dem rohen Methyl-2-(3-hydroxymethylphenoxy)phenylacetat (25,0 g) und Methylformiat (56 ml) in trockenem DMF (50 ml) wurde tropfenweise im Verlaufe von 30 Minuten bei 5°C zu Natriumhydrid (7,35 g einer 60%igen Dispersion in Öl, mit Hexan gewaschen) in trockenem DMF (100 ml) hinzugegeben. Nach Rühren bei 5°C für weitere 30 Minuten ließ man das Gemisch im Verlaufe von mehreren Stunden Raumtemperatur annehmen und dann über Nacht stehen. Das Reaktionsgemisch wurde danach in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden getrocknet und eingedampft, so daß rohes Methyl-3-hydroxy-2-(2-/3-hydroxymethylphenoxy)phenylpropenoat als ein orangefarbenes Öl (32,19 g) entstand. Der rohe Methylester (32,10 g) wurde in DMF (80 ml) bei 5 bis 10°C mit Kaliumcarbonat (25,4 g) gerührt, und eine Lösung von Dimethylsulfat (11,6 g) in DMF (20 ml) wurde tropfenweise im Verlaufe von 10 Minuten zugesetzt. Man ließ das Gemisch im Verlaufe einiger Stunden Raumtemperatur annehmen und ließ es dann über Nacht stehen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein orange-braunes Öl (14,38 g) entstand. Reinigung durch HPLC lieferte (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-hydroxymethylphenoxy)phenylpropenoat als ganz leicht pinkfarbenen kristallinen Feststoff (7,8 g).

¹H NMR (270 MHz) Delta: 2,55 (1 H, s), 3,58 (3 H, s), 3,74 (3 H, s), 4,55 (2 H, s), 6,8–7,28 (8 H, m), 7,44 (1 H, s) ppm.
IR-Maxima (Nujol): 3515, 1705, 1625 cm⁻¹.

Ein Teil dieses Alcohols (0,314 g) wurde in trockenem Methylenchlorid (5 ml) gerührt, und Pyridiniumdichromat (0,564 g) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Gemisch filtriert, und das Präzipitat wurde mit Ether gewaschen. Die zusammengekommenen Methylenchlorid- und Etherwaschabgänge wurden eingedampft, wobei (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-formylphenoxy)phenylpropenoat als ein braunes Öl (0,309 g) entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,59 (3 H, s), 3,65 (3 H, s), 6,98 (1 H, d), 7,17–7,36 (4 H, m), 7,40–7,47 (3 H, m), 7,47 (1 H, s), 7,55 (1 H, d) ppm.
IR-Maxima (Film): 1710, 1610 cm⁻¹.

(E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-formylphenoxy)phenylpropenoat (0,50 g) wurde bei –20°C unter Stickstoff in trockenem THF (20 ml) gerührt. Phenylmagnesiumbromid (0,53 ml einer 3 M Lösung in Ether) wurde langsam tropfenweise als eine verdünnte Lösung in trockenem THF (5 ml) zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei –20°C 30 Minuten gerührt, dann langsam im Verlaufe von 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Danach wurde das Gemisch auf 5°C abgekühlt, Wasser wurde zugesetzt, und das entstehende Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert. Nach Waschen mit Salz-Lösung und Trocknen wurde die Ethylacetatlösung eingedampft, so daß ein gelbes Öl entstand. Dieses wurde durch HPLC (Elutionsmittel Hexan:Ether im Verhältnis 2:1) gereinigt, wobei die Titelverbindung als ein farbloses Öl entstand (0,340 g).

¹H NMR (400 MHz) Delta: 2,30 (1 H, d), 3,57 (3 H, s), 3,72 (3 H, s), 5,78 (1 H, d), 6,82 (1 H, d), 6,91 (1 H, d), 7,02–7,08 (2 H, m), 7,10–7,16 (1 H, m), 7,20–7,30 (8 H, m), 7,45 (1 H, s) ppm.
IR-Maxima (Film): 3460, 1715, 1635 cm⁻¹.

Beispiel 18

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(2-pyridyloxymethyl)phenoxy)phenylpropenoat, (Verbindung Nr. 6 von Tabelle II).

Silbercarbonat (0,28 g) wurde zu (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-bromomethylphenoxy)phenylpropenoat (0,75 g, 70% Reinheit, hergestellt nach der in Beispiel 8 beschriebenen Methode) und 2-Pyridon (0,19 g) in Hexan hinzugegeben. Das Gemisch wurde am Rückfluß gekocht und durch Umwickeln mit Folie 3 Stunden vor Licht geschützt und dann über Nacht stehen gelassen. Das Hexan wurde verdampft, und der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und durch Infusorienerde filtriert. Das Filtrat wurde mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein orangefarbener Gummi entstand (0,72 g). Dieser wurde durch HPLC (Elutionsmittel Ether:Hexan im Verhältnis 1:1) gereinigt, so daß die Titelverbindung als ein farbloser Gummi entstand (0,188 g).

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3 H, s), 3,76 (3 H, s), 5,32 (2 H, s), 6,78 (1 H, d), 6,84–6,96 (3 H, m), 7,04–7,16 (3 H, m), 7,21–7,31 (3 H, m), 7,48 (1 H, s), 7,52–7,60 (1 H, m), 8,15 (1 H, d) ppm.
IR-Maxima (Film): 1715, 1670, 1645, 1600 cm⁻¹.

Beispiel 19

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-pyrimidin-2-yloxymethylphenoxy)phenylpropenoat (Verbindung Nr. 85 von Tabelle II).

(E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-hydroxymethylphenoxy)phenylpropenoat (0,5 g, hergestellt gemäß Beschreibung in Beispiel 17) in trockenem DMF (einige ml) wurde bei Raumtemperatur zu in trockenem DMF (10 ml) gerührtem Natriumhydrid (0,072 g einer 60%igen Dispersion in Öl, mit Hexan gewaschen) hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch 5 Minuten gerührt, dann wurde 2-Chlorpyrimidin (0,92 g) zugesetzt und das Gemisch danach über Nacht stehen gelassen. Dann wurde es in Wasser gegossen, angesäuert und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden getrocknet und eingedampft, so daß ein gelbes Öl (0,95 g) entstand. Dieses wurde durch HPLC (Elutionsmittel Ethylacetat:Hexan im Verhältnis 1:1) gereinigt, so daß die Titelverbindung (0,104 g) als ein Öl entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,39 (2H, s), 6,86–6,96 (3H, m), 7,03–7,31 (6H, m), 7,49 (1H, s), 8,50 (2H, d) ppm.
IR-Maxima (Film): 1713, 1640 cm⁻¹.

Beispiel 20

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E,E)- und (E,Z)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(4-nitrostyryl)phenoxy/phenyl)-propenoat (Verbindungsgemisch Nr. 403 von Tabelle I). Dimethylphosphit (1,39 g) in trockenem DMF (5 ml) wurde bei 20°C tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (0,61 g einer 50%igen Dispersion in Öl, mit Hexan gewaschen) in trockenem DMF (10 ml) hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe und Rühren über einen Zeitraum von weiteren 20 Minuten wurde (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-brommethylphenoxy/phenyl)propenoat (7,0 g 70% reine Substanz, hergestellt, wie in Beispiel 8 beschrieben) tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch stand 60 Stunden und wurde dann 10 Stunden auf 55°C erhitzt und dann in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, so daß ein viskoser gelber Gummi entstand, der durch Flash-Chromatografie (Elutionsmittel 5% Methanol in Ethylacetat) gereinigt wurde, so daß das Phosphonat (E)-Methyl-3-methoxy-2-/3-(dimethylphosphonomethyl)phenoxy/phenylpropenoat als ein nahezu farbloses Öl entstand (1,50 g).

¹H NMR (400 MHz) Delta: 3,13 (2H, d), 3,62 (3H, s), 3,66 (3H, s), 3,68 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,85 (1H, d), 6,92 (2H, d), 7,00 (1H, d), 7,13 (1H, t), 7,20–7,31 (4H, m), 7,48 (1H, s) ppm.
IR-Maxima (Film): 1715, 1645 cm⁻¹.

Dieses Phosphonat (0,61 g) in trockenem DME (5 ml) wurde tropfenweise zu in trockenem DME (10 ml) gerührten Natriumhydrid (0,072 g einer 50%igen Dispersion in Öl, gewaschen mit Hexan) bei 5°C unter Stickstoff hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 15 Minuten gerührt. 4-Nitrobenzaldehyd (0,227 g) in trockenem DME (5 ml) wurde langsam tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, das dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Dann wurde Wasser zugesetzt und das Gemisch mit Ether extrahiert. Die Etherschicht wurde getrocknet und eingedampft, so daß ein viskoses gelbes Öl entstand, das durch HPLC (Elutionsmittel Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1) gereinigt wurde, wobei die Titelverbindung als ein 5:1-Gemisch von (Z):(E)-Stilbenisomeren (gelber Gummi, 0,20 g) gewonnen wurde.

¹H NMR (270 MHz) Delta: /Daten für (Z)-Isomer/ 3,57 (3H, s), 3,74 (3H, s), 6,58 (1H, d), 6,72 (1H, d), 6,72–6,98 (3H, m), 7,05–7,36 (7H, m), 7,45 (1H, s), 8,06 (2H, d) ppm.

Dieses Gemisch wurde durch Rückflußkochen mit einer Spur Iod in Toluol zu einem 85:15 (E):(Z)-Stilbenisomergemisch isomerisiert.

¹H NMR (400 MHz) Delta (Daten für (E)-Isomer): 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,92–7,35 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,61 (2H, d), 8,22 (2H, d) ppm.

Beispiel 21

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-benzoyloxymethylphenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 398 von Tabelle I). (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-brommethylphenoxy/phenyl)propenoat (0,5 g Substanz von 75% Reinheit, hergestellt, wie in Beispiel 8 beschrieben), Benzoesäure (0,13 g) und Kaliumcarbonat (0,076 g) wurden über Nacht bei Raumtemperatur in trockenem DMF gerührt. Dann wurde Wasser zugesetzt, und das Gemisch mit verdünntem wäßrigen Hydrogencarbonat extrahiert, getrocknet und eingedampft, so daß ein gelbes viskoses Öl (0,49 g) entstand, das durch HPLC gereinigt wurde (Elutionsmittel Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 5:2), wobei die Titelverbindung gewonnen wurde (0,120 g).

¹H NMR (400 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 5,31 (2H, s), 6,93 (1H, d), 6,96 (1H, d), 7,06 (1H, s), 7,12 (1H, d), 7,16 (1H, d), 7,44 (2H, t), 7,25–7,32 (2H, m), 7,47 (1H, s), 7,55 (1H, d), 8,05 (2H, d) ppm.

Beispiel 22

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(triphenylphosphoniomethyl)phenoxy/phenyl)-propenoatbromidsalz (Verbindung Nr. 404 von Tabelle I). (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-brommethylphenoxy/phenyl)propenoat (4,58 g Substanz von 70% Reinheit, hergestellt, wie in Beispiel 8 beschrieben) und Triphenylphosphin (2,33 g) wurden in trockenem THF (40 ml) bei Raumtemperatur 4 Stunden lang gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde verdampft, so daß ein klebriger Rückstand gewonnen wurde, der mit Ether/Ethylacetat trituriert wurde, so daß die Titelverbindung als gelb-weißer Feststoff (4,38 g) entstand, Smp. 176–177°C.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,56 (3H, s), 3,74 (3H, s), 5,28 (2H, d), 6,48 (1H, s), 6,62 (1H, d), 6,77 (1H, d), 6,97 (1H, d), 7,04 (1H, t), 7,10–7,28 (3H, m), 7,40 (1H, s), 7,54–7,80 (15H, m) ppm.

Beispiel 23

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E,E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-styrylphenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 18 von Tabelle I). (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(triphenylphosphoniomethyl)phenoxy/phenyl)propenoatbromidsalz (1,0 g, hergestellt wie in Beispiel 22 beschrieben) in trockenem DMF (5 ml) wurde tropfenweise zu Natriumhydrid (0,075 g einer 50%igen Dispersion in Öl, mit Hexan gewaschen) in trockenem DMF (5 ml) hinzugegeben, so daß eine orangefarbene Lösung entstand. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung (2 Stunden) wurde Benzaldehyd (0,66 g) in trockenem DMF (5 ml) zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 20 Stunden lang gerührt und dann im Verlaufe von 2 Stunden auf 60°C erhitzt.

Dann wurde Wasser zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert. Der organische Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, so daß ein gelbes Öl (1,3g) entstand, das durch HPLC (Elutionsmittel THF:Hexan im Verhältnis 1:4) gereinigt wurde, wobei ein 1:1-Gemisch der Titelverbindung und des entsprechenden (Z)-Styrylisomers (0,362g) entstand. Dieses (Z):(E)-Gemisch wurde zu dem (E)-Isomer isomerisiert, indem es lediglich in Toluol mit einem Iodkristall einige Stunden am Rückfluß gekocht wurde, so daß das (E)-Isomer als ein farbloses Gummi entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,64 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,88 (1H, d), 6,96–7,40 (10H, m), 7,49 (1H, s), 7,48 (2H, m) ppm.
IR-Maxima (Film): 1710, 1640 cm⁻¹.

Beispiel 24

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-phenoxy-carbonylphenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 50 von Tabelle I).

Zu (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-hydroxymethylphenoxy/phenyl)-propenoat (2,43g, hergestellt wie in Beispiel 17 beschrieben), das bei 5–10°C in Aceton (100ml) gerührt wurde, wurde Chromsäure /hergestellt durch Lösen von Chromtrioxid (8,5g) in 18,5ml Wasser mit Gehalt an 5,5ml konzentrierter Schwefelsäure/ hinzugegeben, bis eine rötlich-braune Farbe bestehen blieb und GC anzeigte, daß der gesamte Ausgangsalcohol verschwunden war. Das Gemisch wurde dann in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-carboxyphenoxy/phenyl)propenoat als ein blaßgelbes Öl (2,495g) entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,95 (1H, d), 7,14–7,40 (5H, m), 7,50 (1H, s), 7,66 (1H, s), 7,78 (1H, d), 9,35 (1H, br s) ppm.
IR-Maxima (Film): 3500–2500, 1725, 1640 cm⁻¹.

Die in trockenem THF (10ml) gerührte Carbonsäure aus der vorhergehenden Stufe (0,33g) wurde mit Oxalylchlorid (0,11ml) und einem Tropfen trockenem DMF behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde 45 Minuten gerührt, über Nacht stehen gelassen und dann eingedampft, so daß rohes (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-chlorcarbonylphenoxy/phenyl)propenoat als ein orange-gelbes Öl entstand.

IR-Maxima (Film): 1760, 1715, 1640 cm⁻¹.

Zu dem Säurechlorid aus der vorhergehenden Stufe in trockenem THF (15ml) wurde ein Gemisch aus Phenol (0,090g) und Triethylamin (0,096g) in trockenem THF (5ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit verdünntem Natriumhydroxid und dann mit Wasser gewaschen, danach getrocknet und eingedampft, so daß die Titelverbindung (136mg) als ein orangefarbenes Öl entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,94 (1H, d), 7,14 (2H, t), 7,23–7,38 (3H, m), 7,47 (1H, s), 7,61 (1H, t), 7,72 (1H, d) ppm.
IR-Maxima (Film): 1755, 1710, 1640 cm⁻¹.

Beispiel 25

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-/6-chlorpyrimidin-4-yloxy/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 89 von Tabelle II).

Kaliumcarbonat (0,46g), Kupfer(I)-chlorid (0,027g) und 4,6-Dichlorpyrimidin (0,41g) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (1,0g, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben) in DMF (10ml) hinzugegeben, und das entstehende Gemisch wurde 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung von Ether:Hexan (1:1) als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,39g, 28% Ausbeute) als ein farbloses Öl entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,74 (1H, t), 6,81 (1H, dd), 6,90 (2H, m), 7,03 (1H, m), 7,17 (1H, t), 7,26–7,36 (3H, m), 7,49 (1H, s), 8,59 (1H, s) ppm.

Beispiel 26

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-pyrimidin-4-yloxyphenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 92 von Tabelle II).

Eine Lösung von Natriumhypophosphit (0,27g) in Wasser (5ml) wurde tropfenweise unter Rühren zu einem Gemisch aus (E)-Methyl-2-/2-(3-/6-chlorpyrimidin-4-yloxy/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,4g, hergestellt wie in Beispiel 25 beschrieben), Kaliumcarbonat (0,2g) und 5% Palladium auf Holzkohle (0,08g) in THF (4ml) hinzugegeben. Das entstehende Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann durch 'Hyflo' filtriert, wobei mit Ethylacetat und Wasser gespült wurde, zusammengekommenes Filtrat und Waschabgänge wurden in wäßrige und organische Schichten getrennt. Letztere wurden getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung eines 1:1-Gemisches aus Ether und Hexan als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,19g, 52% Ausbeute) als ein farbloses Öl entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,61 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,75 (1H, t), 7,48 (1H, s), 8,56 (1H, d), 8,76 (1H, s) ppm.

Beispiel 27

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-/3-nitrophenoxy/phenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 132 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus 3-(3-Nitrophenoxy)phenol (1,7g), (E)-Methyl-2-(2-bromphenyl)-3-methoxypropenoat (2,0g, hergestellt wie in

Beispiel 13 beschrieben), Kaliumcarbonat (1,0 g) und Kupfer(I)-chlorid (1,0 g) wurde 5 Stunden bei 170–180°C gerührt, dann ließ man es abkühlen. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden nacheinander mit wäßrigem Natriumhydroxid und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt, so daß ein braunes Öl (3,12 g) entstand. Chromatographie unter Verwendung unterschiedlicher Anteile Ether (bis zu 20%) in Hexan als Elutionsmittel lieferte die Titelverbindung (1,06 g, 34% Ausbeute) als gelbes Öl.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,76 (3H, s), 6,66–6,83 (3H, m), 7,02 (1H, d), 7,18 (1H, d), 7,22–7,38 (3H, m), 7,45–7,52 (1H, m), 7,49 (1H, s), 7,78 (1H, m), 7,92–7,97 (1H, m) ppm.

Beispiel 28

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-(3-methoxyphenoxy)methyl)phenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 372 von Tabelle I).

(E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-methylphenoxy/phenyl)propenoat (0,50 g, hergestellt wie in Beispiel 8 beschrieben), 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (0,32 g) und Azoisobutyronitril (0,033 g) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (40 ml) unter Rückfluß erhitzt, währenddessen sie mit einer 400-W-Wolframlampe bestrahlt wurden. Nach einer Stunde wurde das Gemisch gekühlt und in Wasser gegossen. Die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, so daß ein gelbes viskoses Öl (0,825 g) entstand, das etwa 65% (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-brommethylphenoxy/phenyl)propenoat enthielt, das ohne weitere Reinigung verwendet wurde (siehe Beispiel 8 bezüglich ¹H NMR-Daten).

Eine Lösung des rohen Bromids (0,41 g) in trockenem DMF (4 ml) wurde zu einer Lösung von Natrium-3-methoxyphenoxid (hergestellt aus 3-Methoxyphenol und Natriumhydrid) in trockenem DMF (6 ml) hinzugegeben, und das Gemisch wurde 4 Stunden gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in verdünnte wäßrige Chlorwasserstoffsäure gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Fraktionen wurden getrocknet und eingedampft, so daß ein braunes Öl entstand. Dieses wurde durch HPLC (Elutionsmittel 40/60 Petroether:Ethylacetat im Verhältnis 7:3) gereinigt, so daß ein farbloser Gummi entstand.

IR-Maxima (Film): 1715, 1640 cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 3,77 (3H, s), 4,99 (2H, s), 6,50–6,55 (3H, m), 6,88–6,95 (2H, m), 7,05 (1H, s), 7,09–7,20 (3H, m), 7,24–7,31 (3H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 29

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-benzoylphenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 12 von Tabelle I).

Methyl-2-(3-hydroxymethylphenoxy)phenylacetat (10,0 g, hergestellt wie in Beispiel 17 beschrieben) und Infusorienerde (10 g) wurden in Methylenchlorid (100 ml) eingemischt, und Pyridiniumchlorochromat (15,85 g) wurde in einer Portion zugesetzt. Nach 2,5stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert, und das Filtrat wurde eingedampft, so daß Methyl-2-(3-formylphenoxy)phenylacetat als ein orangefarbenes Öl (8,48 g) entstand, das so rein war, daß es ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte.

IR-Maxima (Film): 1740, 1700 cm⁻¹.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,50 (3H, s), 3,69 (2H, s), 6,92 (1H, d), 7,14–7,20 (1H, t), 7,23–7,37 (3H, m), 7,43 (1H, m), 7,50 (1H, t), 7,60 (1H, dd), 9,95 (1H, s) ppm.

Phenylmagnesiumbromid (2,84 ml einer 3-M-Lösung in Ether) wurde tropfenweise zu einer gekühlten und gerührten Lösung des Aldehyds aus einer vorhergehenden Stufe (2,30 g) in THF so hinzugegeben, daß die Temperatur nicht über –30°C stieg. Nach Abschluß der Zugabe (35 Minuten) wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt, über Nacht gerührt und dann in einem Eisbad gekühlt, währenddessen sorgfältig Wasser zugesetzt wurde. Dann wurde verdünnte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und eingedampft, so daß ein gelbes Öl entstand, das durch Flashchromatografie (Elutionsmittel Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 2:1) gereinigt wurde, wobei Methyl-2-(3-(alphahydroxy)benzyl)phenoxy/phenylacetat als ein blaßgelbes Öl (1,69 g) gewonnen wurde.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,57 (3H, s), 3,68 (2H, s), 5,79 (1H, s), 6,79–6,90 (2H, m), 7,05–7,13 (3H, m), 7,18–7,40 (9H, m) ppm.

Die Hydroxyester aus der vorhergehenden Herstellung (0,91 g) wurde in Methylenchlorid (25 ml) bei Raumtemperatur mit zwei Spatelportionen Infusorienerde gerührt. Pyridiniumchlorochromat (0,65 g) wurde dann zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden gerührt. Das Gemisch wurde filtriert, und das Filtrat wurde eingedampft und durch HPLC (Elutionsmittel Hexan:Ethylacetat im Verhältnis 3:1) gereinigt, wobei Methyl-2-(3-benzoylphenoxy)phenylacetat als ein blaßgelber Gummi (0,56 g) gewonnen wurde.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s), 6,93 (1H, d), 7,10–7,63 (10H, m), 7,81 (2H, d) ppm.

IR-Maxima (Film): 1740, 1660 cm⁻¹.

Diese Substanz wurde unter Verwendung von Natriumhydrid und Methylformiat und dann Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat in den zwei in Beispiel 7 für eine ähnliche Umwandlung beschriebenen Schritten in die Titelverbindung umgewandelt.

IR-Maxima (Film): 1710, 1660, 1335 cm⁻¹.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,75 (3H, s), 6,98 (1H, d), 7,12–7,20 (2H, m), 7,26–7,52 (8H, m), 7,47 (1H, s), 7,55–7,63 (1H, m), 7,80 (2H, dd) ppm.

Beispiel 30

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-(2-/3-benzylphenoxy/phenyl)propenoat (Verbindung Nr. 9 von Tabelle I).

Trifluoressigsäure (3,28 g) wurde bei 5°C unter Rühren tropfenweise zu Methyl-2-(3- α -hydroxybenzyl)phenoxy/phenylacetat (1,68 g, hergestellt wie in Beispiel 29 beschrieben) hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde langsam tropfenweise Triethylsilan (2,24 g) hinzugegeben. Die entstehende klare Lösung wurde dann über Nacht gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die Etherfraktion wurde mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet, eingeeengt und durch HPLC (Elutionsmittel Hexan:Ether im Verhältnis 4:1) gereinigt, so daß Methyl-2-(3-benzylphenoxy)phenylacetat (1,03 g) als ein farbloses Öl entstand.

IR-Maximum (Film): 1742 cm⁻¹.

Diese Substanz wurde unter Verwendung von Natriumhydrid und Methylformiat und dann Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat in den zwei in Beispiel 7 für eine ähnliche Umwandlung beschriebenen Schritten in die Titelverbindung umgewandelt.

IR-Maxima (Film): 1708, 1635 cm⁻¹.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,56 (3H, s), 3,72 (3H, s), 3,93 (2H, s), 6,75–6,93 (4H, m), 7,08–7,31 (10H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 31

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-3-methoxy-2-/2-(3-/N-phenylsulfonamido/phenoxy)phenyl/propenoat (Verbindung Nr. 78 von Tabelle I).

Ein Gemisch aus 2-Bromphenylelessigsäure (21,5 g) 3-Nitrophenol (29,2 g), Kaliumcarbonat (27,6 g) und Kupfer(II)-chlorid (0,5 g) wurde 6 Stunden lang unter Rühren bei 130°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Wasser (500 ml) gegossen, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ethylacetat (3 ml \times 200 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet, filtriert und eingeeengt, so daß ein dunkles Öl entstand. Das Öl wurde in Methanol (400 ml), das konzentrierte Schwefelsäure (4 ml) enthielt, gelöst, und die entstehende Lösung wurde 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, und der Rückstand wurde in Ethylacetat (300 ml) gelöst. Diese Lösung wurde nacheinander mit Natriumhydroxid (2 \times 100 ml 1 M wäßrige Lösung) und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet, filtriert und eingeeengt, so daß ein dunkles Öl entstand. Kolben-Kolben-Destillation dieses Öls (220°C Ofentemperatur, 0,2 mmHg) ergab Methyl-2-(3-nitrophenoxy)phenylacetat (16,74 g, 58% Ausbeute aus 2-Bromphenylelessigsäure) als ein klares helles Öl.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,70 (2H, s), 6,9–8,0 (8H, m) ppm.

IR-Maximum (Film): 1739 cm⁻¹.

Ein Gemisch aus Methyl-2-(3-nitrophenoxy)phenylacetat (15 g), Methanol (100 ml), Eisessig (100 ml) und Eisenpulver (15,0 g) wurde unter Rühren allmählich bis zum Rückfluß erhitzt. Nach 30 Minuten wurde das Gemisch gekühlt, und das überschüssige Eisenpulver wurde abfiltriert. Dieses Filtrat wurde in Wasser (700 ml) gegossen und mit Ether (2 \times 200 ml) extrahiert. Die Etherextrakte wurden durch Rühren mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, dann getrocknet, filtriert und eingeeengt, so daß Methyl-2-(3-aminophenoxy)phenylacetat (13,0 g, 97% Ausbeute) als ein blaßgelbes Öl entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,63 (3H, s), 3,68 (2H, s), 3,9 (1H, br s), 6,2–7,3 (8H, m) ppm.

IR-Maxima (Film): 3400, 3373, 1733 cm⁻¹.

Ein Gemisch aus Methyl-2-(3-aminophenoxy)phenylacetat (11,54 g) und Methylformiat (27,7 ml) in DMF (25 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (3,25 g) in DMF (50 ml) hinzugegeben, die in Eis auf unter 10°C (Aufschäumen) gekühlt wurde. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser gegossen, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert. Diese Extrakte wurden mit Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt, so daß ein viskoses gelbes Öl entstand, Kaliumcarbonat (12,4 g) und Dimethylsulfat (4,25 ml) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung dieses gelben Öls in DMF (50 ml) hinzugegeben, und das entstehende Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt, so daß (E)-Methyl-2-/2-(3-formamidophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (13,67 g, 93% Ausbeute) als ein klarer grüner Gummi entstand.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,78 (3H, s), 7,47 (1H, s) ppm.

IR-Maxima (Film): 3309, 1702, 1606 cm⁻¹.

Phosphorylchlorid (7,8 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-formamidophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (13,67 g) in Methanol (100 ml) hinzugegeben, wobei die Temperatur während der Zugabe mit Hilfe eines Kühlbades unter 50°C gehalten wurde. Nach 20minütigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch in Wasser (500 ml) gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet und eingeeengt, so daß ein gelbes Öl entstand, das unter Verwendung von Ether als Elutionsmittel chromatographiert wurde, wobei (E)-Methyl-2-/2-(3-aminophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (8,57 g, 68% Ausbeute) als ein gelber Feststoff gewonnen wurde, Smp. 83–85°C.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,6 (2H, br s), 3,62 (3H, s), 3,77 (3H, s), 6,2–6,4 (3H, m), 6,9–7,3 (5H, m), 7,48 (1H, s) ppm.

IR-Maxima (Film): 3450, 3370, 1703, 1632 cm⁻¹.

Eine Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-aminophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,4 g) in Eisessig (2 ml) wurde bei –10°C mit 5,8 M Chlorwasserstoffsäure (1 ml) behandelt. Die gerührte Lösung wurde dann noch bei –10°C mit Natriumnitrit (0,1 g in 2 ml Wasser) behandelt. Nach 30 Minuten wurde die entstehende Lösung (die das Diazoniumsalz enthielt) zu einem gerührten Gemisch von mit Schwefeldioxid gesättigtem Eisessig (0,5 ml) mit einem Gehalt von 0,1 g Kupfer(II)-chlorid (Aufschäumen)

hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit gesättigter wäßriger Lösung von Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, getrocknet und eingeeengt, so daß (E)-Methyl-2-/2-(3-chlorsulfonylphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,14 g) als ein gelbes Öl entstand.

¹R-Maxima (Film): 1710, 1636 cm⁻¹.

Eine Lösung von Methyl-2-/2-(3-chlorsulfonylphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,14 g) in Pyridin (0,5 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit Anilin (0,05 ml) behandelt. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. 2 M Chlorwasserstoffsäure wurde zu dem entstehenden Gemisch hinzugegeben, bis es leicht sauer war, und es wurde mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Salzlösung gewaschen, getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung von Ether als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,145 g) als ein klares Öl entstand.

IR-Maxima (Film): 3240, 1693, 1635, 1600 cm⁻¹.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,55 (3H, s), 3,69 (3H, s), 6,53 (1H, br s), 6,8 (1H, m), 7,0–7,4 (12H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 32

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-/3-brombenzoylamino/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 421 von Tabelle I).

3-Brombenzoylchlorid (0,37 g) wurde zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-aminophenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (0,5 g, hergestellt wie in Beispiel 31 beschrieben) in Dichlormethan (20 ml) mit Triethylamine (0,17 g) hinzugegeben. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Dichlormethan (2 × 50 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden getrocknet, eingeeengt und unter Verwendung von Ether als Elutionsmittel chromatographiert, so daß die Titelverbindung (0,61 g) als ein blaßgelber Schaum entstand.

IR-Maxima (Nujol): 1710, 1680, 1640, 1605 cm⁻¹.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,62 (3H, s), 3,78 (3H, s), 6,73–8,0 (13H, m), 7,47 (1H, s) ppm.

Beispiel 33

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-pyridin-2-yloxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 1 von Tabelle II).

Kaliumcarbonat (0,92 g), Kupfer(I)-chlorid (katalytisch), Kupferbronze (katalytisch) und 2-Fluorpyridin (1,94 g) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (2,0 g, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben) in DMF (15 ml) hinzugegeben. Das entstehende Gemisch wurde 3 Stunden bei 130°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Ether (× 2) extrahiert. Die zusammengekommenen Extrakte wurden nacheinander mit wäßrigem Natriumhydroxid, Wasser und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt. Chromatographie unter Verwendung von Ether-Hexan-Gemischen als Elutionsmittel ergab die Titelverbindung (1,68 g, 67,4 Ausbeute) als ein orangegelbes gummiartiges Öl.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,72–7,32 (10H, m), 7,48 (1H, s), 7,67 (1H, m), 8,19 (1H, m) ppm.

Beispiel 34

Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von (E)-Methyl-2-/2-(3-/6-chlorpyridazin-3-yloxy/phenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (Verbindung Nr. 130 von Tabelle II).

Kaliumcarbonat (0,93 g), Kupfer(I)-chlorid (katalytisch) und 3,6-Dichlorpyridazin (1,0 g) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von (E)-Methyl-2-/2-(3-hydroxyphenoxy)phenyl/-3-methoxypropenoat (2,01 g, hergestellt wie in Beispiel 1) in DMF (30 ml) hinzugegeben. Das entstehende Gemisch wurde 1 3/4 Stunden bei 95°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Ether (× 2) extrahiert. Die zusammengekommenen Extrakte wurden nacheinander mit wäßrigem Natriumhydroxid, Wasser und Salzlösung gewaschen, dann getrocknet und eingeeengt. Chromatographie unter Verwendung von Ether-Hexan-Gemischen ergab die Titelverbindung (1,71 g, 62% Ausbeute) als einen gelben Gummi.

¹H NMR (270 MHz) Delta: 3,60 (3H, s), 3,73 (3H, s), 6,73–7,36 (9H, m), 7,46 (1H, m), 7,50 (1H, s) ppm.

Im folgenden werden Beispiele für Zusammensetzungen angeführt, die für Landwirtschaft und Gartenbau geeignet sind und aus den erfindungsgemäßen Verbindungen formuliert werden können. Diese Zusammensetzungen bilden einen weiteren Aspekt der Erfindung. Bei den Prozentangaben handelt es sich um Ma.-%.

Beispiel 35

Ein emulgierbares Konzentrat wird durch Mischen und Rühren der Ingredienzien, bis alle gelöst sind, hergestellt.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	10%
Benzylalcohol	30%
Calciumdodecylbenzensulfonat	5%
Nonylphenoethoxyolat (13 mol Ethylenoxid)	10%
Alkylbenzene	45%

Beispiel 36

Der Wirkstoff wird in Methylendichlorid gelöst, und die entstehende Flüssigkeit wird auf die Attapulgitonkörnchen gesprüht. Dann läßt man das Lösungsmittel verdampfen, so daß eine granuliert Zusammensetzung entsteht.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	5%
Attapulgitonkörnchen	95%

Beispiel 37

Eine zur Verwendung als Saatbeize geeignete Zusammensetzung wird durch Mahlen und Mischen der drei Ingredienzien hergestellt.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	50%
Mineralöl	2%
China Clay	48%

Beispiel 38

Ein Stäubemittel wird durch Mahlen und Mischen des Wirkstoffs mit Talcum hergestellt.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	5%
Talcum	95%

Beispiel 39

Ein Suspensionskonzentrat wird durch Kugelmühlenaufbereitung der Ingredienzien hergestellt, damit eine wäßrige Suspension des gemahlenen Gemisches mit Wasser entsteht.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	40%
Natriumlignosulfonat	10%
Bentonitton	1%
Wasser	49%

Diese Formulierung kann durch Verdünnen mit Wasser als Spritzmittel verwendet werden oder direkt auf den Samen aufgebracht werden.

Beispiel 40

Eine Spritzpulverformulierung wird durch Zusammenmischen und Mahlen der Ingredienzien, bis sie alle gründlich durchgemischt sind, hergestellt.

Verbindung Nr. 212 von Tabelle I	25%
Natriumlaurylsulfat	2%
Natriumlignosulfonat	5%
Sillia	25%
China Clay	43%

Beispiel 41

Die Verbindungen wurden gegen eine Reihe Blattpilzkrankungen von Pflanzen getestet. Folgende Verfahren wurden angewendet.

Die Pflanzen wurden in Minitöpfen von 4 cm Durchmesser in John Innes Potting Compost (Nr. 1 oder 2) gezüchtet. Die Testverbindungen wurden entweder durch Perlmühlenaufbereitung mit wäßrigem Dispersol T oder als Lösung in Aceton oder Aceton/Ethanol formuliert, wobei unmittelbar vor der Verwendung eine Verdünnung auf die erforderliche Konzentration erfolgte. Gegen die Blattkrankheiten wurden die Formulierungen (100 ppm Wirkstoff, ausgenommen dort, wo es anders angegeben ist) auf das Blattwerk gespritzt und auf die Wurzeln der Pflanzen im Boden aufgebracht. Die Spritzmittel wurden bis zur maximalen Retention aufgebracht und die Wurzelbeizen bis zu einer Endkonzentration, die etwa 40 ppm Wirkstoff/Trockenerde entspricht. Um eine Endkonzentration von 0,05% zu erreichen, wurde Tween 20 zugesetzt, wenn die Spritzmittel bei Getreide eingesetzt wurden.

Bei den meisten Tests wurde die Verbindung einen oder zwei Tage, bevor die Pflanze mit der Krankheit beimpft wurde, auf die Erde (Wurzeln) und auf das Blattwerk (durch Spritzen) aufgebracht. Eine Ausnahme bildete der Test an *Erysiphe graminis*, bei dem die Pflanzen 24 Stunden vor der Behandlung beimpft wurden. Blattkrankheitserreger wurden durch Spritzen als Sporensuspensionen auf die Blätter der Testpflanzen aufgebracht. Nach der Inokulation wurden die Pflanzen in eine solche Umgebung gestellt, die ein Fortschreiten der Infektion ermöglichte, und dann inkubiert, bis die Krankheit so weit fortgeschritten war, daß sie festgestellt werden konnte. Der Zeitraum zwischen Inokulation und Feststellung der Erkrankung variierte je nach Krankheit und Umgebung zwischen vier und vierzehn Tagen.

Der Grad der Krankheitsbekämpfung wurde mit den folgenden Abstufungen aufgezeichnet:

4 = keine Erkrankung

3 = Spuren bis 5% Erkrankung an unbehandelten Pflanzen

2 = 6 bis 25% Erkrankung an unbehandelten Pflanzen

1 = 26 bis 59% Erkrankung an unbehandelten Pflanzen

0 = 60 bis 100% Erkrankung an unbehandelten Pflanzen

Die Resultate sind in Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

Verbin- dung Nr.	Ta- belle Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS (Gerste)	VENTURIA INAEQUALIS (Apfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPARA VITICOLA (Weinstock)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Tomate)
1	I	4	4	4	4	4	4	3
2	I	4	2	4	4	4	4	0
3	I	3	0	4	2	4	4	0
4	I	4	4	4	3	4	4	3
5	I	4	4	4	3	4	4	2
6	II	4	4	4	4	4	4	4
7	I	3	4	4	3	4	4	0
12	I	4	3	4	4	4	4	4
18	I	4	3	4	4	—	4	0
21	I	4	4	0	0	4	4	4
22	II	4	4	4	3	4	4	4
22	IV	4	0	4	4	4	4	3
23	I	4	3	4	4	4	4	4
24	I	4	4	4	3	4	4	2
25	I	4	3	4	3	4	4	3
27	I	4	0	4	4	3	4	3
29	I	4	3	4	4	4	4	3
38	I	4	3	3	4	4	4	4
38	II	4	4	4	4	2	4	3
47	II	0	4	4	3	4	4	3
49	I	4	2	4	3	4	4	3
50	I	3	0	3	2	0	4	2
51	I	4	4	3	4	4	4	4
52	II	4	4	4	4	4a	—	0
53	II	4	3	4	4	4	4	4
62	I	4	3	4	4	4	3	4
67	I	3	4	4	3	3	4	3
81	II	4	4	0	3	1	4	3
83	II	3	4	4	4	2	4	3
84	I	3	0	4	0	0	4	0
84	II	4	4	4	3	4	4	1
85	II	4	4	4	4	4	4	4
86	I	1	0	4	1	4	4	0
86	II	0	0	0	0	0	2	0
87	II	3	4	4	4	2	4	3
87	IV	3a	0a	4a	3a	4a	4a	0a
89	II	4	4	4	3	4	4	3
90	II	4	4	4	4	4	4	3
93	II	4	3	4	3	2	4	0
94	II	4	3	4	4	4	4	4
95	II	1	0	4	0	1	4	0
96	I	4	4	4	2	4	4	2
96	II	4	0	3	1	0	4	3
98	II	4	4	4	4	4	4	4
99	II	3	4	4	3	1	4	0
100	II	4	4	4	4	4	4	3
105	II	3	4	4	4	4	4	3
111	I	3	0	4	3	2	4	0
115	I	4	3	4	4	4	4	3
119	I	4	4	4	4	4	4	4
120	I	4	3	4	3	4	4	4
122	I	4	4	4	3	4	4	4
124	I	4	4	4	4	4	4a	4
125	I	4	4	4	3	4	4	4
126	I	4	3	4	3	4	4	3
127	I	4	3	4	4	4	4	2
128	I	4	4	4	3	4	4	4
129	I	4	2	4	4	4	4	4
130	I	4	3	4	—	4	4	4
131	I	4a	4a	4a	4a	—	4a	4a
131	III	0a	0a	4c	4a	4a	0c	0c
132	I	4	4	4	4	4	4	3
133	I	4	2	4	4	4	4	2
134	I	4	4	4	4	4	4	4
135	I	4	4	4	4	4	4	3

Tabelle VI (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	Ta- belle Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS (Gerste)	VENTURIA INAFQUALIS (Apfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPARA VITICOLA (Weinstock)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Tomate)
138	I	4	4	4	3	4	4	4
141	I	4	4	4	3	4	4	0
143	I	4	4	4	3	4	3	3
144	I	4	4	4	3	4	4	0
145	I	4	3	4	3	4	4	1
150	I	3	3	4	4	3a	—	0
157	I	3	3	4	3	4	0	0
171	I	4	4	4	4	3a	—	0
175	I	4	4	4	4	3	4	0
177	I	4	4	4	3	—	4	0
179	I	1	1	0	0	2	4	0
204	I	4	4	4	4	4a	—	0
205	I	4	4	4	4	3a	—	1
206	I	4	4	4	4	4	4	3
208	I	4	4	4	—	3	4	3
212	I	4	4	4	4	4	4	0
214	I	4	4	4	—	4	4	4
216	I	4	3	4	—	4	4	4
217	I	4	4	4	3	3a	—	0
218	I	4	3	3	—	4	4	4
220	I	4	3	4	2	4	4	0
230	I	4	2	4	4	4	4	0
247	I	4	4	4	0	3	4	3
248	I	4	3	4	—	4	4	2
282	I	4	2	4	0	4	4	2
283	I	4	3	4	4	3	4	0
284	I	4	4	4	4	3	4	0
285	I	4	4	4	4	3	4	2
288	I	4	3	4	4	4	4	0
290	I	4	1	4	3	4	4	0
291	I	4	0	0	3	—	4	1
294	I	3	4	4	4	4	4	1
295	I	4	0	4	1	4	4	0
296	I	4	0	4	4	—	4	0
332	I	0a	0a	—	2a	—	4a	2a
333	I	4	1	2	3	—	4	0
360	I	4	4	4	4	4	4	1
365	I	4	3	4	3	—	4	3
366	I	0a	4a	3a	0a	—	4a	0a
367	I	3a	1a	0a	1a	4a	3a	3a
368	I	1	0	0	0	—	0	0
369	I	4	0	3	2	—	4	0
370	I	4	2	4	4	—	4	4
371	I	4	4	4	3	4	4	3
372	I	4	4	4	3	4	4	2
373	I	3	4	4	3	4	4	3
374	I	3	4	4	4	3	4	3
375	I	4	4	4	3	1	4	2
376	I	4	3	0	4	1	4	3
377	I	4	4	0	4	3	4	3
378	I	3	4	0	4	4	4	4
380	I	3	4	0	4	4	4	3
381	I	3	4	0	4	4	4	4
382	I	4	4	4	3	4	4	2
383	I	4	3	4	4	4	4	0
384	I	4	4	4	4	4	0	0
385	I	4	1	—	4	4	4	0
386	I	4	4	4	3	4	4	2
387	I	4	1	0	4	4	4	3
388	I	3a	4a	4a	4a	4a	3a	0a
389	I	4	3	4	3	4	4	4
390	I	4	4	4	2	4	4	2
391	I	4	3	4	4	4	4	2
392	I	4	2	4	4	4	4	0
393	I	4	4	4	4	4	4	0

Tabelle VI (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	Ta- belle Nr.	PUCCINIA RECONDITA (Weizen)	ERYSIPHE GRAMINIS (Gerste)	VENTURIA INAEQUALIS (Apfel)	PYRICULARIA ORYZAE (Reis)	CERCOSPORA ARACHIDICOLA (Erdnuß)	PLASMOPARA VITICOLA (Weinstock)	PHYTOPHTHORA INFESTANS (Tomate)
394	I	4	3	4	4	4	4	0
395	I	3a	1a	4b	4a	4a	4b	3b
396	I	4	3	4	3	4	4	3
397	I	4	4	4	4	4	4	0
398	I	3	0	3	2	2	4	2
399	I	4a	3a	4a	4a	4a	4a	2a
400	I	2	0	4	4	2	4	0
401	I	4a	3a	4a	4a	4a	—	0a
402	I	4	2	2	3	4	4	3
403	I	4	4	4	3	3	3	0
404	I	4	3	3	0	4	3	0
405	I	4	4	4	4	4a	—	0
406	I	3	0	4	0	0	4	0
407	I	4	4	4	0	—	4	0
408	I	3	0	4	1	4	4	0
409	I	4	0	3	0	4	4	0
410	I	4	2	4	3	4	4	1
410	III	4	2	3	3	—	4	1
411	I	4	3	4	4	4	4	3
411	III	4	2	3	0	0	3	0
412	I	4	3	4	4	4	4	2
413	I	4	2	4	4	4	4	0
414	I	4	1	4	3	4	4	0
423	I	4	4	4	4	4	4	3
424	I	4	3	4	4	4	3	4

a = 25 ppm Blattspritzmittel

b = 15 ppm Blattspritzmittel

c = 10 ppm Blattspritzmittel

— = Test mißlungen/fehlt