



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 666 691 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 D 498/04
C 07 D 513/04
A 01 N 43/90

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

// (C 07 D 513/04, 277:08, 285:08)
(A 01 N 43/90, 43:82)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 3409/85

⑦③ Inhaber:
Nippon Soda Co., Ltd, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

㉒ Anmeldungsdatum: 08.08.1985

③⑩ Priorität(en): 08.08.1984 JP 59-164855
10.01.1985 JP 60-1446

⑦② Erfinder:
Hagiwara, Kenji, Odawara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Ishikawa, Hisao, Odawara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Hosaka, Hideo, Naka-gun/Kanagawa-ken (JP)
Inaba, Hideo, Kamo-gun/Shizuoka-ken (JP)

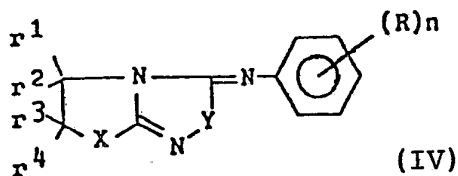
㉔ Patent erteilt: 15.08.1988

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1988

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Thia(Oxa)-diazolderivate.

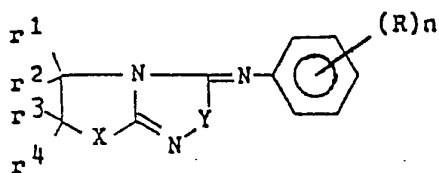
⑤⑦ Thia(Oxa)-diazolderivate weisen die folgende Formel auf



worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind. Herbizide Mittel enthalten als Wirkstoffkomponente eine Verbindung der Formel IV. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV werden beschrieben.

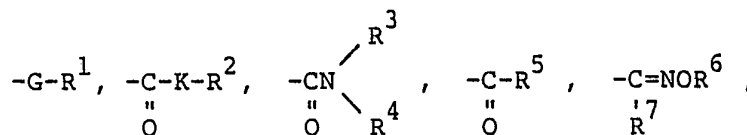
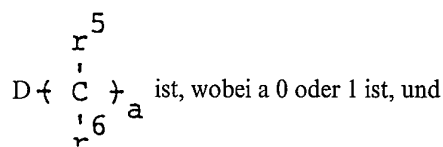
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel

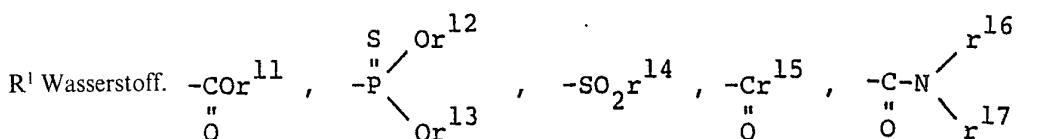


worin

X -D-E- bedeutet und

Di-C₁-C₈-Kohlenwasserstoffsulfamoyl und -L ausgewählt sind; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und worin



ein Sauerstoff oder Stickstoff enthaltender heterocyclischer Rest oder -T ist; und

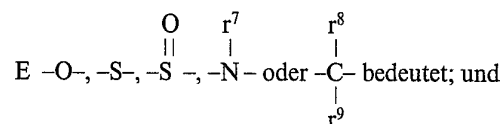
K Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

R² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C₁-C₈-Alkylidenamino oder -U ist; undjeder Rest R³ und R⁴ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest bedeutet; undR⁵ einen gegebenenfalls durch einen Kohlenwasserstoffoxyrest substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; undR⁶ Wasserstoff oder ein gegebenenfalls durch C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonyl substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; undR⁷ Wasserstoff oder ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; und-L einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, Hydroxy, CyanoKohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasser-stoffcarbonyloxyrest oder $-\overset{\overset{O}{||}}{P} \begin{array}{l} Or^{19} \\ Or^{20} \end{array}$ substituiert sein

kann; und

worin jeder Rest r¹¹, r¹² und r¹³ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; undr¹⁴ einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; undr¹⁵ ein C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halo-

2



5 jeder Rest r¹, r², r³, r⁴, r⁵, r⁶, r⁷, r⁸ und r⁹ Wasserstoff, Hydroxy oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthiooxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann, und die Reste r¹, r², r³, r⁴, r⁵, r⁶, r⁷, r⁸ und r⁹ einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkylidenketten durch Aneinanderreihung bilden können; und

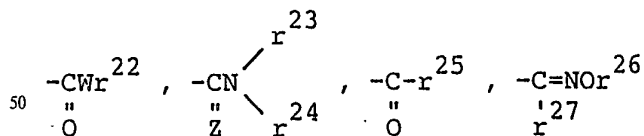
15 $-\overset{\overset{O}{||}}{Y}-O-, -S- \text{ oder } -\overset{\overset{O}{||}}{S}-$ bedeutet; und
R gleiche oder verschiedene Substituenten darstellt, die aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano,

30 $G-O-, -S- \text{ oder } -N-$ darstellt, worin r¹⁰ Wasserstoff oder ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; und

40 gen oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

jeder Rest r¹⁶ und r¹⁷ Wasserstoff oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

45 -T ein C₁-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, Nitro, Cyano, -Q-r²¹, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest,



einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein kann; und

55 -U einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Cyano, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthiooxyrest, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest oder $-(O(CH_2)_g)_h-Or^{28}$ substituiert sein kann; und

60 r¹⁸ Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, oder einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und jeder Rest r¹⁹ und r²⁰ ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; worin

65 $Q-O-$ oder $-S(O)_k-$, worin k=0, 1 oder 2 ist, bedeutet; und

r²¹ Wasserstoff oder ein C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, Halogen, Nitro

oder Methylendioxy substituiert sein kann, oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbamoylest bedeutet; und

W Sauerstoff oder Schwefel darstellt; und

r²² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C₁-C₈-Alkylidenamino oder ein C₁-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffthioest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonyl-C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthioest, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

jeder Rest r²³ und r²⁴ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbamoylest oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r²⁵ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet; und

r²⁶ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet, der durch Halogen substituiert sein kann; und

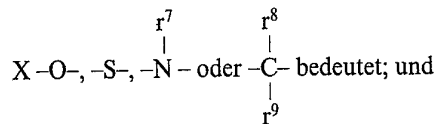
r²⁷ Amino oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

g eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

h eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und

r²⁸ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; oder ein Salz dieser Verbindung mit einer organischen oder anorganischen Säure.

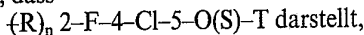
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass



Y-S- ist,

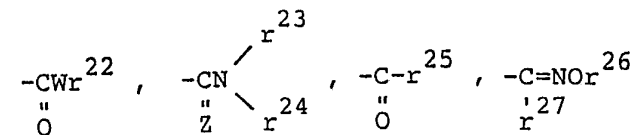
jeder der Substituenten r⁷, r⁸ und r⁹ Wasserstoff, Hydroxy oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxy, C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthio oder C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxy substituiert sein kann, und r⁷, r⁸ und r⁹ einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkylidenketten durch Aneinanderreihung bilden können.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass



worin

T ein C₁-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, Nitro, Cyano, -Q-r²¹, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest,



oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein kann;

worin

Q-O- oder -S(O)_k, ist, wobei k 0, 1 oder 2 bedeutet;

und

r²¹ Wasserstoff oder ein C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxy, C₁-C₈-Kohlen-

wasserstoffoxycarbonyl, Halogen, Nitro oder Methylendioxy substituiert sein kann, oder C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbamoylest ist; und

W Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

r²² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C₁-C₈-Alkylidenamino oder ein C₁-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffoxy, C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffthio, C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonyl, C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonyl-C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthio, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann, Tri-C₁-C₈-alkylsilyl oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel ist; und

jeder Rest r²³ und r²⁴ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbamoylest oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r²⁵ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet; und

r²⁶ Wasserstoff, ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest ist, der durch Halogen substituiert sein kann; und

r²⁷ Amino oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

4. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass (R)_n2-F-4-Cl-5-COKU bedeutet, worin

K Sauerstoff oder Schwefel ist,

U einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch Cyano, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthioest, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest oder durch (O(CH₂)_g)_h Or²⁸ substituiert sein kann; und

g eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und

h eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und

r²⁸ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

5. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel IV gemäss Anspruch 1 enthält.

6. Herbizides Mittel, nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 2 enthält.

7. Herbizides Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 3 enthält.

8. Herbizides Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 4 enthält.

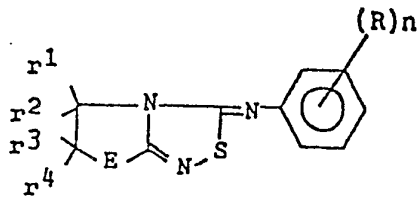
9. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut, dadurch gekennzeichnet, dass man an dem vor Unkraut zu schützenden Ort eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel IV gemäss Anspruch 1 anwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9 zur Bekämpfung von Unkraut, dadurch gekennzeichnet, dass man an dem vor Unkraut zu schützenden Ort eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 2 anwendet.

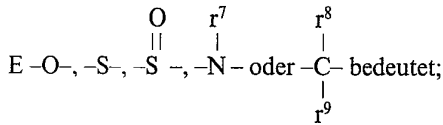
11. Verfahren nach Anspruch 9 zur Bekämpfung von Unkraut, dadurch gekennzeichnet, dass man an dem vor Unkraut zu schützenden Ort eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 3 anwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 9 zur Bekämpfung von Unkraut, dadurch gekennzeichnet, dass man an dem vor Unkraut zu schützenden Ort eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 4 anwendet.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

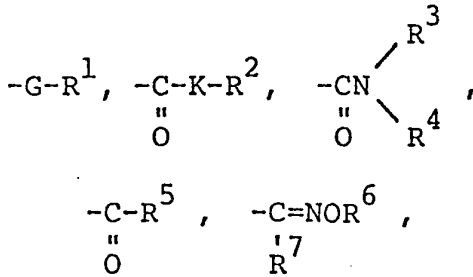


worin



jeder Rest $r^1, r^2, r^3, r^4, r^7, r^8$ und r^9 Wasserstoff, Hydroxy oder einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarboxyloxyrest oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyloxyrest substituiert sein kann, und die Reste $r^1, r^2, r^3, r^4, r^7, r^8$ und r^9 einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkylidenketten durch Aneinanderreihung bilden können; und

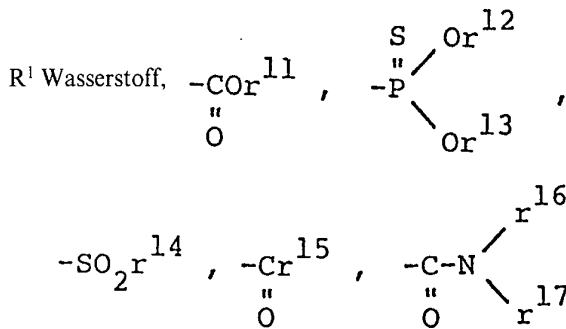
R gleiche oder verschiedene Substituenten darstellt, die aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano,



Di- C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffsulfamoyl und -L ausgewählt sind; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und worin

G $-O-$, $-S-$ oder $-N-\overset{\overset{r^{10}}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-$ darstellt, worin r^{10} Wasserstoff oder ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und



ein Sauerstoff oder Stickstoff enthaltender heterocyclischer Rest oder -T ist; und

K Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und
 R^2 Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C_1-C_8 -Alkylidenamino oder -U ist; und
 jeder Rest R^3 und R^4 Wasserstoff, einen C_1-C_8 -Kohlen-

wasserstoffrest oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest bedeutet; und

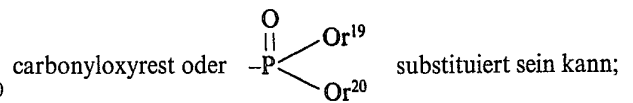
R^5 einen gegebenenfalls durch einen Kohlenwasserstoffoxyrest substituierten C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

R^6 Wasserstoff oder ein gegebenenfalls durch C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyl substituiertes C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und

R^7 Wasserstoff oder ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und

-L einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, Hydroxy, Cyano, $-C-\overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-Or^{18}$, einen C_1-C_8 -

Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoff-



und worin

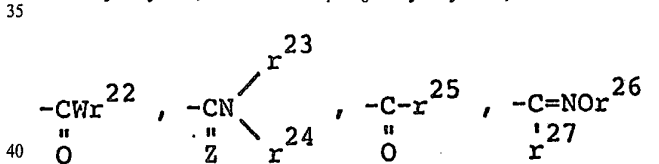
jeder Rest r^{11}, r^{12} und r^{13} einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

r^{14} einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

r^{15} ein C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyloxyrest substituiert sein kann; und

jeder Rest r^{16} und r^{17} Wasserstoff oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

-T ein C_1-C_{16} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, Nitro, Cyano, $-Q-r^{21}$, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarboxyloxyrest, einen Tri- C_1-C_8 -alkylsilylrest,



oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein kann; und

-U einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Cyano, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyloxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen Tri- C_1-C_8 -alkylsilylrest oder $\{O(CH_2)_6\}_h$, Or^{28} substituiert sein kann; und

r^{18} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, oder einen C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und jeder Rest r^{19} und r^{20} ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; worin

Q $-O-$ oder $-S(O)_k$, worin $k=0, 1$ oder 2 ist, bedeutet; und

r^{21} Wasserstoff oder ein C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyloxyrest, Halogen, Nitro oder Methylendioxy substituiert sein kann, oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarbamoyloxyrest bedeutet; und

W Sauerstoff oder Schwefel darstellt; und

r^{22} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C_1-C_8 -Alkylidenamino oder ein C_1-C_{16} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffoxycarbonyloxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyl- C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest, der durch einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest substituiert sein

kann, einen Tri-C₁-C₈-alkylsilylrest oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und jeder Rest r²³ und r²⁴ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r²⁵ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet; und

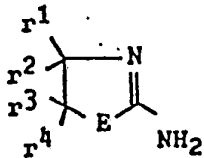
r²⁶ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet, der durch Halogen substituiert sein kann; und

r²⁷ Amino oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

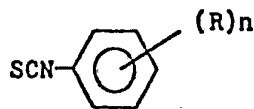
g eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

h eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und

r²⁸ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

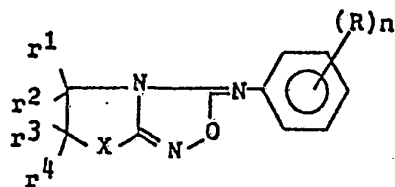


mit einer Verbindung der Formel



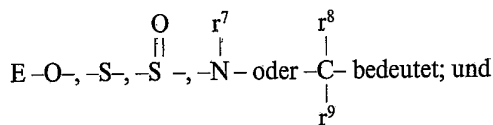
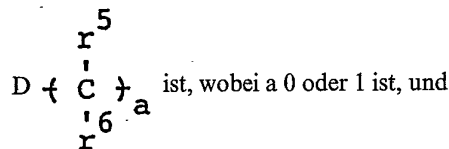
zur Bildung eines Thiadiazolringes in Gegenwart eines Oxydationsmittels umsetzt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



worin

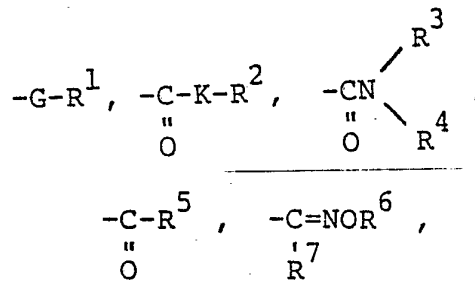
X -D-E- bedeutet und



jeder Rest r¹, r², r³, r⁴, r⁵, r⁶, r⁷, r⁸ und r⁹ Wasserstoff, Hydroxy oder einen C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffthioest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann, und die Reste r¹,

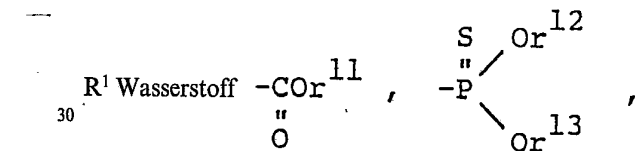
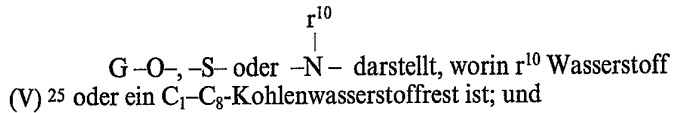
r², r³, r⁴, r⁵, r⁶, r⁷, r⁸ und r⁹ einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkylidenketten durch Aneinanderreihung bilden können; und

R gleiche oder verschiedene Substituenten darstellt, die aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano,

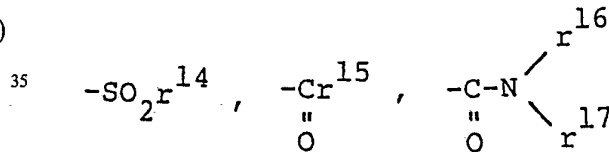


Di-C₁-C₈-Kohlenwasserstoffsulfamoyl und -L ausgewählt sind; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und worin



(VI)



ein Sauerstoff oder Stickstoff enthaltender heterocyclischer Rest oder -T ist; und

K Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und R² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C₁-C₈-Alkylidenamino oder -U ist; und

jeder Rest R³ und R⁴ Wasserstoff, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest bedeutet; und

R⁵ einen gegebenenfalls durch einen Kohlenwasserstoffoxyrest substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

R⁶ Wasserstoff oder ein gegebenenfalls durch C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonyl substituierten C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; und

R⁷ Wasserstoff oder ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist; und

-L einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, Hydroxy, Cyano, -C-Or¹⁸, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoff-

carbonyloxyrest oder -P $\begin{array}{l} / O \\ | Or^{19} \\ \backslash Or^{20} \end{array}$ substituiert sein kann;

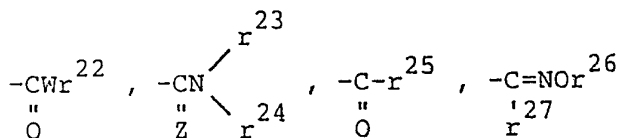
und worin

jeder Rest r¹¹, r¹² und r¹³ einen C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

r^{14} einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und
 r^{15} und C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

jeder Rest r^{16} und r^{17} Wasserstoff oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

-T ein C_1 - C_{16} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, Nitro, Cyano, $-Q-r^{21}$, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoff-carbonyloxyrest, einen Tri- C_1 - C_8 -alkylsilylrest,



oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein kann; und

-U einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Cyano, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen Tri- C_1 - C_8 -alkylsilylrest oder $\{O(CH_2)_g\}_h$ Or²⁸ substituiert sein kann; und

r^{18} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, oder einen C_1 - C_{10} Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und jeder Rest r^{19} und r^{20} ein C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; worin

Q -O- oder $-S(O)_k$, worin $k=0, 1$ oder 2 ist, bedeutet; und

r^{21} Wasserstoff oder ein C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, Halogen, Nitro oder Methylendioxy substituiert sein kann, oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet; und

W Sauerstoff oder Schwefel darstellt; und

r^{22} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C_1 - C_8 -Alkyldenamino oder ein C_1 - C_{16} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyl- C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest, der durch einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann, einen Tri- C_1 - C_8 -alkylsilylrest oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

jeder Rest r^{23} und r^{24} Wasserstoff, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest oder einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r^{25} einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet; und

r^{26} Wasserstoff, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet, der durch Halogen substituiert sein kann; und

r^{27} Amino oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

g eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

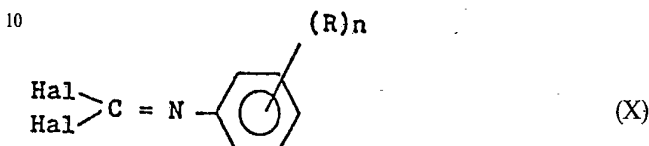
h eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und

r^{28} einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

6

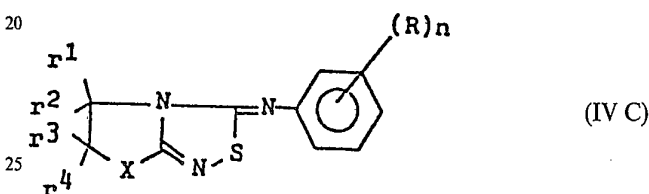


mit einer Verbindung der Formel



umsetzt.

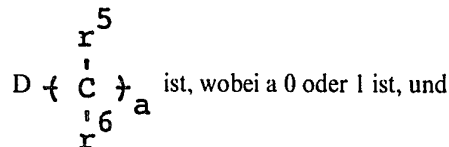
15. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



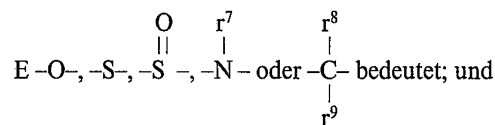
worin

X -D-E- bedeutet und

30



35

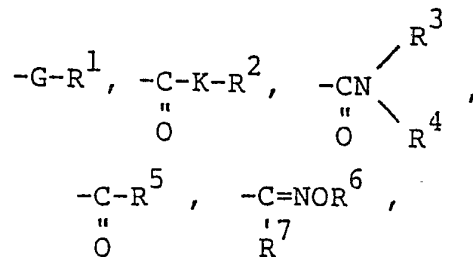


40

jeder Rest $r^1, r^2, r^3, r^4, r^5, r^6, r^7, r^8$ und r^9 Wasserstoff, Hydroxy oder einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann, und die Reste $r^1, r^2, r^3, r^4, r^5, r^6, r^7, r^8$ und r^9 einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkyldenketten durch Aneinanderreihung bilden können; und

50

R gleiche oder verschiedene Substituenten darstellt, die aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano,

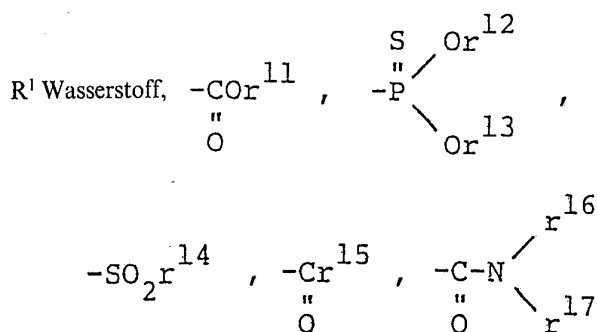


60

65 Di- C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffsulfamoyl und -L ausgewählt sind; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und
 worin

$G-O-$, $-S-$ oder $-N-$ darstellt, worin r^{10} Wasserstoff oder ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und



ein Sauerstoff oder Stickstoff enthaltender heterocyclischer Rest oder $-T$ ist; und

K Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

R^2 Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C_1-C_8 -Alkyldenamino oder $-U$ ist; und

jeder Rest R^3 und R^4 Wasserstoff, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest bedeutet; und

R^5 einen gegebenenfalls durch einen Kohlenwasserstoffoxyrest substituierten C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

R^6 Wasserstoff oder ein gegebenenfalls durch C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonyl substituierten C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und

R^7 Wasserstoff oder ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; und

$-L$ einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, Hydroxy, Cyano, $-\text{C}-\text{O}r^{18}$, einen C_1-C_8 -

Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoff-

carbonyloxyrest oder $-\text{P}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}r^{19} \\ / \\ \text{O}r^{20} \end{array}$ substituiert sein kann; und

worin

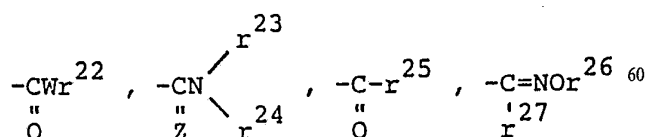
jeder Rest r^{11} , r^{12} und r^{13} einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

r^{14} einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

r^{15} ein C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

jeder Rest r^{16} und r^{17} Wasserstoff oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

$-T$ ein C_1-C_{16} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, Nitro, Cyano, $-Q-r^{21}$, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest, einen Tri- C_1-C_8 -alkylsilylrest,



oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest substituiert sein kann; und

$-U$ einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Cyano, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -

Kohlenwasserstoffthioest, einen Tri- C_1-C_8 -alkylsilylrest oder $\{O(CH_2)_g\}_h$ O_r^{28} substituiert sein kann; und r^{18} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, oder einen C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, und

jeder Rest r^{19} und r^{20} ein C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist; worin

$Q-O-$ oder $-S(O)_k$, worin $k=0, 1$ oder 2 ist, bedeutet; und

r^{21} Wasserstoff oder ein C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, Halogen, Nitro oder Methylendioxy substituiert sein kann, oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet; und

W Sauerstoff oder Schwefel darstellt; und

r^{22} Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, C_1-C_8 -Alkyldenamino oder ein C_1-C_6 -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch Halogen, einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C_1-C_8 -Kohlen-

wasserstoffoxycarbonyl- C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Rest, der durch einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann, einen Tri- C_1-C_8 -alkylsilylrest oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

jeder Rest r^{23} und r^{24} Wasserstoff, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest oder einen C_1-C_{12} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r^{25} einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Rest bedeutet; und

r^{26} Wasserstoff, einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet, der durch Halogen substituiert sein kann; und

r^{27} Amino oder einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

g eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

h eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist; und

r^{28} einen C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

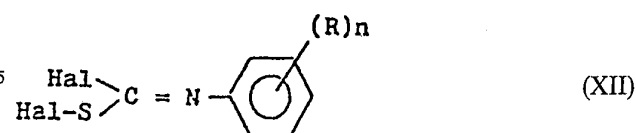
(XI)

(XII)

(XII)



mit einer Verbindung der Formel



umsetzt.

BESCHREIBUNG

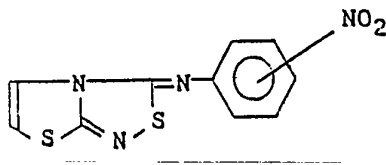
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Thia(Oxa)-diazolderivate, auf ein herbizides Mittel, welches als Wirkstoffkomponente ein erfindungsgemässes Thia(Oxa)-diazolderivat enthält, sowie auf ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut unter Verwendung eines erfindungsgemässen Thia(Oxa)-diazolderivates. Ebenfalls bezieht sich die vorlie-

gende Erfindung auf Verfahren zur Herstellung der neuen Thia(Oxa)-diazolderivate.

In vielen Fällen wurden beim Acker- und Gartenbau bisher die verschiedensten Arten und Mengen von Herbiziden verwendet, um Unkraut zu bekämpfen, damit die Arbeit der Entfernung des Unkrautes in den Feldern wegfällt, aber in einigen Fällen kann jedoch die Phytotoxizität der Herbizide die Ernten beschädigen oder es können Herbizide, die in den Feldern zurückbleiben, eine Umweltverschmutzung verursachen.

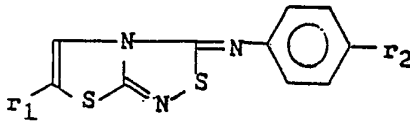
Daher erwartete man, chemische Verbindungen zu entwickeln, die eine ausgezeichnete Wirksamkeit besitzen und Säugetieren gegenüber von grösserer Sicherheit sind.

3H-Thiazolo-(2,3-c)-1,2,4-thiadiazol der folgenden Formel



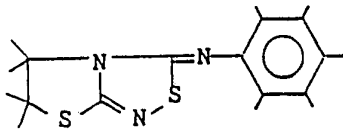
wurden in J.Org.Chem. 1975 40 (18) 2600-2604 beschrieben. Diese Verbindung ist den erfindungsgemässen Verbindungen ähnlich, da sie am Thiazolring eine Doppelbindung aufweist, sonst ist sie aber von den erfindungsgemässen Verbindungen verschieden.

Ebenfalls wurden Verbindungen der nachfolgenden Formel



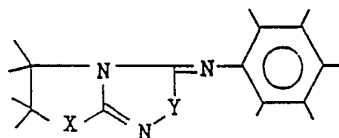
worin r_1 Wasserstoff, CH_3S - oder CH_3SO - ist und r_2 Wasserstoff oder Chlor bedeutet, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zusammen mit ihrer medizinischen fungiziden Aktivität in J.Pharm.Sci. 1979; 68 (2) 182-185 beschrieben.

Es wurden viele Thia-diazolderivate untersucht, um eine Verbindung mit herbizider Aktivität zu finden. Als Resultat fand man eine Gruppe von Verbindungen, die die folgende Teilstrukturformel aufweisen:



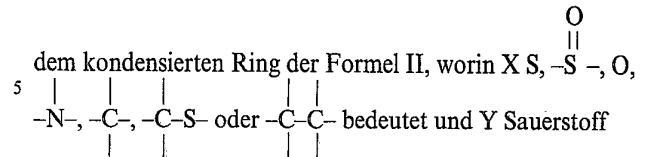
und es wurde festgestellt, dass diese Verbindungen eine herbizide Aktivität besitzen und einigen Ernten gegenüber sich selektiv herbizid verhalten, obwohl die genannten bekannten Verbindungen, welche eine oder mehrere Doppelbindungen im Thiazolring von Thiazol-(2,3-c) 1,2,4-thiadiazolring haben, keine herbizide Aktivität besitzen.

Es wurden weiterhin Versuche über die Beziehung der Struktur des kondensierten Ringes der Verbindungen der folgenden Teilstrukturformel



und ihrer herbiziden Aktivität durchgeführt.

Als Resultat fand man, dass fast alle Verbindungen mit

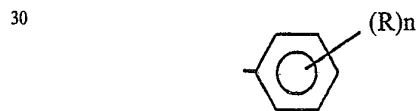


oder Schwefel ist, eine ausgezeichnete herbizide Aktivität zeigten.

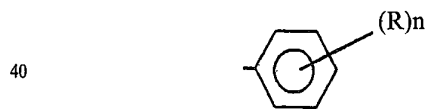
An dem genannten kondensierten Ring können die Substituenten Hydroxy, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest, der durch Halogen, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoff-Thioest substituiert sein kann, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest oder einen C_1 - C_8 -Alkylidenrest bedeuten, wobei man unter Kohlenwasserstoffrest einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest, einen Alkenyl- oder Alkylrest versteht; die genannten Reste können aber auch Aryl, Aralkyl oder Alkylaryl, die bevorzugt sind, bedeuten. In bezug auf diese Substituenten erscheint es, dass Reste, die zu gross sind, dazu neigen, die herbizide Aktivität herabzusetzen.

Es wurden weiterhin ausführliche Untersuchungen über die Beziehung zwischen den Substituenten an dem Phenylring (rechter Teil der Formel II) und der herbiziden Aktivität und Selektivität durchgeführt.

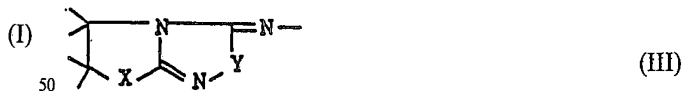
Dieser genannte Substituent weist die folgende Formel auf



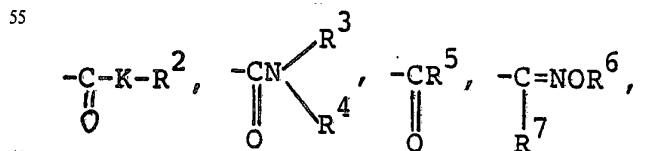
35 Als Resultat der Untersuchungen wurde gefunden, dass der substituierte Phenylrest der Formel



welcher anschliessend ausführlich beschrieben wird, eine herbizide Aktivität und Selektivität aufweist, indem er mit dem Rest des kondensierten Ringes der Formel III

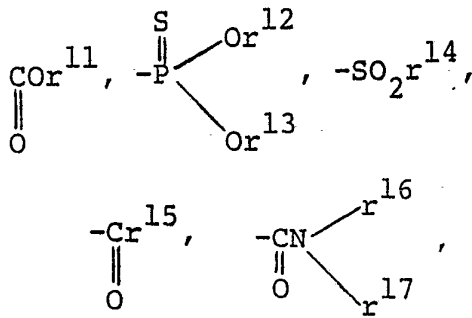


verbunden ist, worin R gleiche oder verschiedene Substituenten der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, $-\text{G}-\text{R}^1$,



(II) Di- C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffsulfamoyl und $-\text{L}$ darstellt; und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

65 worin G $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}-$ bedeutet, worin r^{10} Wasserstoff oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und R^1 Wasserstoff,



einen heterocyclischen Rest, welcher Sauerstoff oder Stickstoff enthält, oder -T darstellt; und

K Sauerstoff oder Schwefel ist; und

R² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht einen C₁₋₈-Alkylidenaminorest oder -U bedeutet; und

jeder Rest R³ und R⁴ Wasserstoff, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxyrest darstellen; und

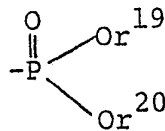
R⁵ einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch einen Kohlenwasserstoffoxyrest substituiert sein kann, bedeutet; und

R⁶ Wasserstoff oder ein C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

R⁷ Wasserstoff oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; und

-L einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch Halogen, Hydroxy, Cyano, -COR¹⁸, C₁₋₈-Kohlenwasser-

stoffoxy, C₁₋₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxy oder durch



substituiert sein kann; und

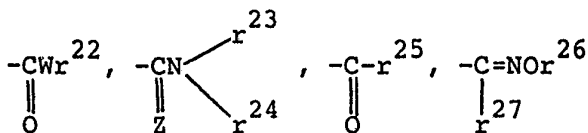
worin jeder Rest r¹¹, r¹² und r¹³ einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

r¹⁴ ein C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffrest ist; und

r¹⁵ einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch Halogen oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

jeder Rest r¹⁶ und r¹⁷ Wasserstoff oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

-T einen C₁₋₁₆-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch Halogen, Nitro, Cyano, -Q-r²¹, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest, einen tri-C₁₋₈-alkylsilylrest,



oder einen heterocyclischen Rest, der Stickstoff enthält, substituiert sein kann; und

-U einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Cyano, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffthiorest, einen Tri-C₁₋₈-alkylsilylrest oder durch {O(CH₂)_g}_h Or²⁸ substituiert sein kann; und

r¹⁸ Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht oder einen C₁₋₁₀-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

jeder Rest r¹⁹ und r²⁰ einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt; worin Q Sauerstoff oder -S(O)_k, bedeutet, worin k=0,1 oder 2 ist; und

r²¹ Wasserstoff oder einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, Halogen, Nitro oder Methylendioxy substituiert sein kann oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest bedeutet; und

W Sauerstoff oder Schwefel bedeutet; und

r²² Wasserstoff, ein Metall, das einer Valenz entspricht, einen C₁₋₈-Alkylidenaminorest oder einen C₁₋₁₆-Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest, einen C₁₋₈-

Kohlenwasserstoffoxycarbonyl-C₁₋₈-Kohlenwasserstoffthiorest, einen heterocyclischen Rest, der Sauerstoff enthält, welcher durch einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann, einen Tri-C₁₋₈-alkylsilylrest oder Cyano substituiert sein kann; und

Z Sauerstoff oder Schwefel ist; und

jeder Rest r²³ und r²⁴ Wasserstoff, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest oder einen C₁₋₁₂-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxyrest oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann; und

r²⁵ einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt oder einen heterocyclischen Rest, der Stickstoff enthält; und

r²⁶ Wasserstoff, einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest oder ein C₁₋₈-Kohlenwasserstoffcarbonylrest darstellt, der durch

Halogen substituiert sein kann; und

r²⁷ Amino oder einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest bedeutet; und

g eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist; und

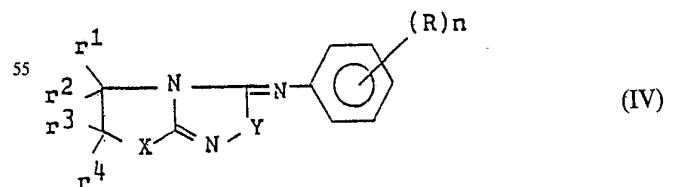
h eine ganze Zahl von 2 bis 10 darstellt; und

r²⁸ einen C₁₋₈-Kohlenwasserstoffrest darstellt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch als Salze mit einer organischen oder anorganischen Säure vorliegen.

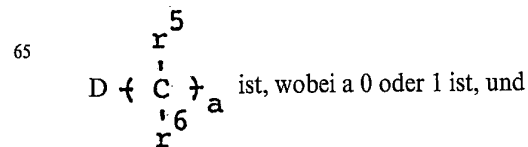
Im Verlaufe der genannten Untersuchungen wurde festgestellt, dass der in 4-Stellung durch Halogen substituierte Phenylrest den Verbindungen eine hohe herbizide Aktivität verleiht und dass der genannte, durch Halogen substituierte Phenylrest, der -O(oder S)-T oder -COK-U (T, K und H haben die weiter oben angegebene Bedeutung) in 3- oder 5-Stellung aufweist, eine höhere herbizide Aktivität ergibt, und dass weiter ein 2-F-4-Cl-5-O(oder S)-T oder 2-F-4-Cl-5-COK-U Phenylrest den höchsten Grad der herbiziden Aktivität hervorruft, indem man ihn mit dem genannten kondensierten Ring der Formel III verbindet.

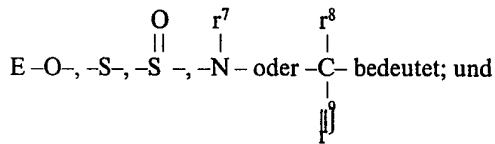
Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich also auf Verbindungen der Formel



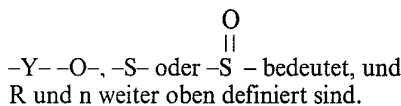
worin

X -D-E- bedeutet und



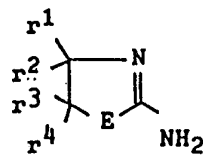


jeder Rest $r^1, r^2, r^3, r^4, r^5, r^6, r^7, r^8$ und r^9 Wasserstoff, Hydroxy oder einen C_1 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der durch Halogen, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxyrest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffthioest, einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffcarbonyloxyrest oder einen C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffoxycarbonylrest substituiert sein kann, und die Reste $r^1, r^2, r^3, r^4, r^5, r^6, r^7, r^8$ und r^9 einen oder mehrere Ringe oder eine oder mehrere Alkylidenketten durch Aneinanderreihung bilden können; und

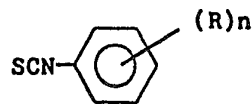


In der vorliegenden Beschreibung sowie auch in den Ansprüchen bedeutet «Kohlenwasserstoff» oder «Kohlenwasserstoffrest» einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest, Alkenyl- oder Alkynylrest; oder auch Aryl, Aralkyl oder Alkylaryl. Ein «heterocyclischer Rest, der Stickstoff enthält», stellt einen heterocyclischen Rest dar, der Stickstoff aufweist und in welchem Sauerstoff und/oder Schwefelatome vorhanden sein können, und «heterocyclischer Rest, welcher Sauerstoff enthält» bedeutet, dass der heterocyclische Rest, der Sauerstoff enthält, auch eines oder mehrere Stickstoffatome enthalten kann.

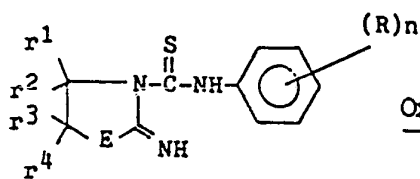
Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein herbizides Mittel, das ein inertes Trägermaterial und eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindungen der Formel V enthält.



(V)

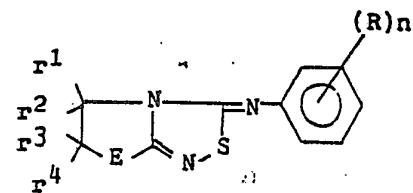


(VI)



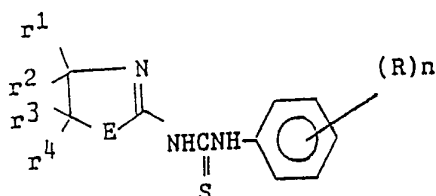
(VII)

Oxidationsmittel



(IV A)

Eine Verbindung der Formel V wird mit einer Verbindung der Formel VI vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. Ether, Methylendichlorid, Chloroform, Ethylacetat, gewöhnlich 0,5 bis 10 Stunden lang und bevorzugt bei einer Temperatur von -50°C bis $+50^\circ\text{C}$, umgesetzt. Die erhaltene Verbindung der Formel VII lagert sich verhältnismässig leicht in das Thioharnstoffderivat der folgenden Formel



(VIII)

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung haben gegenüber Ernten, wie z.B. Mais, Weizen, Sojabohnen, Erdnüsse, Alfalfa usw. keine oder nur wenig Phytotoxizität, während sie gegenüber einer grossen Anzahl von Unkräutern, wie z.B. gemeines Chenopodium album, Lachnanthes tinctoria, Chenopodium, flacher Cavex usw., eine überlegene herbizide Aktivität aufweisen, unabhängig von ihrem Wachstumsstadium. Diese Verbindungen zeigen insbesondere bei der Nachauflaufbehandlung eine höhere herbizide Aktivität.

Die Gruppe von Verbindungen, die die Formel IV besitzen, worin $X-CH_2-$ bedeutet und Y S ist und $(R)_n$ 2-F-4-Cl-5-substituiert durch Alkoxy-carbonylalkoxy, Alkoxy-carbonylalkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonylalkylthio darstellt, zeigen die höchste herbizide Aktivität und Selektivität für Sojabohnen bei der Nachauflaufbehandlung.

Die Verbindungen weisen ebenfalls gegenüber Reispflanzen eine hohe Selektivität auf und sie weisen gegenüber Echinochloa crus-galli, Monochoria, kleinblumiges Cyperus alternifolius usw., unabhängig von ihrem Wachstumsstadium, eine hohe herbizide Aktivität auf. Insbesondere Verbindungen, die einen 2-F-4-Cl-5- C_{1-8} -Alkinyloxyphenylrest haben, besitzen eine höhere Selektivität und Aktivität.

Die Verbindungen können auch zur Bekämpfung von Unkräutern in Obstgärten, Wiesen, Seitenwegen von Strassen, leeren Plätzen usw. eingesetzt werden.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IV, wobei dieses Verfahren die Reaktionsstufe umfasst, die in den nachfolgenden Gleichungen dargestellt sind.

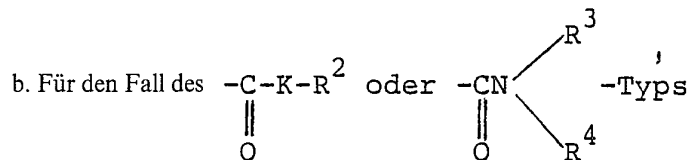
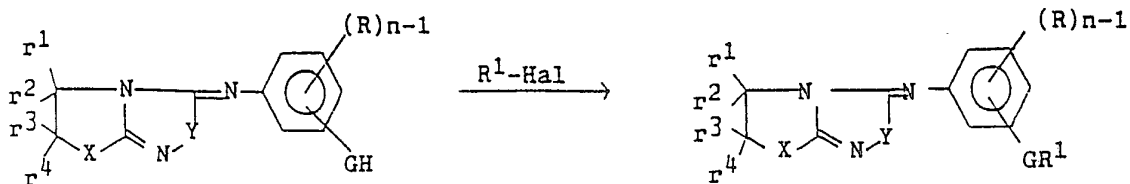
1. Für den Fall, dass Y Schwefel und X E bedeuten (5-Ring):

um, wenn sie in einem Lösungsmittel erhitzt wird.

Wegen der Unstabilität ist es erwünscht, die Verbindung in der folgenden Reaktion ohne Isolierung einzusetzen.

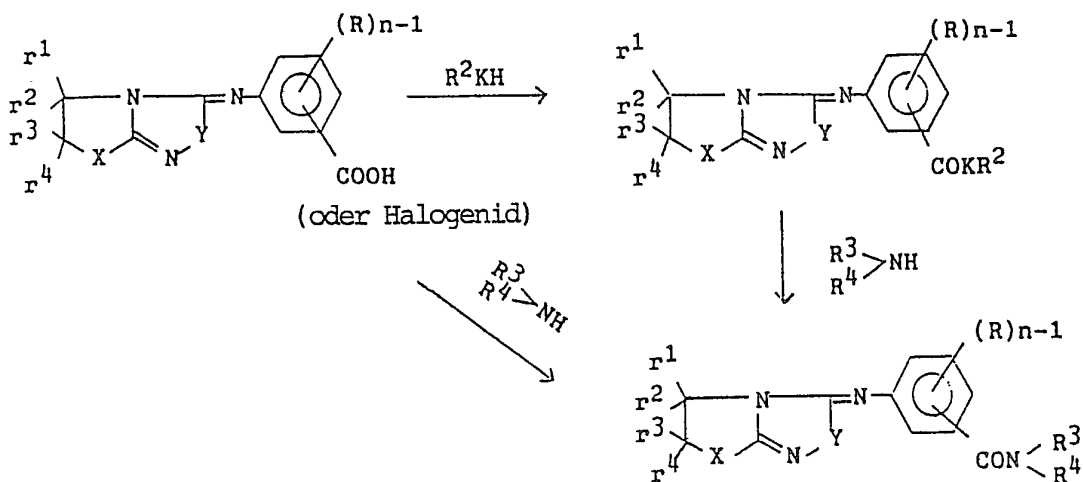
Die Ringbildung wird unter Verwendung eines Oxidationsmittels vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel, ausgeführt. Als organisches Lösungsmittel kann man im allgemeinen ein inertes Lösungsmittel, wie z.B. Methylendichlorid, Chloroform, N,N-dimethylformamid, Ethylacetat usw., verwenden.

Bei der Kondensationsreaktion der Ringbildung kann man mit Vorteil Säurebindemittel einsetzen, abhängig von der Art des Oxidationsmittels. Als Säurebindemittel kann man eine organische Base, wie z.B. Triethylamin, Pyridin oder Dimethylanilin, verwenden oder auch eine anorganische Base, wie z.B. kaustische Soda, Natriumcarbonat. Als Oxidationsmittel kann man Brom, Chlor, Natriumhypo-

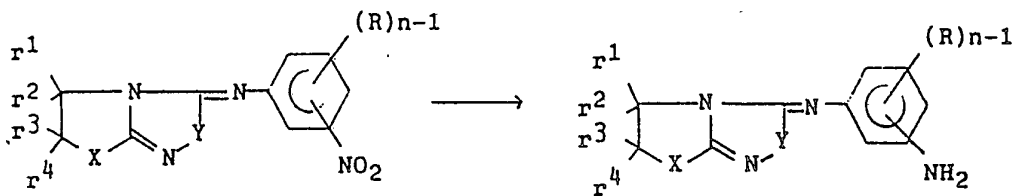


(R² ist nicht Wasserstoff):

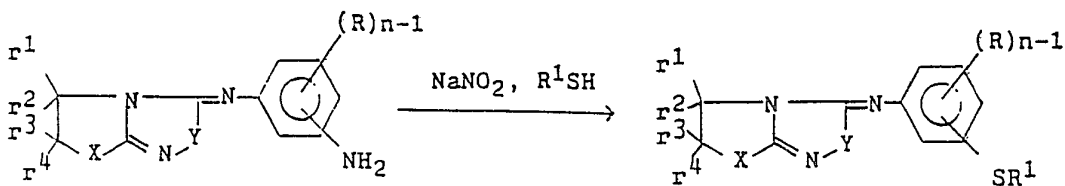
15



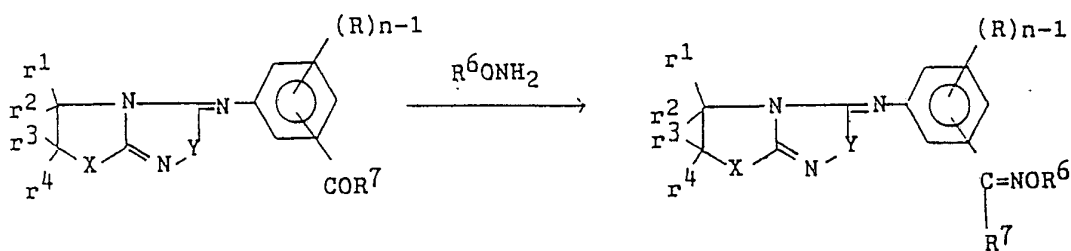
c. Für den Fall des -NH_2 -Typs (G: Stickstoff und r¹⁰ und R¹: Wasserstoff):



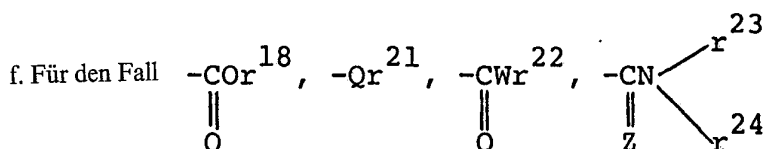
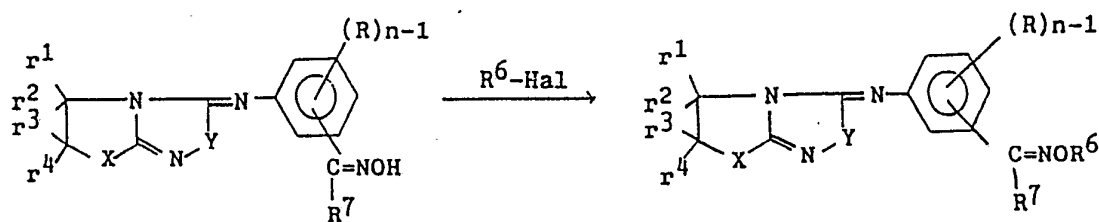
d. Für den Fall des -SR^1 -Typs (-G: S):



e. Für den Fall des -C(=O)-R^7 Typs:



e'. Für den Fall des $-C=NOR^6$ -Typs (R^6 ist nicht Wasserstoff):



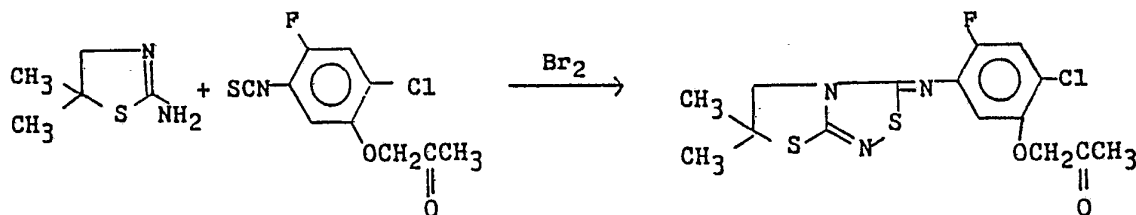
oder $-C=NOR^{26}$, I^{27} , ist die Verbindung durch eine ähnliche Reaktion, wie weiter oben beschrieben, erhältlich.

Die chemische Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde durch das NMR-Spektrum, Massenspektrum und das IR-Spektrum festgelegt.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher gezeigt.

Beispiel 1

3-(5-Acetyloxy-4-chlor-2-fluorphenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4) thiadiazol (Verbindung Nr. 232)



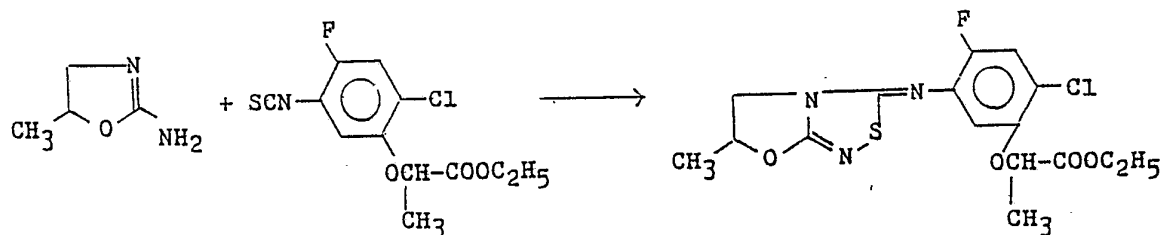
1,5 g 2-Amino-5,5-dimethyl-2-thiazolin wurden in 15 ml Methylendichlorid aufgelöst. Zu dieser Lösung gab man dann tropfenweise, unter Rühren bei einer Temperatur von 0 °C, eine Lösung von 3,0 g 2-Fluor-4-chlor-5-acetyloxyphenylisothiocyanat in 15 ml Methylendichlorid. Dann rührte man eine Stunde lang, zu der Reaktionslösung gab man 0,72 g Pyridin und während einer Eiskühlung gab man tropfenweise zu dieser Lösung eine Lösung von 1,7 g Brom in 10 ml Methylendichlorid. Die Reaktionslösung wurde weiter noch 30 Minuten lang gerührt und dann wurde die Lösung mit 30 ml Wasser, mit 30 ml einer 5%igen NaOH-Lösung und mit 30 ml Wasser, in der angegebenen Reihenfolge, ge-

waschen. Die Methylendichloridschicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Diese Schicht wurde filtriert und dann konzentriert. Man reinigte den Rest durch Kolonnenchromatographie an Silicagel und erhielt 2,5 g der

Titelverbindung.
(Schmelzpunkt 107–108 °C)

Beispiel 2

3-(4-Chlor-2-fluor-5-(1-ethoxycarbonyloxy) phenylimino)-5,6-dihydro-6-methyl-3H-oxazolo (2,3-C) (1,2,4)thiadiazol (Verbindung Nr. 359)

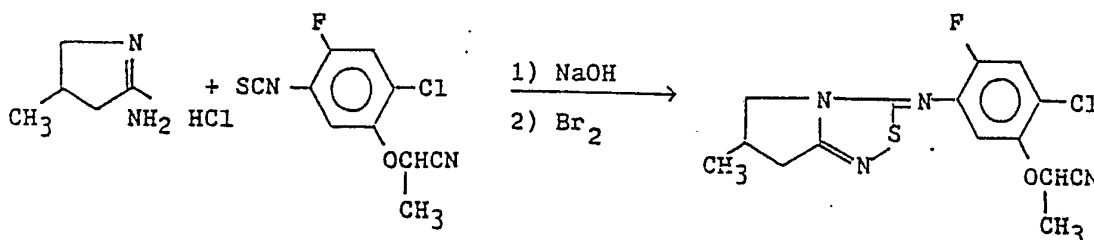


Man löste 9,60 g 4-Chlor-2-fluor-5-(1-ethoxycarbonyloxy)-phenylisothiocyanat in 100 ml Chloroform. Die Lösung wurde dann auf -10 °C abgekühlt und man gab 3,80 g 5-Methyl-2-amino-2-oxazolin zu dieser Lösung. Man rührte die Reaktionslösung 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 0 °C und dann gab man eine Lösung von 5,06 g Brom in

30 ml Chloroform tropfenweise bei einer Temperatur von -10 °C bis 0 °C zu dieser Lösung. Nachdem die tropfenweise Zugabe beendet war, wurde die Reaktionslösung mit 50 ml einer wässrigen Lösung von 1N-NaOH, dann mit 50 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert

worden war, entfernte man das Chloroform im Vakuum. Der erhaltene Rückstand wurde durch Kolonnenchromatographie gereinigt und man erhielt 10,04 g der Titelverbindung.

(n_D^{26} 1,5870)



3,25 g 2-Amino-4-methyl-1-pyrrolin-hydrochlorid wurden in 20 ml Chloroform suspendiert. Während einer Eiskühlung gab man zu der Suspension tropfenweise eine Lösung aus 1 g kaustische Soda in 6 ml Wasser. Nachdem man 10 Minuten lang gerührt hatte gab man zu der Reaktionsmischung unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 5,6 g 2-Fluor-4-chlor-5-(1-cyanoethoxy)-phenylisothiocyanat in 20 ml Chloroform. Nachdem man drei Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt hatte, gab man zu der Reaktionslösung tropfenweise eine Lösung aus 3,15 g Brom in 10 ml Chloroform unter Eiskühlung. Nachdem man eine Stunde lang bei Zimmertemperatur gerührt hatte, wurde die

Beispiel 3
3-(4-Chlor-5-(1-cyanoethoxy)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo(2,1-C)(1,2,4)thiadiazol (Verbindung Nr. 587)

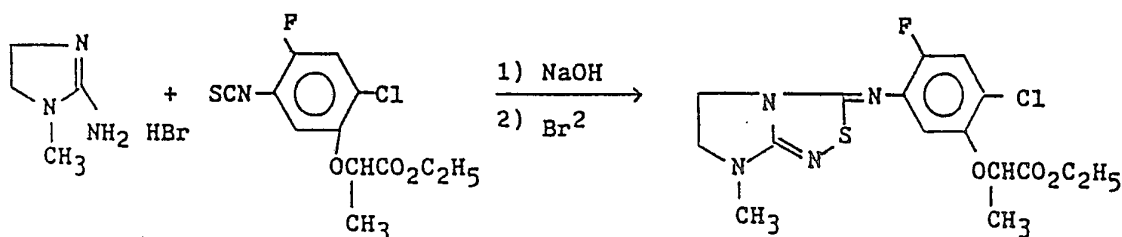
5

Lösung mit 30 ml Wasser gewaschen. Die Chloroformschicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und man reinigte den Rest durch Kolonnenchromatographie mit Silicagel und erhielt 5,0 g der Titelverbindung. (Schmelzpunkt 93–95 °C)

20

Beispiel 4
3-(4-Chlor-5-(1-ethoxycarbonylethoxy)-2-fluorphenylimino)-5,6-dihydro-7-methyl-3H-imidazo(2,1-C)(1,2,4)thiadiazol (Verbindung Nr. 675)

25



Man suspendierte 1,56 g 2-Amino-3-methyl-1-imidazolin-hydrobromid in 10 ml Chloroform. Zu dieser Suspension gab man tropfenweise, unter Eiskühlung, eine Lösung aus 0,37 g kaustische Soda in 2 ml Wasser. Nach der Abkühlung auf eine Temperatur von -15 °C gab man zu der Reaktionslösung tropfenweise eine Lösung aus 2,31 g 2-Fluor-4-Chlor-5-(1-ethoxycarbonylethoxy)-phenylisothiocyanat in 10 ml Chloroform. Nachdem man eine Stunde lang bei einer Temperatur von -15 °C gerührt hatte, gab man tropfenweise zu der Reaktionslösung eine Lösung aus 1,2 g Brom in 10 ml Chloroform. Nachdem eine weitere Stunde lang gerührt wurde, wurde die Reaktionslösung mit 30 ml Wasser gewa-

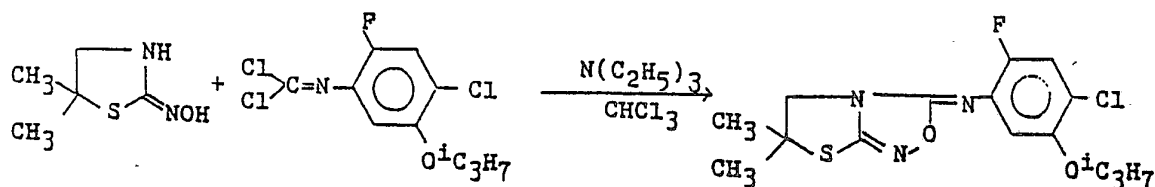
schen und man trocknete die Chloroformschicht über wasserfreiem Magnesiumsulfat, bevor sie konzentriert wurde. Der erhaltene Rückstand wurde durch Kolonnenchromatographie mit Silicagel gereinigt und man erhielt 1,48 g der Titelverbindung. (Schmelzpunkt 75–78 °C)

40

45

Beispiel 5
3-(4-Chlor-2-fluor-5-isopropoxyphenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo(2,3-C)(1,2,4)oxadiazol (Verbindung Nr. 129)

50



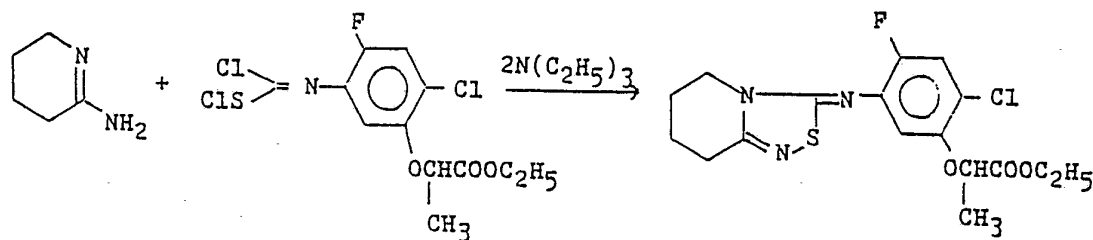
Zu einer Lösung von 5,5-Dimethyl-2-hydroxyiminothiazolidin (1,5 g) und Triethylamin (3 g) in 30 ml Chloroform gab man tropfenweise eine Lösung aus 2,8 g 4-Chlor-2-fluor-5-isopropoxyphenylisocyanid-dichlorid in 10 ml Chloroform bei einer Temperatur von 5–10 °C. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernte das Chloroform im Vakuum und der Rückstand wurde durch Kolon-

nchromatographie mit Silicagel gereinigt und man erhielt 0,8 g der Titelverbindung. (n_D^{20} 1,5760)

60

65

Beispiel 6
3-(4-Chlor-5-(1-ethoxycarbonyl-ethoxy)-2-fluorphenylimino)-5,6,7,8-tetrahydro-(1,2,4)-thiadiazol-(4,3-a)-pyridin (Verbindung Nr. 679)



Zu einer Lösung von 2,0 g 4-Chlor-5-(1-ethoxycarbonyl-ethoxy)-2-fluor-phenylisothiocyanat in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gab man tropfenweise bei einer Temperatur von 0 °C unter Rühren 0,9 g Chlor in 25 ml Tetrachlorkohlenstoff.

Nachdem bei Zimmertemperatur 16 Stunden lang gerührt wurde, konzentrierte man die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck.

Man löste den Rückstand in Chloroform auf und fügte 2-Amino-3,4,5,6-tetrahydropyridin (0,51 g) und 1,10 g Triethylamin hinzu und rührte zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 0 °C.

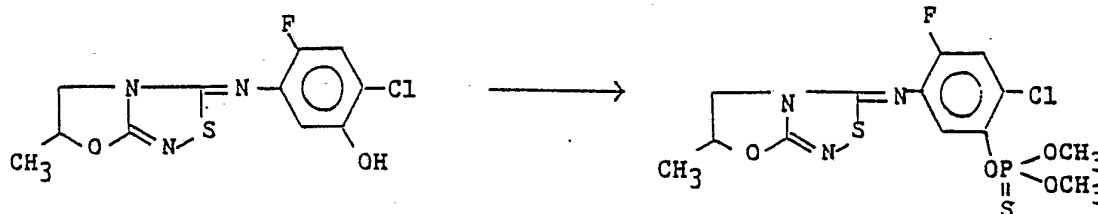
10

Man fügte Wasser hinzu und die Mischung wurde mit Chloroform extrahiert, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert.

Man reinigte den Rückstand durch Kolonnenchromatographie mit Silicagel (Hexan-ethylacetat 2:1) und erhielt 0,18 g der Titelverbindung. (Schmelzpunkt 79–80,5 °C)

Beispiel 7

3-(4-Chlor-2-fluor-5-(0,0-dimethylthio-phosphoryloxy)-phenylimino)-5,6-dihydro-6-methyl-3H-oxazolo(2,3-C)(1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 518)

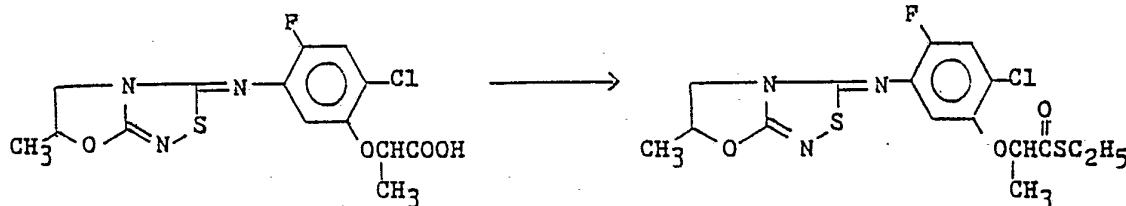


Man gab 0,6 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-hydroxyphenylimino)-5,6-dihydro-6-methyl-3H-oxazolo(2,3-C)(1,2,4)-thiadiazol und 0,27 g wasserfreies Kaliumcarbonat zu 40 ml Aceton. Bei Zimmertemperatur gab man tropfenweise zu dieser Lösung 0,32 g 0,0-Dimethylthiophosphorylchlorid. Die Lösung wurde am Rückfluss vier Stunden lang erhitzt und dann abgekühlt. Anschliessend filtrierte man die Feststoffe ab und konzentrierte das Filtrat unter reduziertem

Druck. Der Rückstand wurde durch Kolonnenchromatographie gereinigt und man erhielt 0,3 g der Titelverbindung. (Schmelzpunkt 77–80 °C)

Beispiel 8

3-(4-chlor-2-fluor-5-(1-ethylthiocarbonylethoxy)-phenylimino)-5,6-dihydro-6-methyl-3H-oxazolo(2,3-C)(1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 410)



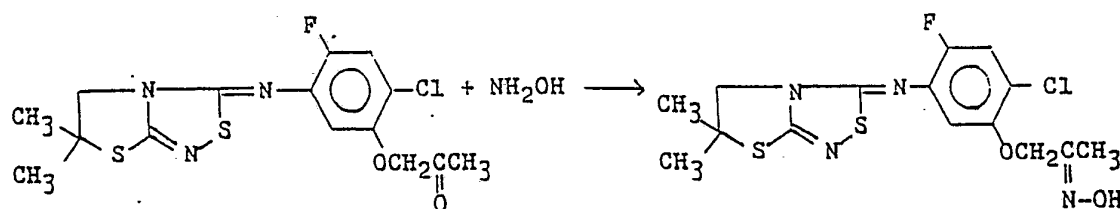
Man löste 1,00 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-(1-carboxyethoxy)-phenylimino)-5,6-dihydro-6-methyl-3H-oxazolo(2,3-C)(1,2,4)-thiadiazol in 30 ml Chloroform. Unter Rühren bei einer Temperatur von -10 °C gab man zu dieser Lösung 0,30 g Triethylamin und 0,3 g Methylchlorcarbonat. Nachdem fünf Minuten verstrichen waren, gab man zu der Lösung weiter 0,20 g Ethylmercaptan und man rührte drei Stunden lang bei einer Temperatur von 0 °C. Man goss die Reaktionslösung in 50 ml verdünnter Chlorwasseressigsäure, um die Chloroformschicht abzutrennen. Die Chloroformschicht wurde mit 30 ml 1N-NaOH und dann mit 30 ml Wasser gewaschen. Dann wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat

getrocknet. Anschliessend filtrierte man das Magnesiumsulfat ab und das Filtrat wurde konzentriert. Man reinigte den Rückstand durch Kolonnenchromatographie und die erwünschte Verbindung wurde als Öl in einer Menge von 0,5 g erhalten.

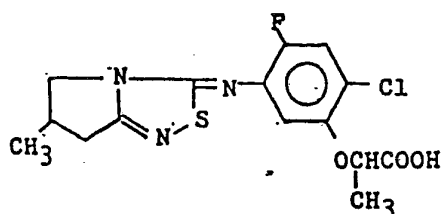
(n_D^{20} 1,6080)

Beispiel 9

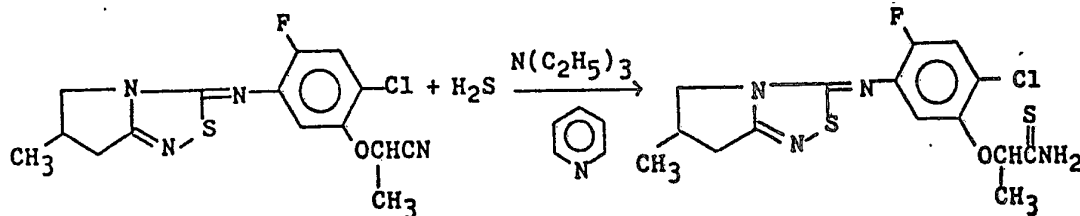
3-(4-Chlor-2-fluor-5-(2-hydroxyiminopropoxy)-phenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo(2,3-C)(1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 191)



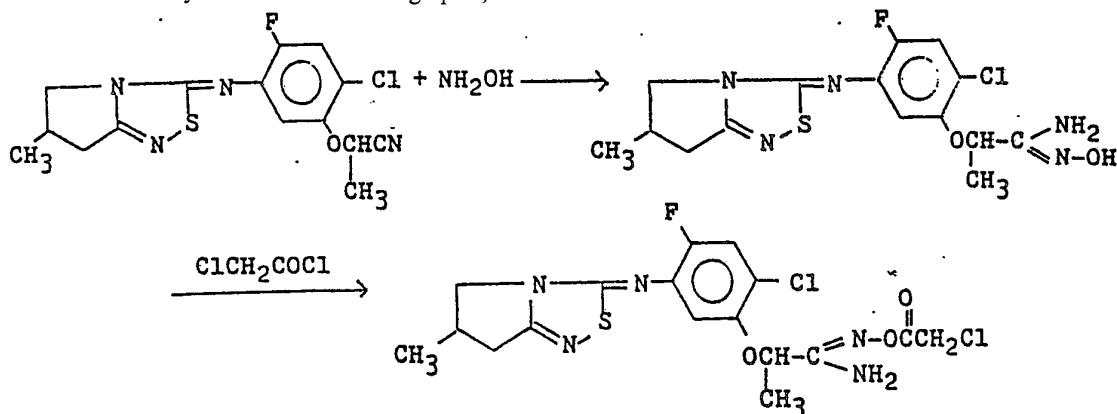
Man löste 0,9 g 3-(5-Acetyloxy-4-chlor-2-fluorphenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol und 0,25 g Hydroxyamin-hydrochlorid in 10 ml Ethanol. Die erhaltene Lösung wurde tropfenweise unter Rühren bei Zimmertemperatur zu einer Lösung aus 0,14 g kaustische Soda in 10 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei Zimmertemperatur goss man die Reaktionslösung in 60 ml Wasser und die Kristalle, die sich ausgeschieden hatten, wurden abfiltriert und dann mit Wasser



Man gab 1,00 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-(1-carboxyethoxy)phenylimino)-5,6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol zu 10 ml Benzol, zu welchem man dann unter Rühren bei Zimmertemperatur 0,83 g Thionylchlorid und einen Tropfen Pyridin hinzufügte. Durch 20-stündiges Erhitzen unter Rückfluss entsteht das entsprechende Säurechlorid. Die niedrigsiedende Komponente wurde unter reduziertem Druck abdestilliert. Zu dem Rückstand gab man abermals 10 ml Benzol und weiter bei Zimmertemperatur 0,73 g 1-Phenyl-2-propin-1-ol und 0,44 g Pyridin. Es wurde vier Stunden lang gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung in Wasser gegossen, um die Benzolschicht abzutrennen. Die Wasserschicht wurde mit 30 ml Ethylacetat extrahiert. Man vereinigte die organischen Schichten, es wurde



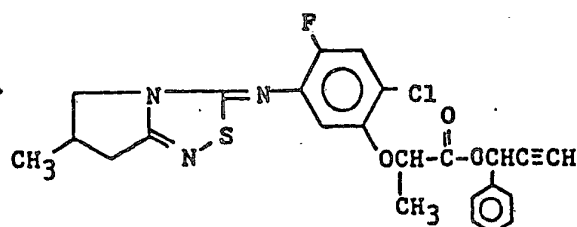
1 g 3-(4-Chlor-5-(1-cyanoethoxy)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol und 0,3 g Triethylamin wurden in 2 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung, während sie mit Eis gekühlt wurde, leitete man allmählich Schwefelwasserstoff ein. Die Reaktionsmischung wurde mit dem Verlauf der Zeit durch Dünnschichtchromatographie analysiert und man hörte mit der Reaktion auf, sobald der Fleck des rohen Materials verschwand. Zu der Reaktionsflüssigkeit gab man dann 10 ml Ethylacetat und es wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen. Die Ethylacetatschicht wurde gespült, über



gewaschen, wobei man 0,8 g der erwünschten Verbindung erhielt.

(Schmelzpunkt 152–156 °C)

- 5 *Beispiel 10*
3-(4-Chlor-5-fluor-5-(1-(1-phenyl-2-propynyloxycarbonyl)ethoxy-phenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 610)



- 20 mit 20 ml 5%iger Chlorwasserstoffsäure-Wasser, dann mit 20 ml 5%igem Natriumhydrogencarbonat und mit 20 ml konzentrierter Salzlösung in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Nachdem man über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet hatte, wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand wurde durch Kolonnenchromatographie gereinigt, wobei man 0,4 g der gewünschten Verbindung erhielt.

(n_D²⁰ 1,5957)

- 30 *Beispiel 11*
3-(4-Chlor-5-(1-thiocarbamoylethoxy)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 614)

- wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck konzentriert. Man reinigte den Rückstand durch Kolonnenchromatographie mit Silicagel und erhielt 0,5 g der gewünschten Verbindung.

(Schmelzpunkt 134,5–135 °C)

- 50 *Beispiel 12*
3-(4-Chlor-5-(1-(N-chloracetoxyamidino)ethoxy)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 577)

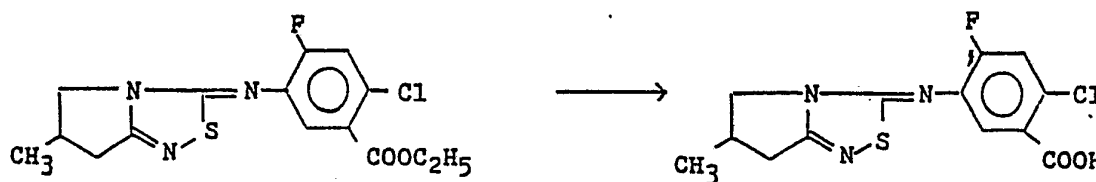
Man löste 1 g 3-(4-Chlor-5-(1-cyanoethoxy)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol in Ethanol und gab dann tropfenweise unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0,23 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,23 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 3 ml Wasser hinzu. Diese Reaktionsmischung wurde am Rückfluss zwei Stunden lang erhitzt und dann wurde sie in eisgekühltes Wasser gegeben. Die Kristalle, die sich ausgeschieden hatten, wurden abfiltriert, gewaschen und dann getrocknet und man erhielt 0,9 g des rohen Amidoxims. 0,9 g des rohen Amidoxims und 0,25 g Triethylamin wurden in 10 ml Tetrahydrofuran aufgelöst, zu welchen man dann tropfenweise unter Eiskühlung eine Lösung aus 0,27 g Chloracetylchlorid in 5 ml Tetrahydrofuran gab. Anschlies-

send wurde eine Stunde lang bei einer Temperatur von 50 °C gerührt, zu der Reaktionslösung gab man 40 ml Wasser und 40 ml Chloroform. Die Chloroformschicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck konzentriert. Der erhaltene Rückstand wurde dann aus Benzol umkristallisiert, und man erhielt 0,4 g der gewünschten Verbindung.

(Zersetzungspunkt 128–129 °C)

Beispiel 13

3-(5-Carboxy-4-chlor-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 561)



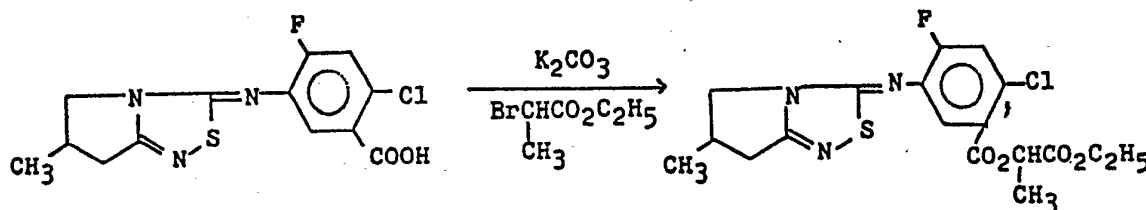
Zu einer Lösung von 8,5 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-ethoxycarboxylphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol in 60 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Methanol gab man eine wässrige Lösung (50 ml) von Natriumhydroxid (2,9 g) bei Zimmertemperatur und die Mischung wurde bei einer Temperatur von 50 °C 0,5 Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 normale Chlorwasserstoffsäure angesäuert und auf die Hälfte ihres Volumens konzentriert. Man extrahierte den Rückstand mit Ethylacetat, es wurde mit Wasser gewaschen, über wasser-

freiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Der Rückstand wurde aus Ether-n-hexan kristallisiert und man erhielt 7,5 g der gewünschten Verbindung.

(Schmelzpunkt 210–213 °C)

Beispiel 14

3-(4-Chlor-5-(1-ethoxycarbonylethoxycarbonyl)-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 683)



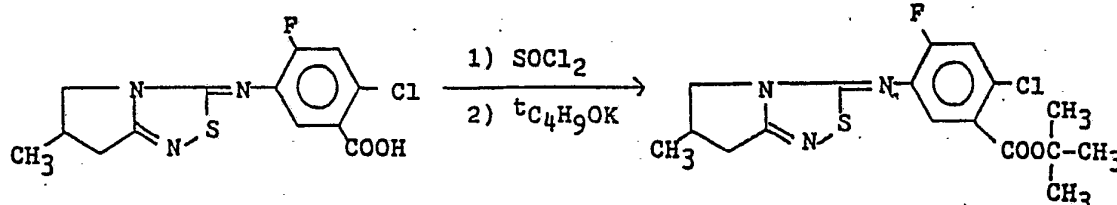
Zu einer Lösung von 0,7 g 3-(5-Carboxy-4-chlor-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol in 10 ml Acetonitril gab man 0,3 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 0,4 g 2-Brompropionsäureethylester und die Mischung wurde am Rückfluss 4 Stunden lang gerührt. Man liess auf Zimmertemperatur abkühlen und dann wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wurde unter reduziertem Druck konzentriert. Man kristalli-

sierte den Rückstand aus Ether-hexan um und erhielt 0,8 g der gewünschten Verbindung.

(Schmelzpunkt 83–84 °C)

Beispiel 15

3-(4-Chlor-2-fluor-5-tert-butoxycarbonylphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 537)



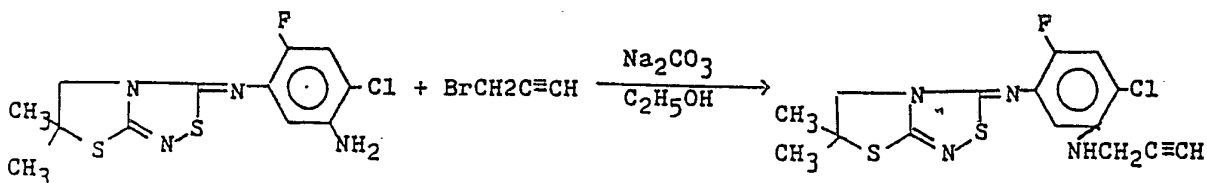
Zu einer Lösung von 3 g 3-(5-Carboxy-4-chlor-2-fluorphenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol in 20 ml Benzol gab man 3,3 g Thionylchlorid und die Mischung wurde am Rückfluss 0,5 Stunden lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter reduziertem Druck konzentriert und man gab den Rückstand, der in 20 ml Benzol aufgelöst worden war, tropfenweise zu einer Suspension von 2,1 g Kalium-tertiären Butoxid in 20 ml Benzol bei einer Temperatur von 5–10 °C. Nachdem bei

Zimmertemperatur zwei Stunden lang gerührt wurde, gab man kaltes Wasser zu dieser Reaktionsmischung. Die Benzolschicht wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernte das Benzol im Vakuum und der Rückstand wurde aus Ether-n-hexan umkristallisiert, wobei man 1,5 g der gewünschten Verbindung erhielt.

(Schmelzpunkt 89–90 °C)

Beispiel 16
3-(4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynylamino) phenylimino)-

5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4) thiadiazol (Verbindung Nr. 108)



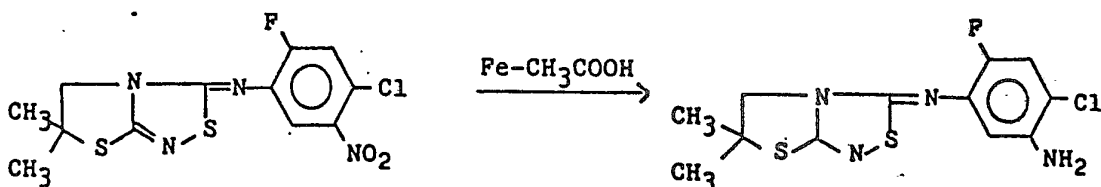
Zu 1,69 g 3-(5-Amino-4-chlor-2-fluorphenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol in 20 ml Ethanol gab man 0,82 g wasserfreies Natriumcarbonat und 0,77 g 2-Propynylbromid.

Die erhaltene Mischung wurde 19 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Nachdem man abkühlen liess, wurde Wasser hinzugefügt und man extrahierte die Mischung mit Chloroform, trocknete über wasserfreiem Magnesiumsulfat und konzentrierte.

Man reinigte den Rückstand durch Kolonnenchromatographie mit Silicagel (Benzol-chloroform 2:1) und erhielt 1,17 g der gewünschten Verbindung.
15 (Schmelzpunkt 117–117,5 °C)

Beispiel 17

3-(5-Amino-4-chlor-2-Fluorphenylimino)- 5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 105)



Man löste 5,28 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-nitrophenylimino)-5,6-dihydro-6,6-dimethyl-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol in 40 ml Methylethylketon und gab 1,96 g Essigsäure, 3,86 g Eisenpulver und 20 ml Wasser hinzu.

Die erhaltene Mischung wurde bei Zimmertemperatur 30 Minuten lang gerührt und dann 1,5 Stunden lang bei 70 °C stehen gelassen. Man liess abkühlen und gab 20%iges wässriges Natriumhydroxid (20 ml) und 40 ml Ethylacetat zu der entstandenen Mischung, gefolgt durch Filtration auf Celit.

Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Schicht mit Chloroform extrahiert, die Extrakte wurden

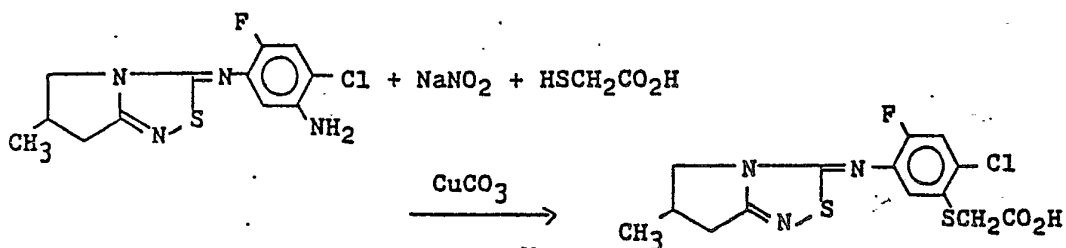
vereint, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert.

Der Rückstand wurde durch Silicagel-Kolonnenchromatographie (Benzol-Chloroform 1:6) gereinigt und man erhielt 2,02 g der gewünschten Verbindung.

35 (Schmelzpunkt 141–142 °C)

Beispiel 18

3-(4-Chlor-2-fluor-5-carboxymethylthio-phenylimino)-6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 740)



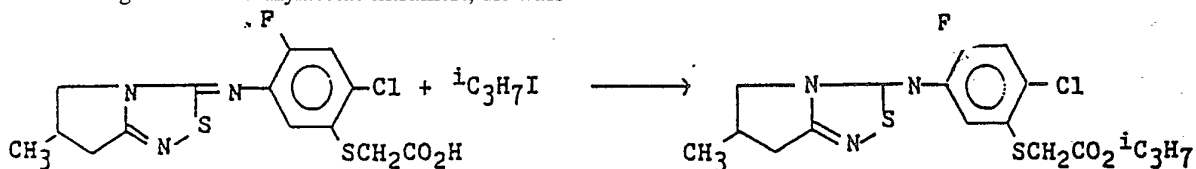
Zu einer Lösung aus 2,0 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-amino-phenylimino)- 6,7-dihydro-6-methyl-3H,5H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol in 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 50 ml Wasser gab man 0,56 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser bei einer Temperatur von -5 °C bis 0 °C. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten lang gerührt und dann gab man 0,1 g Harnstoff hinzu, um den Überschuss an Natriumnitrit zu zerstören. Man gab 0,8 g Thioglycolsäure und 0,5 g Cupricarbonat in 10 ml Wasser zu der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur und rührte eine Stunde lang. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat extrahiert, die wäss-

rige Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert.

Man reinigte den Rückstand durch Silicagel-Kolonnenchromatographie und erhielt 0,5 g der gewünschten Verbindung.

Beispiel 19

3-(4-Chlor-2-fluor-5-isopropoxycarbonylmethylthio-phenylimino)- 6-methyl-5,6,7,7a-tetrahydro-3H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindung Nr. 707)

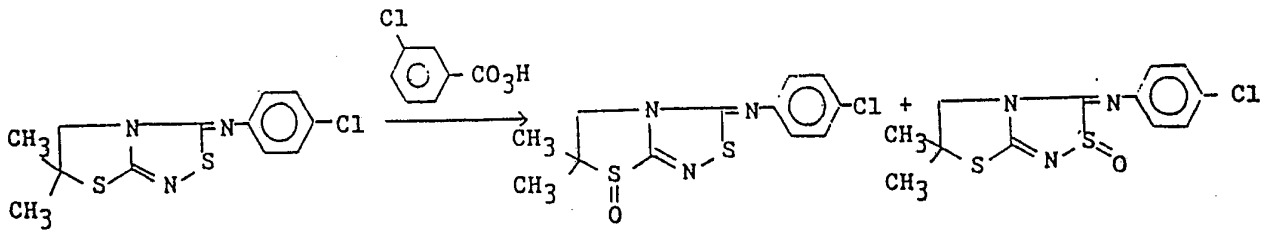


0,4 g 3-(4-Chlor-2-fluor-5-carboxymethylthio phenylimino)-6-methyl-5,6,7,7a-tetrahydro-3H-pyrrolo (2,1-C) (1,2,4)-thiadiazol, 0,22 g Isopropyljodid, 0,15 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 10 ml Acetonitril wurden miteinander vermischt und drei Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Nachdem man abkühlen gelassen hatte, wurde der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck konzentriert. Man reinigte den Rückstand durch Silicagel-

Kolonnenchromatographie und erhielt 0,2 g der gewünschten Verbindung.
(Schmelzpunkt 79–82 °C)

Beispiel 20

Oxidation von 3-(4-Chlorphenylimino)-6,6-dimethyl-5,6-dihydro-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol (Verbindungen Nrn. 36 und 81)



Zu einer Lösung aus 2,2 g 3-(4-Chlorphenylimino)-6,6-dimethyl-5,6-dihydro-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol in 20 ml Dichlormethan gab man eine Lösung aus m-Chlorperbenzoesäure (3,0 g) in 20 ml Dichlormethan bei Zimmertemperatur. Nachdem man zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt hatte, wurde die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wurde mit einer 10%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert.

Man reinigte den Rückstand durch Silicagel-Kolonnen-


chromatographie und erhielt 0,6 g 3-(4-Chlorphenylimino)-6,6-dimethyl-5,6-dihydro-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol-2-oxid (Schmelzpunkt 121–124 °C) und 0,6 g 3-(4-Chlorphenylimino)-6,6-dimethyl-5,6-dihydro-3H-thiazolo (2,3-C) (1,2,4)-thiadiazol-7-oxid.
(Schmelzpunkt 115–120 °C).

Jede Verbindung, die innerhalb den Bereich dieser Verbindung fällt, kann man nach analogen Methoden herstellen, wie in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt ist.



Tabelle I

Ver- bin- dung Nr.	Strukturformel				physika- lische Eigen- schaften Schmelz- punkt °C
	X	Y	r ¹ , r ² , r ³ , r ⁴	(R) _n	
1	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	5-CF ₃	71-72
2	"	"	"	4-Cl, 5-CF ₃	103-104
3	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ Cl	89-90
4	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ OCH ₃	80-83
5	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ OCOCH ₃	96-97
6	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ OH	169-170
7	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOC ₂ H ₅	89-91
8	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=NOC ₂ H ₅	n _D ^{22.5} 1.6334
9	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=NOCH ₂ COOC ₂ H ₅	113-114
10	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	105-107
11	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₅	108-109
12	"	"	"	4-Cl, 5-COOC ₂ H ₅	74-77
13	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COO ¹ C ₃ H ₇	76-78
14	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ C≡CH	102-103
15	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	n _D ²⁷ 1.5938
16	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₃	106-107
17	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOH	239-242
18	"	"	"	4-Cl, 5-COOH	221-223
19	"	"	—	4,5-Cl ₂	115-117
20	"	"	—	3,5-Cl ₂	89-91
21	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	3,5-Cl ₂	145-147
22	"	"	"	5-Cl	68-70
23	"	"	"	4,5-Cl ₂	109-110



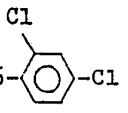


(Fortsetzung von Tabelle I)

24	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	3,5-Cl ₂ , 4-OC ₂ H ₅	n _D ^{17.5} 1.6301
25	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-Cl	103-103.5
26	"	"	"	2,3,4,5,6-F ₅	113.5-115
27	"	"	"	2,5-F ₂ , 4-Br	127-128
28	"	"	"	2,4,5-F ₃	111-112
29	"	"	"	2,5-F ₂ , 4-Cl	133-134
30	"	"	—	4-Cl	114-115
31	"	"	—	4-CH ₃	102-104
32	"	"	—	2,4-Cl ₂	137-139
33	"	"	—	4-NO ₂	178-179
34	"	"	—	4-Br	138-140
35	"	"	—	2-Cl, 4-F	103-104.5
36	-S-	"	6,6-(CH ₃) ₂	4-Cl	115-120
	O				
37	S	"	6-CH ₃	"	118-122
38	"	"	"	" (HBr Salz)	167-170
39	"	"	"	2-F, 4-Cl	78-80
40	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	4-Cl	92-94
41	"	"	"	4-Br	118-120
42	"	"	"	4-CF ₃	112-113
43	"	"	"	4-C ₃ H ₇	56-57
44	"	"	"	2,4-Cl ₂	80-82
45	"	"	"	2-Cl	74-75
46	"	"	"	4-O-  -Cl	116-118
47	"	"	"	4-F	88-90
48	"	"	"	2-CF ₃ , 4-Cl	106-108
49	"	"	6-CH ₃ , 6-C ₂ H ₅	4-Cl	70-71
50	"	"	6-CH ₃ , 6-C ₃ H ₇	"	162 Zers.
51	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	4-OCF ₃	70-71
52	"	"	"	2-CH ₃ , 4-Cl	82-83

(Fortsetzung von Tabelle I)

53	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl	100-102
54	"	"	"	2,4-F ₂	110-111
55	"	"	"	2-OCH ₃ , 4-Cl	137-138
56	"	"	"	4-COOC ₂ H ₅	124-125
57	"	"	"	4-Cl (HBr Salz)	220-221 Zers.
58	"	"	"	4-NO ₂	153.5-154.5
59	"	"	"	2,4,6-Cl ₃	138-139
60	"	"	"	2-F, 4-Br	98-99
61	"	"	"	4-Cl (CH ₃ -  -SO ₃ H Salz)	178-179
62	"	"	"	" (CH ₃ SO ₃ H Salz)	136-138
63	"	"	"	" ((COOH) ₂ Salz)	121-122
64	"	"	"	2-Cl, 4-F	102-103
65	"	"	"	2,6-F ₂	91-92
66	"	"	"	2,4,6-F ₃	86-87
67	"	"	"	2,6-F ₂ , 4-Br	103-104
68	"	"	"	4-CH ₃	87-88
69	"	"	"	2-Br, 4-CH ₃	130-131
70	"	"	"	2-Br, 4-F	90-91
71	"	"	"	4-OCH ₃	77-79
72	"	"	"	2-Br, 4-NO ₂	151-153
73	"	"	"	2-CH ₃ , 4-Cl	77-79
74	"	"	"	2,3-F ₂ , 4-Br	156-157
75	"	"	"	2-F, 4-OCH ₃	105-107
76	"	"	"	2-OCH ₃ , 4-F	n _D ^{26.5} 1.6069
77	"	"	"	2-F, 4-OCH ₂ C≡CH.	n _D ²⁵ 1.6269
78	"	"	"	2-F, 4-OCH ₂ -  -Cl	134-135
79	"	"	"	2-F, 4-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁵ 1.5774
80	"	"	"	3-Cl, 4-F	72-76


(Fortsetzung von Tabelle I)

81	S	$\begin{array}{c} -S- \\ \\ O \end{array}$	6,6-(CH ₃) ₂	4-Cl	121-124
82	S	S	6-CH ₂ - 	"	105-108
83	"	"	6-CH ₂ SCH ₃	"	109.5-110.5
84	"	"	6-1C ₃ H ₇	"	76.5-79
85	"	"	"	2,4-Cl ₂	112-113
86	"	"	6-C ₂ H ₅	4-Cl	104-107
87	"	"	"	2,4-Cl ₂	127-129
88	"	"	"	2,4-F ₂	98-99
89	"	"	"	4-I	103-106
90	"	"	"	4-Br	104-105
91	"	"	"	2-F, 4-Cl	91-92
92	"	"	"	2-F, 4-Br	66-67
93	"	"	6-C ₃ H ₇	4-Cl	84-85
94	"	"	6-C ₄ H ₉	"	n _D ³¹ 1.6425
95	"	"	6- 	"	124-125
96	"	"		2-Cl, 4-F	126-129
97	"	"	"	4-Cl	111-112
98	"	"	6-  -CH ₃	"	107-109
99	"	"	5-CH ₃ , 6- 	"	107-110
100	"	"	" (trans)	2-Cl, 4-F	78-82
101	"	"	6-1C ₃ H ₇	4-Cl	114-116
102	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-N(CH ₂ C≡CH) ₂	141-141.5
103	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-N $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \text{COCH}_2\text{Cl} \end{array}$	146.5-147.5
104	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-N $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	94-97
105	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NH ₂	141-142
106	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	n _D ^{28.5} 1.5981



(Fortsetzung von Tabelle I)

107	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-NHCH ₂ COOCH ₂ CHClCH ₂ Cl	n _D ²⁵ 1.6031
108	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCH ₂ C≡CH	117-117.5
109	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCOC ₂ H ₅	170.5-174
110	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCOOCH ₃	111-114
111	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NO ₂	161.5-162
112	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC-COOCH ₃ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC-COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	134-135
113	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC-COOH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50-51
114	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC-COONa $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC-COONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	250°C up
115	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₅	104-107
116	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OiC ₃ H ₇	125-129
117	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OiC ₃ H ₇	105-107
118	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OiC ₃ H ₇	n _D ²¹ 1.6084
119	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₇	85-87
120	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₄ H ₉	58-60
121	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCF ₂ HCF ₂ H	104-106
122	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CHCECH $\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	82-84
123	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CHCN $\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁷ 1.5975
124	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁴ 1.5881
125	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH $\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	80-82

(Fortsetzung von Tabelle I)

126	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH=CH ₂ C ₂ H ₅	n _D ²⁸ 1.5932
127	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ C ₃ H ₇	95-96
128	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ²⁸ 1.5790
129	"	O	"	2-F, 4-Cl, 5-O ¹ C ₃ H ₇	n _D ²⁰ 1.5760
130	"	S	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC=NOCH ₂ CH=CH ₂ / \ CH ₃ CH ₃	n _D ^{26.5} 1.6093
131	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC=NOH / \ CH ₃ CH ₃	151-153
132	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC ₂ H ₅ CH ₃	55-57
133	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH CH ₃	n _D ^{28.5} 1.6093
134	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ O-  CH ₃	n _D ²² 1.6020
135	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN CH ₃	n _D ²⁴ 1.6091
136	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCHCN CH ₃	n _D ²⁸ 1.5798
137	"	"	"	2,4-Cl, 5-OCHCN CH ₃	n _D ²⁸ 1.6092
138	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN CH ₃	96-99
139	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOCH ₃ CH ₃	93-94
140	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCON \ CH ₃ CH ₃	152-154





(Fortsetzung von Tabelle I)

141	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHC ₂ H ₅ CH ₃	102-104
142	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONH ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	110-112
143	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHC ₄ H ₉ CH ₃	84-87
144	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁷ 1.5739
145	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	117-120
146	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₃ CH ₃	158-160
147	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	145-146
148	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHOC ₂ H ₅ CH ₃	52-54
149	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHOCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	90-93
150	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  CH ₃	n _D ²³ 1.5912
151	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  CH ₃	n _D ^{22.5} 1.5870
152	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC-C≡CH CH ₃ CH ₃	84-85
153	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO ^t C ₄ H ₉ CH ₃	103-104
154	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCCOOC ₁₀ H ₂₁ CH ₃	n _D ^{24.5} 1.5545

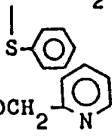


(Fortsetzung von Tabelle I)

155	S	S	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	84-86
156	"	"	6-CH ₃	"	80-83
157	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Br, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.5998
158	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5870
159	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{26.5} 1.5988
160	"	"	"	4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²³ 1.5903
161	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₄ H ₉ CH ₃	n _D ^{17.5} 1.5843
162	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC≡CH CH ₃ C ₂ H ₅	n _D ²¹ 1.5838
163	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	43-44
164	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.5777
165	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	124-128
166	"	"	"	" (optical isomer)	n _D ²⁷ 1.5670
167	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	111-113
168	"	"	6-CH ₃	"	81-83
169	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	n _D ²⁴ 1.5971
170	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	n _D ^{27.5} 1.5713




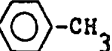



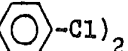
(Fortsetzung von Tabelle I)

171	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁴ 1.5784
172	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	50-53
173	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH ₂ Cl CH ₃	n _D ²⁶ 1.5941
174	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ²⁹ 1.5939
175	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ -  -OCH ₃ CH ₃	n _D ²⁶ 1.6002
176	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₃ CH ₃	90-92
177	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	n _D ²⁶ 1.5885
178	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOH CH ₃	163-165
179	"	"	6-CH ₃	"	121-123
180	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	203-205
181	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOONa CH ₃	164-170
182	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCO-  - CH ₃	44-46
183	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOSC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{26.5} 1.6065
184	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-C=NOH CH ₃ 	73-75
185	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-  CH ₃	95-97
186	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH(COOC ₂ H ₅) ₂	n _D ²⁹ 1.5830
187	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	n _D ^{27.5} 1.5820


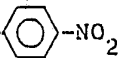

(Fortsetzung von Tabelle I)

188	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ 	n _D ²² 1.6248
189	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	124-126
190	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C=NOCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ^{26.5} 1.5950
191	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C=NOH CH ₃	152-156
192	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡C-CH ₃	98-99
193	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡C-Cl	96-97
194	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	116-117
195	"	"	6-CH ₃	"	117-118
196	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ C≡CH	114-115
197	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	103-106
198	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₂ C≡CH) ₂	104-105
199	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCH ₂ C≡CH	99-100
200	"	"	"	2,4-F, 5-OCH ₂ C≡CH, 6-Cl	106-108
201	"	"	"	2,6-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	n _D ²⁸ 1.6040
202	"	"	"	2-F, 4-OCH ₃ , 5-OCH ₂ C≡CH	124-126
203	"	"	"	2-F, 4-OCH ₂ -  -Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	n _D ³⁰ 1.6310
204	"	"	"	4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	n _D ²³ 1.6388
205	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	126-128
206	"	O	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CCl ₂ CHCl ₂	155-157
207	"	S	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CCl=CH ₂	126-128
208	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CF ₃	91-92
209	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH ₂ OCH=CH ₂	96-98
210	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ CN	91-93
211	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ COCH ₃	n _D ²⁷ 1.5841
212	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1.5929




(Fortsetzung von Tabelle I)

213	S	S	6,6-(OH) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ²¹ 1.5880
214	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ^{21.5} 1.6109
215	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCOCH ₃	81-82
216	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	125-127
217	"	"	"	2-Br, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	132-133
218	"	"	"	4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	137-139
219	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	137-138
220	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SCH ₃	119-121
221	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SO ₂ CH ₃	151-154
222	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SOCH ₃	n _D ²⁶ 1.6141
223	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CCl ₂	99-102
224	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CH ₂	72-73
225	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{22.5} 1.6391
226	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCH ₂ CH=CH ₂	50-53
227	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCH ₃	65-67
228	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCOOC ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1.5991
229	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCl	108-109
230	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ CN	n _D ²³ 1.6257
231	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CN	89-90
232	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COCH ₃	107-108
233	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COO- 	133-116
234	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ COOC ₂ H ₅	105-106
235	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ CHClCH ₂ Cl	n _D ²⁶ 1.5979
236	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	86-89
237	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OC ₂ H ₅	54-55
238	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₃	143.5-144
239	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	107-109
240	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₂ -  -Cl) ₂	130-131.5
241	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₃	110-114

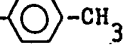

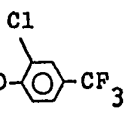
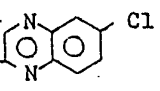
(Fortsetzung von Tabelle I)

242	S	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SO ₂ CH ₃	48-51
243	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SOCH ₃	122-124
244	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ²⁸ 1.6514
245	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ Si(CH ₃) ₃	n _D ²² 1.5871
246	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	129-130
247	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	131-132
248	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCH ₃	119-121
249	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₃) ₂	178-179.5
250	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₂ C≡CH	124.5-125
251	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC-COOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ²⁴ 1.5835
252	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCOCH ₃	130-131
253	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCN(CH ₃) ₂	140-142
254	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCNHC ₂ H ₅	136-138
255	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OH	207-208
256	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OP(OC ₂ H ₅) ₂ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	n _D ²⁸ 1.5878
257	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OP(OCH ₃) ₂ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OP}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	105-108
258	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	158-161
259	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OSO ₂ CH ₃	130-131
260	O	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH-S-  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH-S-phenyl} \end{array}$	130-132
261	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ OCOCH ₃	72-73
262	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOC ₂ H ₅	115-116.5
263	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=NOC ₂ H ₅	99-102
264	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=NOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	n _D ^{21.5} 1.5720
265	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CON(CH ₃) ₂	170-171


(Fortsetzung von Tabelle I)

266	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-CONHC ₂ H ₅	161-162
267	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CONH ¹ C ₃ H ₇	
268	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CONHCH ₂ C≡CH	163-165
269	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CONHOC ₂ H ₅	142-143.5
270	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₅	123-124
271	"	"	"	4-Cl, 5-COOC ₂ H ₅	n _D ²³ 1.6006
272	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COO ¹ C ₃ H ₇	68-71
273	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCH=CHCOO ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	127.5-129
274	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCH=CHCOOCH ₃ CH ₃	89-91
275	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	112-114
276	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ C≡CH	132-133.5
277	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ CHC ₄ H ₉ C ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1.5653
278	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	93.5-94.5
279	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ O- 	99-102
280	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	n _D ^{26.5} 1.5739
281	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ S- 	109-111.5
282	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₃	117-119
283	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOH	227-230
284	"	"	"	4-Cl, 5-COOH	206 Zers.
285	"	"	"	4-Cl	93-96
286	"	"	"	2-F, 4-Cl	65-67
287	"	"	"	2-F, 4-OCH ₃	72-73.5
288	"	"	"	2-OCH ₃ , 4-F	94-96
289	"	"	"	2-F, 4-OCH ₂ C≡CH	n _D ²⁴ 1.6070
290	"	"	"	2-F, 4-OCH ₂ -  -Cl	129-130

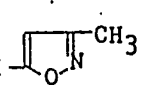
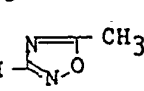
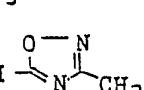

.(Fortsetzung von Tabelle I)

291	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁵ 1.5642
292	"	"	"	4-CH ₂ CH ₂ -  -CH ₃	124-125
293	"	"	"	4-O-  -OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	94-96
294	"	"	"	2-COOC ₂ H ₅ , 4-O- 	47-50
295	"	"	5,6-(CH ₃) ₂ (cis)	4-Cl	130-132
296	"	"	5,6-(CH ₃) ₂ (trans)	"	89-90
297	"	"	6-C ₂ H ₅	"	105-115
298	"	"	"	2-F, 4-Cl	n _D ²³ 1.5819
299	"	"	"	2-F, 4-Br	49-50
300	"	"	"	2,4,6-F ₃	93-94
301	"	"	6-C ₃ H ₇	4-Cl	107-111
302	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-N-COCH ₂ Cl CH ₂ C≡CH	143-144
303	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NH ₂	n _D ²⁶ 1.6347
304	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCH ₂ C≡CH	46-49
305	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCOCF ₃	153-156
306	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NO ₂	108-110
307	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ C=NOH CH ₃	n _D ^{27.5} 1.5870
308	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	146-147
309	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC-CONHCH ₃ CH ₃	147-148




(Fortsetzung von Tabelle I)

310	O	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-O-C-COOH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{5-O-C-COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	62-65
311	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCON-  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CONH-} \langle \text{benzene ring with H} \rangle \end{array}$	68-71
312	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₁₂ H ₂₅	n _D ^{26.5} 1.5442
313	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O ¹ C ₃ H ₇	n _D ²⁸ 1.5872
314	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₇	n _D ^{22.5} 1.5891
315	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₄ H ₉	n _D ²³ 1.5942
316	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²² 1.6010
317	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁷ 1.5740
318	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCHCN $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁷ 1.5680
319	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ^{24.5} 1.5610
320	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	71-73
321	"	"	6-C ₂ H ₅	"	68-70
322	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH=CH ₂ $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	n _D ²⁸ 1.5770
323	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁸ 1.5792
324	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	n _D ²⁰ 1.5605




(Fortsetzung von Tabelle I)

325	O	S	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ C ₃ H ₇	n _D ²¹ 1.5560
326	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ²⁸ 1.5580
327	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁸ 1.5591
328	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH-  CH ₃	110-112
329	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-  CH ₃	n _D ²⁰ 1.5583
330	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-  CH ₃	n _D ¹⁵ 1.5764
331	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-C=NOCH ₂ CH=CH ₂ / CH ₃ CH ₃	n _D ^{26.5} 1.5601
332	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-C=NOH / CH ₃ CH ₃	71-73
333	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{22.5} 1.5860
334	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH CH ₃	n _D ^{28.5} 1.5921
335	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ O-  CH ₃	n _D ²² 1.5878
336	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH=CHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²³ 1.5783
337	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CHCN CH ₃	n _D ²⁸ 1.5688
338	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-CHCN CH ₃	n _D ²⁸ 1.5619



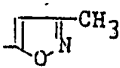
(Fortsetzung von Tabelle I)

339	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Br, 5-CHCN CH ₃	n _D ²⁷ 1.5886
340	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-CHCN CH ₃	n _D ²⁸ 1.5971
341	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCHCON  CH ₃	158-160
342	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOCH ₃ CH ₃	n _D ^{24.5} 1.5663
343	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O-CHCONH ₂ CH ₃	56-60
344	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O-CHCONHC ₂ H ₅ CH ₃	149-153
345	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-O-CHCONHC ₄ H ₉ CH ₃	n _D ^{17.5} 1.5698
346	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-O-CHCONHC(COOCH ₃) ₂ CH ₃ CH ₃	n _D ²⁷ 1.5608
347	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₂ C≡CH CH ₃	134-137
348	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	109-113
349	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₂ COOC ₂ H ₅ CH ₃	118-121
350	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHCH ₂  CH ₃	50-53
351	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONHOC ₂ H ₅ CH ₃	135-138
352	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCONH  CH ₃	155-158



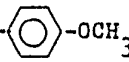
(Fortsetzung von Tabelle I)

353	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO- 	58-59
				 CH ₃	
354	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO- 	n_D^{22} 1.5669
				 CH ₃	
				 CH ₃	
355	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC- 	116-117
				 CH ₃ CH ₃	
356	"	"	"	2-F, 5-Cl, 5-OCHCOO ^t C ₄ H ₉	108-108.5
				 CH ₃	
357	"	"	6-C ₂ H ₅	"	92-93
358	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₁₀ H ₂₁	$n_D^{20.5}$ 1.5456
				 CH ₃	
359	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	n_D^{26} 1.5870
				 CH ₃	
360	"	"	"	2-F, 4-Br, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	n_D^{27} 1.5696
				 CH ₃	
361	"	"	"	2,4-Cl ₂ , 5-OCHCOOC ₂ H ₅	147-149
				 CH ₃	
362	"	"	"	4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	n_D^{23} 1.5901
				 CH ₃	
363	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	n_D^{26} 1.5675
				 CH ₃	
364	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Br, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	$n_D^{20.5}$ 1.5682
				 CH ₃	
365	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅	$n_D^{21.5}$ 1.5492
				 CH ₃	
366	"	"	6-C ₃ H ₇	"	n_D^{24} 1.5572
367	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₃ H ₇	n_D^{28} 1.5569
				 CH ₃	





(Fortsetzung von Tabelle I)

368	0	S	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₄ H ₉ CH ₃	n _D ^{21.5} 1.5399
369	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC≡CH CH ₃ C ₂ H ₅	77-78
370	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.5680
371	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁵ 1.5620
372	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.5635
373	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHCN CH ₃ CH ₃	n _D ²⁴ 1.5579
374	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	n _D ²⁶ 1.5554
375	"	"	"	" (Isomer)	98-100
376	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHS-  CH ₃ CH ₃	n _D ¹⁹ 1.5960
377	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ -  CH ₃	75-77
378	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ -  CH ₃	n _D ^{21.5} 1.5751
379	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	101-102
380	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	n _D ^{27.5} 1.5540
381	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	n _D ²⁶ 1.5850
382	"	"	6-CH ₂ OCH ₃	"	n _D ²⁷ 1.5809
383	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁶ 1.5785


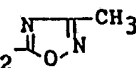
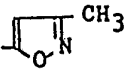
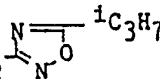
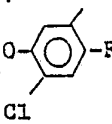

(Fortsetzung von Tabelle I)

384	0	S	6-C ₃ H ₇	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	n _D ²⁴ 1.5652
385	"	"	5-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁷ 1.5775
386	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ²¹ 1.5648
387	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH ₂ Cl CH ₃	n _D ^{26.5} 1.5778
388	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁴ 1.5634
389	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O-CHCOOC ₂ H ₄ OCH ₃ CH ₃	n _D ²⁴ 1.5613
390	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ SCH ₂ COOCH ₃ CH ₃	n _D ¹⁹ 1.5701
391	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ SCH ₂ -  CH ₃	n _D ²⁴ 1.5613
392	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ^{30.5} 1.5841
393	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CHBrCH ₂ Br CH ₃	n _D ²⁸ 1.5820
394	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ COOC ₂ H ₅ CH ₃	113-115
395	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ -  CH ₃	104-106
396	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ -  CH ₃	n _D ²⁶ 1.5683
397	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁶ 1.5883
398	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ SCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ²² 1.5884







(Fortsetzung von Tabelle I)

399	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃ CH ₃	n _D ²⁴ 1.5773
400	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ SCH ₃ CH ₃	n _D ²² 1.5864
401	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ S-  CH ₃	n _D ²² 1.6042
402	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₃ CH ₃	n _D ²⁶ 1.5778
403	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁷ 1.5836
404	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOH CH ₃	136-138
405	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	210-212
406	"	"	6-C ₂ H ₅	"	142-144
407	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOONa CH ₃	215-220 Zers.
408	"	"	6-C ₂ H ₅	"	78-85
409	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCO-  CH ₃	49-51
410	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOSC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁶ 1.6080
411	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOSCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	n _D ²⁶ 1.5985
412	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-C=NOH CH ₃ 	n _D ^{26.5} 1.5512
413	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH-  CH ₃	111-112
414	"	"	6-C ₂ H ₅	"	n _D ²² 1.6091
415	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN CH ₃	n _D ²³ 1.6011










(Fortsetzung von Tabelle I)

416	0	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH(COOC ₂ H ₅) ₂	$n_D^{29.5} 1.5512$
417	"	"	6-C ₂ H ₅	"	$n_D^{29} 1.5540$
418	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ 	$n_D^{26} 1.5910$
419	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	99-101
420	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	138-140
421	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	$n_D^{24} 1.5825$
422	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH ₂ O- 	90-93
423	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	31-34
424	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C=NOCH ₂ CH=CH ₂ CH ₃	$n_D^{27} 1.5881$
425	"	"	"	" (Isomer)	$n_D^{27} 1.5861$
426	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C=NOH CH ₃	175-181
427	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CCH ₃	150-151
428	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CCl	$n_D^{26.5} 1.6135$
429	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	139-140
430	"	"	6-CH ₃	"	109-113
431	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₂ C≡CH) ₂	122.5-123.5
432	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCH ₂ C≡CH	$n_D^{28.5} 1.5855$
433	"	"	"	2,4-F ₂ , 6-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	$n_D^{28} 1.5742$
434	"	"	"	2-F, 4-OCH ₃ , 5-OCH ₂ C≡CH	158-160

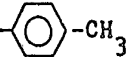
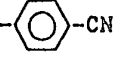
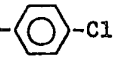
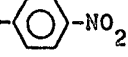
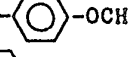
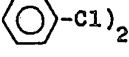




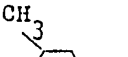




(Fortsetzung von Tabelle I)

435	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ C≡CH	108-110
436	"	"	"	4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	110-111
437	"	"	"	2-Br, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	123-125
438	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	105-108
439	"	"	5,6-(CH ₃) ₂ (cis)	"	122-123
440	"	"	5,6-(CH ₃) ₂ (trans)	"	118-119
441	"	"	6-CH ₂ OCH ₃	"	n _D ²⁸ 1.6015
442	"	"	6-CH ₂ O ¹ C ₃ H ₇	"	n _D ²⁸ 1.5950
443	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ C≡CH	111-113
444	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	121-122
445	"	"	6-C ₃ H ₇	"	113-115
446	"	"	5-C ₂ H ₅	"	n _D ²⁷ 1.6022
447	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CBr=CBrCH ₃	n _D ^{26.5} 1.6160
448	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CF ₃	83.5-85
449	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH ₂ Br	94-96
450	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ CN	103-104
451	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅	n _D ^{25.5} 1.5735
452	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ SCH ₂ - 	n _D ^{20.5} 1.6238
453	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ S- 	n _D ²⁰ 1.6275
454	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	52-53
455	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCH ₂ - 	n _D ¹⁸ 1.6157
456	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCH ₃	90-90.5
457	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCOCH ₃	n _D ²² 1.5810
458	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	128-130
459	"	"	"	2-Br, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	157-158
460	"	"	"	4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	112-114




(Fortsetzung von Tabelle I)

461	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	120-121
462	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	154-155
463	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ - 	110-112
464	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SCH ₂ COOCH ₃	105-107
465	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SCH ₂ - 	n _D ^{21.6} 1.6262
466	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ SCH ₃	n _D ²⁶ 1.6086
467	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ S- 	n _D ²² 1.6320
468	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CCl ₂	85-87
469	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CH ₂	n _D ²⁷ 1.6035
470	"	"	"	2,4-F ₂ , 5-OCH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{28.5} 1.5965
471	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ CH=CH ₂	n _D ^{22.5} 1.6172
472	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCOOC ₂ H ₅	n _D ^{25.5} 1.5905
473	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCl	94-95
474	"	"	6-C ₂ H ₅	"	78-81
475	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CN	n _D ²⁴ 1.5675
476	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Br, 5-OCH ₂ CN	n _D ²³ 1.6153
477	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COCH ₃	106-108
478	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COO- 	n ²⁸ 1.5838
479	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ CHClCH ₂ Cl	172-177 Zers.
480	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₃	125-128
481	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	91-93
482	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OC ₂ H ₅	n _D ^{20.5} 1.5929
483	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₃	70-72
484	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ O- 	50-52
485	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	n _D ²¹ 1.5790





(Fortsetzung von Tabelle I)

486	0	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	n _D ²⁶ 1.6005
487	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	209-210 Zers.
488	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	n _D ²⁸ 1.6308
489	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	176-177
490	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	101-102
491	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₂ - ) ₂	156-157
492	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₂ CH=CH ₂	n _D ²¹ 1.5999
493	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₂ COOCH ₃	n _D ^{19.5} 1.5973
494	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₂ - 	n _D ^{20.5} 1.6181
495	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₃	69-71
496	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SO ₂ CH ₃	56-59
497	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SO ₂ - 	65-67
498	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SOCH ₃	43-46
499	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SO- 	166-168
500	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ²⁹ 1.6420 Zers.
501	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ²⁶ 1.6220
502	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ^{25.5} 1.6270
503	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ²⁶ 1.6371
504	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	n _D ^{20.5} 1.6290
505	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ Si(CH ₃) ₃	39-42
506	"	"	"	2-F, 4,5-(OCH ₃) ₂	127-128
507	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₃	87-89
508	"	"	6-CH ₃	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₂ C≡CH	123-124
509	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH 	47-49

(Fortsetzung von Tabelle I)

510	O	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OC-COOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	92-94
511	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCOC-COOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCOC-COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ²⁴ 1.5600
512	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCOCH ₃	155-158
513	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCOCH ₃	136-137
514	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCO-  -Cl	54-56
515	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OH	164-166
516	"	"	6-C ₂ H ₅	"	137-139
517	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OP(OC ₂ H ₅) ₂ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	n _D ^{27.5} 1.5869
518	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OP(OCH ₃) ₂ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OP}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	77-80
519	"	"	"	5-O-  -OCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{OCHCOOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ^{20.5} 1.5985
520	"	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OSO ₂ -  -CH ₃	112-114
521	CH ₂	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ CN	113-114
522	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5855
523	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ COOCH ₂ C≡CH	n _D ^{20.5} 1.5992
524	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	75-77
525	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOC ₂ H ₅	147-148.5
526	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOCHC ₃ H ₇ $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	147-149
527	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOCH ₂ C≡CH	116.5-117.5
528	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOCH ₃	161-164
529	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CH=CHCOOH	205-207








(Fortsetzung von Tabelle I)

545	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOC ₂ H ₅ C ₄ H ₉	58-60
546	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHC=CH 	n _D ^{19.5} 1.6066
547	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COO ¹ C ₃ H ₇	90-91
548	"	"	"	2-F, 5-COO ¹ C ₃ H ₇	107.5-108.5
549	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHC ₃ H ₇ CH ₃	78-80
550	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCH=CHCOO ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	89.5-91
551	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCH=CHCOOCH ₃ CH ₃	87-88
552	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ 	91-93
553	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ 	110-111.5
554	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	n _D ^{22.5} 1.5671
555	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₃ OCH ₃	n _D ^{22.5} 1.5596
556	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₃ H ₆ (OC ₃ H ₆) ₃ OCH ₃	n _D ^{21.5} 1.5115
557	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ Si(CH ₃) ₃	98-101
558	"	"	"	4-Cl, 5-COOCH ₃	101-102
559	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₃	99-100.5
560	"	"	"	4-Cl, 5-COOH	229 Zers.
561	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOH	210-213
562	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COON=C-CH ₃ CH ₃	118-119.5
563	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COONa	285-286
564	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CO- 	n _D ²⁶ 1.6210



(Fortsetzung von Tabelle I)

565	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH C ₂ H ₅	n _D ²² 1.6036
566	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN C ₂ H ₅	91-92
567	"	"	6-CH ₃	"	n _D ²⁸ 1.6001
568	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ C ₂ H ₅	59-60
569	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO ⁱ C ₃ H ₇ C ₂ H ₅	70-70.5
570	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH C ₂ H ₅	91.5-92
571	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₃ C ₂ H ₅	76-78
572	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOH C ₂ H ₅	118-120
573	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH C ₃ H ₇	77-80
574	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH C ₄ H ₉	75-78
575	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH C ₅ H ₁₁	64-67
576	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O ⁱ C ₃ H ₇	n _D ²⁸ 1.6012
577	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC=NOCOCH ₂ Cl / CH ₃ NH ₂	128-129
578	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{21.5} 1.5912
579	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH CH ₃	124-126
580	"	"	6-CH ₃	"	85-86







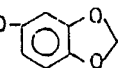




(Fortsetzung von Tabelle I)

581	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ Br CH ₃	$n_D^{20.5} 1.5879$
582	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ O-  CH ₃	$n_D^{20.5} 1.6100$
583	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ SC ₂ H ₅ CH ₃	$n_D^{20} 1.5989$
584	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ SCH ₂ -  CH ₃	$n_D^{20.5} 1.6003$
585	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH ₂ S-  CH ₃	$n_D^{20.5} 1.6205$
586	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCH=CHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	$n_D^{22} 1.5837$
587	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCN CH ₃	93-95
588	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCO-N  CH ₃	108-110
589	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  CH ₃	98.5-99.5
590	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  CH ₃	$n_D^{22.5} 1.5751$
591	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  CH ₃ C≡CH	115-116
592	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCC≡CH CH ₃ CH ₃	143.5-144
593	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₁₀ H ₂₁ CH ₃	$n_D^{23.5} 1.5450$
594	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	61.5-62.5
595	"	"	6-C ₂ H ₅	"	81-82

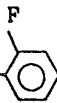
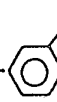
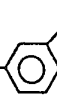
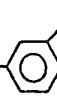
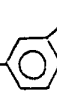
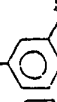
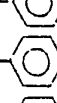
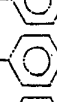
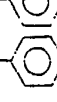
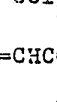
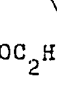



(Fortsetzung von Tabelle I)

596	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₃ H ₇ CH ₃	n _D ^{19.5} 1.5687
597	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC≡CH CH ₃ C ₂ H ₅	103-104
598	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO ¹ C ₃ H ₇ CH ₃	71-72
599	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	n _D ^{20.5} 1.5640
600	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	107-109
601	"	"	6-CH ₃	"	116-116.5
602	"	"	6,6-(CH ₃) ₂	"	n _D ²³ 1.5814
603	"	"	6-C ₂ H ₅	"	92-94
604	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH ₂ Cl CH ₃	58.5-60.5
605	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ^{22.5} 1.5711
606	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₄ OCH ₂ -  CH ₃	n _D ^{18.5} 1.5946
607	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ CH=CCl ₂ CH ₃	n _D ^{22.5} 1.5929
608	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ Si(CH ₃) ₃ CH ₃	n _D ²⁰ 1.5615
609	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₃ CH ₃	73-75
610	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCHC≡CH CH ₃ 	n _D ²¹ 1.5957
611	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOH CH ₃	103-105







(Fortsetzung von Tabelle I)

612	-CH ₂ -	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOON=C-CH ₃ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{19.5}$ 1.5804
613	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOO-  $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	142-143
614	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CSNH ₂ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	134.5-135
615	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ - 	81-83
616	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ -N 	110-112
617	"	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	104-106.5
618	"	"	6-CH ₃	"	129-130
619	"	"	6-C ₂ H ₅	"	149-150
620	"	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-(OC ₂ H ₄) ₃ OCH ₃	$n_D^{17.5}$ 1.5740
621	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-(OC ₂ H ₄) ₄ OCH ₃	$n_D^{19.5}$ 1.5572
622	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ CHSCH ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{26} 1.6132
623	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₃ H ₆ O- 	82-83
624	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	130-131
625	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	127-128
626	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O ₂ H ₄ O- 	102-103
627	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ O- 	79-80
628	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCH ₃	69-70
629	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCH=CH ₂	61-62
630	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OCONHCH ₃	102-103
631	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ OH	65-65.5
632	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	96-97
633	"	"	"	2-Br, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	121-123
634	"	"	"	4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	98-100



(Fortsetzung von Tabelle I)

635	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	87-88
636	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	71-72
637	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	87-88
638	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	96-97
639	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	96-97
640	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	85-86
641	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	117-118
642	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	105-107
643	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	136-137.5
644	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	74-75
645	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	46-47
646	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	124-125
647	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CCl ₂	112-113
648	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ CH=CHCOOC ₂ H ₅	$n_D^{19.5}$ 1.5865
649	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COO- 	113-115
650	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOC ₂ H ₅	141-143
651	"	"	"	" (CH ₃ -  -SO ₃ H salt)	142-144
652	"	"	"	" (HCl Salz)	150-151
653	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COO ¹ C ₃ H ₇	115-117
654	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	71-74
655	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ C≡CH	140-142
656	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ CH=CH ₂	97-99
657	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ CHClCH ₂ Cl	107-110

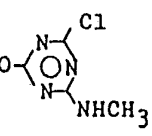

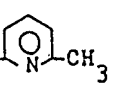


(Fortsetzung von Tabelle I)

658	$\begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₃	104.5-105
659	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	6-CH ₃	*	124-126
660	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOH	162-163
661	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OC ₂ H ₅	44-45
662	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₃	68-69
663	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ O-  -Cl	82-83
664	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	101-102
665	"	6-C ₂ H ₅	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S- 	106-108
666	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCH=CHCH ₂ COOC ₂ H ₅	n _D ^{19.5} 1.5975
667	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHC≡CH	137-139
668	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ 	159-160
669	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OH 	161-163
670	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OH, 6-I	58-60
671	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	107-109
672	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	—	4-Cl	250 up
673	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	—	"	94-97
674	$\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	130-132
675	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	75-78
676	"	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOCH ₂ C≡CH CH ₃	138-138.5
677	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	4-Cl	120-122
678	$\begin{array}{c} -\text{CH-S}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	2-F, 4-Cl	97-100



(Fortsetzung von Tabelle I)

679	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	S	—	2-F, 4-Cl, 5-OCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	79-80.5
680	"	S	—	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₃	101-103
681	CH ₂	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-COOC(CH ₃) ₂ COOCH ₃	117-119
682	-O-	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOCH ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	173-176
683	CH ₂	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	83-84
684	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOCH ₃ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	158-160
685	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O-C(=S)-N(CH ₃) ₂	142.5-143.5
686	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHC≡CH $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	115.5-117
687	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH(COOC ₂ H ₅) ₂	118-119.5
688	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₂ CH ₂ O- 	
689	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₆ OCH ₃	n _D ^{20.5} 1.5429
690	-O-	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC-CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	173-175
691	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCH=CHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n _D ^{21.5} 1.5767
692	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COO ^t C ₄ H ₉	124-126
693	CH ₂	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	145-146.5
694	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCH ₂ CH=CHCOOC ₂ H ₅	115-116
695	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOC ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅	52-53



(Fortsetzung von Tabelle I)

696	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-O- 	199.5-201
697	-CH ₂ -CH ₂ -	S	—	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	111-112
698	-C- COOC ₂ H ₅ OH	S	6,6-(CH ₃) ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOCH ₃	108.5-109
699	-CH ₂ -	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OC ₂ H ₄ O- 	124-125
700	-O-	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ O- 	n _D ^{18.5} 1.6119
701	-CH ₂ -	"	"	"	96-99
702	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	121.5-122.5
703	-O-	"	"	"	118-120
704	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₂ C≡CH	72-73
705	-CH ₂ -	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH=CHCOOC ₂ H ₅	72-73
706	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ SCH ₃	n _D ^{24.5} 1.6135
707	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-SCH ₂ COO ⁱ C ₃ H ₇	79-82
708	"	"	"	2,4-F ₂ , 3-OCH ₂ C≡CH	n _D ^{24.5} 1.5936
709	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₂ OCH ₃	n _D ²⁶ 1.5840
710	"	"	"	2,4-F ₂ , 3-COOC ₂ H ₅	n _D ²⁶ 1.5765
711	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCC(=CH) CH ₃	135-136
712	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	42-43
713	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CF ₃	80-81

(Fortsetzung von Tabelle I)

714	-CH ₂ -	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCC}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	45-50
715	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ COOC ₂ H ₄ O- 	
716	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COCH ₃	93-94
717	"	"	"	2-F, 5-COOCHCOOC ₂ H ₅ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	$n_D^{24.5}$ 1.5605
718	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOO ^t C ₄ H ₉ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	89-93
719	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOO ¹ C ₃ H ₇ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	92-96
720	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COOCHCOOC ₃ H ₇ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	$n_D^{23.5}$ 1.5608
721	"	"	"	2-F, 5-COOC-CN $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	114-115
722	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-C=NOH $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	158-170
723	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-C=NOCH ₂ COOCH ₃ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	$n_D^{24.5}$ 1.5685
724	"	"	"	2-F, 5-COOH	213-214
725	"	"	"	2-F, 5-COO ^t C ₄ H ₉	113-114.5
726	-O-	"	"	2-F, 4-Cl, 5-CN	136-138
727	-CH ₂ -	"	"	"	167.5-169
728	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COS ¹ C ₃ H ₇	$n_D^{25.5}$ 1.6195
729	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-COCH(OCH ₃) ₂	89-90.5
730	-O-	"	"	2-F, 4-Cl, 5-O- 	$n_D^{24.5}$ 1.5647
731	-CH ₂ -	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCHOCH ₃ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	$n_D^{24.5}$ 1.5900

(Fortsetzung von Tabelle I)

732	CH ₂	S	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-OCHOC ₂ H ₅ CH ₃	74-76
733	"	"	"	4-Cl, 5-O-  -OCHCOOC ₂ H ₅ CH ₃	n _D ²⁴ 1.6080
734	-O-	"	"	"	n _D ²⁴ 1.5850
735	CH ₂	"	"	4-Cl, 5- 	n _D ²⁴ 1.6530
736	-O-	"	"	"	153-154
737	CH ₂	"	"	2-F, 4-Cl, 5-NHCHCON(CH ₃) ₂ CH ₃	105-106
738	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ S ¹ C ₃ H ₇	66.5-67
739	-O-	"	"	"	64-65
740	CH ₂	"	"	2-F, 4-Cl, 5-SCH ₂ COOH	# ¹
741	CH ₂ S-	"	6=CH ₂	2-F, 4-Cl, 5-OCH ₂ C≡CH	# ²
742	CH ₂	"	6-CH ₃	2-F, 4-Cl, 5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	111-113
743	"	"	"	2-F, 4-Cl, 5-SCHCOOCH ₃ CH ₃	n _D ²⁸ 1.6000

*1: H-NMR (90 MHz) (in CDCl₃) δ 1.3 (3H, d), 2.1-2.6 (1H, m), 2.7-3.2 (2H, m), 3.2-3.6 (1H, m), 3.9-4.2 (1H, m), 3.65 (2H, s), 6.8 (1H, d), 7.1 (1H, d)

*2: H-NMR (270 MHz) (in CDCl₃) δ 2.60 (1H, t), 3.72 (2H, s), 4.58 (2H, s), 4.75 (2H, d), 5.20 (2H, d), 6.86 (1H, d), 7.22 (1H, d)

Wie schon weiter oben erwähnt, weisen die erfindungsgemässen Verbindungen eine überlegene herbizide Aktivität auf. Die Verbindungen können direkt auf die Erde als Vorlaufbehandlung oder auf das Blattwerk der Pflanzen in der Nachaufbehandlung verwendet werden, oder man kann sie innig mit der Erde vermischen. Die aktiven Verbindungen werden gewöhnlich für die Erde oder für das Blattwerk der Pflanzen in einer Menge von 1 g oder mehr pro 10 Are eingesetzt.

Herbizide Zusammensetzungen, die eine erfindungsgemässe Verbindung als aktiven Bestandteil enthalten, kann man formulieren, indem man sie mit geeigneten Trägermaterialien formuliert und zwar in solch einer Form, wie sie allgemein für Agriculturnchemikalien geeignet ist, wie z.B. netzbare Pulver, wasserlösliche Pulver, Granulate, emulgierbare Konzentrate und fließbare Formulierungen. Als feste Trägermaterialien können Talk, weisse Kohle, Bentonit, Ton, Diatomeenerde oder ähnliche eingesetzt werden. Als flüssige Trägermaterialien verwendet man in der Regel Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol, Kerosen, Mineralöl, Cyclohexan, Cyc-

lohexanon, Dimethylformamid oder ähnliche. Falls nötig, kann man ein oberflächenaktives Mittel hinzugeben, damit man eine homogene und stabile Formulierung erhält.

⁴⁵ Die erfindungsgemässen Verbindungen können ebenfalls mit anderen Chemikalien, wie sie in der Landwirtschaft und im Gartenbau eingesetzt werden und die mit den erfindungsgemässen Verbindungen verträglich sind, formuliert werden. Solche Chemikalien können Klassen der allgemein bekannten Fungizide, Insectizide, Acarizide, Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren umfassen. Insbesondere, indem man die erfindungsgemässen Verbindungen mit anderen Herbiziden vermischt, kann man ihre Dosierung herabsetzen und man kann auch eine höhere Wirkung, hervorgerufen ⁵⁵ durch eine synergistische Funktion der beiden Chemikalien, erwarten.

Die bekannten Herbizide, die mit den erfindungsgemässen Verbindungen vermischt werden können, sind z.B. Benthiocarb, Molinate, MY-93 (S-2,2-Dimethylbenzil)-1-piperidincarbothiat) oder andere Herbizide des Carbamat-Typs; ⁶⁰ Thiocarbamat-Typ Herbizide; Butachlor, Pretilachlor oder andere Diphenylether-Typ-Herbizide; Pyrazolat, Pyrazoxyfen oder andere Pyrazol-Typ-Herbizide; Chlorsulfuron, Sulfometuron oder andere Sulfonylharnstoff-Typ-Herbizide; ⁶⁵ MCP, MCPB oder andere Phenoxyalkancarbonsäure-Typ-Herbizide; Diclofop-Methyl oder andere Phenoxy-propionsäure Typ-Herbizide; Fluazifopbutyl oder andere Pyridyl-oxyphenoxypropionsäure-Typ-Herbizide; Piperophos, Dym-

ron, Bentazon, Oxadiazon, NTN-801 (2-Benzothiazol-2-yl-oxy-N-methyl-acetoanilid), Naproanilid, HW-52 (4-Ethoxy-methoxy-benzo-2',3'-dichloranilid), KNW-242 (1-(3-Methyl-phenyl)-5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-carboxamid), S-47 (N-(α,α -Dimethylbenzyl)-d-bromtertiärbutylacetoamid, Sethoxydim, Alloxydim-natrium und andere Cyclohexandion-Typ-Herbizide. Man kann diese Herbizide in verschiedenen Kombinationen ebenfalls mit Pflanzenöl oder einem Ölkonzentrat vermischen.

Die Konzentration des aktiven Bestandteils in einer herbiziden Zusammensetzung kann variieren, abhängig vom Typ der Formulierung und die Konzentration beträgt z.B. 5–80 Gew.-%, vorzugsweise 30–60 Gew.-% in einem benetzbaren Pulver; sie beträgt im allgemeinen 70–95 Gew.-% vorzugsweise 80–90 Gew.-% in einem in Wasser löslichen Pulver; sie kann 5–70 Gew.-%, vorzugsweise 10–40 Gew.-% in einem emulgierbaren Konzentrat betragen; sie beträgt 10–70 Gew.-%, vorzugsweise 20–50 Gew.-% in einer fließbaren Zusammensetzung und sie kann 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–5 Gew.-% in einem Granulat betragen.

Ein auf diese Weise hergestelltes benetzbares Pulver, ein in Wasser lösliches Pulver oder ein emulgierbares Konzentrat können mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnt werden und als flüssige Suspension oder als eine flüssige Emulsion für die Behandlung von Erde und dem Blattwerk der Pflanzen eingesetzt werden. Ausserdem kann man eine fließbare Formulierung und ein Granulat direkt für die Erde oder für die Behandlung des Blattwerkes einsetzen, sonst kann man diese Formulierungen mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnen und sie als flüssige Suspension für die Behandlung von Erde und des Blattwerkes von Pflanzen einsetzen.

In den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen der herbiziden Zusammensetzung beschrieben:

Beispiel 21

Benetzbares Pulver	
	Gewichtsteile
Verbindung Nr. 683	50
Weisse Kohle	12
Diatomeenerde	30
Natriumalkylsulfat	8

Diese Bestandteile werden homogen vermischt und zu feinen Teilchen reduziert, wobei man ein benetzbares Pulver erhält, das 50% des aktiven Bestandteils aufweist. Bei der Verwendung kann es, falls gewünscht, mit Wasser auf eine bestimmte Konzentration verdünnt werden und dann kann man es als Suspension versprühen.

Beispiel 22

Emulgierbares Konzentrat	
	Gewichtsteile
Verbindung Nr. 430	40
Xylol	35
Dimethylformamid	15
Polyoxyethylenphenylether	10

$$\text{Grad der Schädigung (\%)} = \frac{\text{(Frischgewicht der (unbehandelten Erde)) (Frischgewicht der (behandelten Erde))}}{\text{Frischgewicht der behandelten Erde}} \times 100$$

Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Die Bestandteile werden miteinander vermischt und aufgelöst, um ein emulgierbares Konzentrat herzustellen, das 40% des aktiven Bestandteils enthält. Bei der Verwendung wird es auf die gewünschte Konzentration mit Wasser verdünnt und es kann als Emulsion versprüht werden.

Beispiel 23

Fließbare Formulierung	
	Gewichtsteile
10 Verbindung Nr. 609	30
Sun-Spray-7N (Handelsprodukt der Sun Oil Co., Ltd.)	60
Polyoxyethylenalkylether	5
Sorbitanalkylat	5

Die Bestandteile werden homogen miteinander vermischt, wobei eine fließbare Formulierung entsteht, die 30% des aktiven Bestandteils enthält.

Beispiel 24

Granulat	
	Gewichtsteile
Verbindung Nr. 197	3
Talk	40
2 ¹ Ton	40
Bentonit	10
Natriumalkylsulfat	7

Die Bestandteile werden homogen miteinander vermischt, wobei man ein Granulat erhält, das 3% des aktiven Bestandteils aufweist.

Die herbiziden Wirkungen der Verbindungen werden durch die nachfolgenden Tests gezeigt:

35 Test 1: Reisfeld-Test

Samen von Barnyardgrass *Echinochloa crus-galli*, Monochoria vaginalis, *Scirpus Hotarui* und kleinblumigem *Cyperus difformis* wurden 0,2 bis 0,5 cm tief in Plasticttöpfe, die 15 cm tief waren und einen Durchmesser von 14 cm hatten, 40 gepflanzt, wobei die Plasticttöpfe Erde von einem Reisfeld enthielten und man pflanzte zwei Reispflanzen der Sorte Nihonbare, die 2–3 Blätterstufen aufwiesen, in diesen Topf. Am nächsten Tag wässerte man die Töpfe 2–3 cm tief. Sofort wendete man Körner einer jeden erfindungsgemässen 45 Verbindung in der in der Tabelle angegebenen Dosierung an. Die Töpfe wurden in einem Treibhaus aufbewahrt.

Drei Wochen nach der Behandlung wurde der Grad der Beschädigung einer jeden Pflanze beobachtet und in der Skala mit Werten von 0–10 bewertet, wobei diese Werte die folgende Bedeutung haben:

Index	Grad der Beschädigung
0	0%
2	20–29%
55 4	40–49%
6	60–69%
8	80–89%
10	100%

60 Die Indexe 1, 3, 5, 7 und 9 bedeuten einen Zwischengrad zwischen 0 und 2, 2 und 4, 4 und 6, 6 und 8 bzw. 8 und 10.

Tabelle II

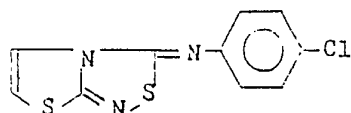
Verbindung Nr.	Anwendungsgrad des aktiven Bestandteils (g/10 a)	Grad der Schädigung				
		Reispflanze	B.G.* ¹	D.T.W.* ²	B.R.* ³	S.U.P.* ⁴
10	50	1	4	10	10	10
13	50	1	10	10	10	10
15	50	1	0	10	10	10
28	50	0	5	10	10	10
54	50	0	3	10	9	8
73	50	0	0	10	10	9
106	50	0	10	10	10	10
115	50	0	9	10	10	10
117	50	0	9	10	10	10
119	25	0	10	10	10	10
123	50	0	10	10	10	10
127	25	0	10	10	10	10
133	50	0	10	10	10	10
134	50	0	9	10	10	10
138	50	1	8	10	8	10
142	50	0	3	10	10	10
151	50	3	9	10	9	10
182	50	0	4	10	10	10
188	50	0	6	10	9	10
194	25	1	10	10	10	10
196	50	0	10	10	10	10
197	50	0	10	10	10	10
199	50	0	9	10	10	10
202	50	0	4	10	10	10
205	50	0	10	10	10	10
207	25	0	9	10	10	10
209	50	1	9	10	10	10
212	25	0	0	10	10	10
213	50	1	10	10	10	10
214	50	1	10	10	10	10
216	50	1	9	10	10	10
219	50	0	10	10	9	10
220	50	0	3	10	10	10
223	50	0	8	10	7	9
224	50	0	10	10	10	10
227	25	0	4	10	10	10
231	50	1	9	10	10	10
234	50	0	0	10	10	10
239	25	0	7	10	10	9
241	50	0	10	10	10	10
251	50	0	3	10	10	9
256	50	0	9	10	10	10
258	25	0	3	10	10	8
263	50	0	10	10	7	10
270	50	1	8	10	10	10
292	50	0	2	10	5	8
304	50	2	3	10	9	7
309	50	0	1	10	10	10
316	50	1	10	10	10	10
318	50	0	10	10	10	10
328	50	0	10	10	10	10
331	50	0	0	10	10	10
335	50	0	10	10	10	10
341	50	0	3	10	10	10
345	25	0	2	10	10	10
350	50	0	10	10	10	10
361	50	0	6	10	10	10
368	25	0	0	10	10	10
378	50	1	7	10	10	10
381	50	0	0	10	9	10
386	50	2	9	10	3	10
396	50	1	8	10	10	10

Tabelle II (Fortsetzung)

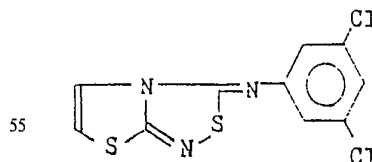
398	50	1	4	10	10	10
409	50	0	2	10	9	9
415	50	0	7	10	10	10
418	50	0	2	10	10	10
421	50	2	7	10	10	10
430	25	1	10	10	10	10
438	25	1	10	10	10	10
439	25	0	5	10	10	10
444	25	0	10	10	10	10
458	50	0	10	10	7	10
461	50	0	10	10	10	10
465	50	1	10	10	10	10
483	50	2	10	10	10	10
487	25	0	0	9	3	9
494	50	0	10	10	8	10
505	50	0	10	10	5	10
511	50	0	3	10	10	10
514	50	0	2	10	10	10
527	50	0	4	10	8	9
565	50	2	10	10	10	10
574	50	1	10	10	10	10
580	50	0	10	10	10	10
584	50	0	10	10	4	10
589	50	1	3	10	10	10
616	50	1	10	10	10	10
618	50	0	10	10	10	10
623	50	1	10	10	10	10
629	50	0	3	10	10	10
636	50	1	10	10	8	10
663	50	0	4	10	7	10
668	50	0	8	10	5	10
674	50	0	5	10	10	10
693	50	0	10	10	8	10
697	50	0	10	10	3	10
711	50	0	10	10	6	10
716	50	0	7	10	9	10
730	50	0	4	10	3	10
Vergleichs-						
verbindung						
*1)	100	0	4	8	4	1
(2)	100	0	1	2	1	2

- *1: B.G. ... Echinochloa crus-galli
 *2: D.T.W. ... Monochoria vaginalis
 *3: B.R. ... Scirpus Hotarni
 *4: S.U.P. ... kleinblumiges Cyperus diffornis

*(1)



(2)



Test 2: Nachauflaufbehandlungs-Test

Samen von *Chenopodium album*, *Amaranthus retroflexus*, *Cyperus microiria* und Sojabohnen wurden in Tontöpfe (12 cm tief und ein Durchmesser von 16 cm) gepflanzt, die Lehmerde enthielten und man liess in einem Treibhaus wachsen. Wenn die Pflanzen zu einer Höhe von 3–10 cm gewachsen waren, sprühte man wässrige Suspensionen, herge-

60

stellt durch Verdünnung eines emulgierbaren Konzentrates mit Wasser auf eine spezifische Konzentration (500 ppm) auf das Blattwerk der Pflanzen in einer Menge von 100 l/10a unter Verwendung einer Micro-Sprayvorrichtung. Drei Wochen nach der Behandlung beobachtete man den Grad der Verletzung jeder Pflanze und bewertete ihn nach der gleichen Skala wie in Test 1. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Verbindung Nr.	Anwendungsgrad- des aktiven Bestandteils g/10 a)	Sojabohnen	Grad der Schädigung		
			L.Q.* ⁵	P.W.* ⁶	S.D.* ⁷
11	50	5	10	10	10
14	25	3	10	10	10
124	25	2	10	9	10
125	50	3	10	10	10
139	50	1	10	10	10
140	25	1	10	7	10
150	25	2	9	10	10
152	25	4	10	8	8
153	25	1	7	8	7
157	50	2	10	9	7
161	25	2	9	9	8
171	25	1	10	10	9
173	50	5	10	10	10
175	50	3	10	9	10
176	50	2	10	10	10
183	25	1	8	9	8
190	25	2	9	7	7
243	50	5	9	10	10
245	25	1	5	9	8
266	25	3	10	10	10
269	25	6	10	10	10
272	25	4	10	10	10
274	50	4	10	10	10
277	25	1	7	10	9
279	25	2	10	10	10
281	25	3	10	9	10
282	50	5	10	10	10
320	50	2	9	10	10
325	25	3	10	10	10
330	25	3	10	10	10
353	25	4	10	10	10
356	25	5	8	10	9
358	25	1	8	10	8
360	50	2	10	10	10
365	50	3	10	10	10
366	25	3	10	10	10
369	25	4	10	10	10
374	25	3	10	10	10
376	25	4	10	9	9
379	50	5	10	10	10
387	25	4	10	10	10
390	25	2	9	9	9
391	25	2	9	10	9
393	50	4	10	10	10
394	25	1	9	8	8
399	25	6	10	7	8
404	25	5	10	10	10
410	50	4	10	7	9
411	25	2	9	9	8
419	25	5	10	10	7
420	25	7	10	10	10
449	50	6	10	10	10
456	25	9	9	10	9
477	25	3	8	8	5
480	50	6	10	10	10
492	25	4	10	10	10
510	25	3	10	10	10
522	50	3	10	10	10
532	50	4	10	10	10
533	50	2	10	10	10
535	50	7	10	10	10
536	25	2	10	10	10

(Fortsetzung Tabelle III)

537	50	4	10	10	10
544	50	4	10	10	10
545	50	4	10	10	10
546	50	2	10	10	10
550	50	7	10	10	10
555	50	3	10	10	10
561	50	4	10	10	10
562	50	2	10	10	10
568	50	4	10	10	10
569	50	3	10	10	10
571	50	4	10	10	10
572	50	2	10	10	10
591	50	1	10	10	10
592	50	2	7	6	5
593	25	2	9	9	8
595	25	5	10	10	10
597	25	3	10	10	10
598	25	4	10	10	10
604	25	4	10	10	10
605	25	4	10	10	10
606	25	2	10	10	10
607	50	6	10	10	10
608	25	5	10	9	9
609	25	1	10	10	10
610	25	5	10	9	9
611	25	5	10	10	10
612	50	3	10	10	10
613	50	2	10	10	10
626	50	6	10	10	10
632	25	7	10	10	10
635	50	8	10	10	10
638	25	4	10	10	10
641	50	7	10	10	10
646	50	7	10	10	10
650	50	2	10	10	10
653	50	1	10	10	10
659	50	1	10	10	10
660	50	5	10	10	10
665	25	6	9	8	9
683	25	2	10	10	10
686	50	10	10	10	10
689	50	8	10	10	10
690	50	8	10	10	10
691	50	10	10	10	10
694	50	3	10	10	10
707	25	1	10	10	10
718	50	6	10	10	10
719	25	2	10	10	10
720	25	2	10	10	10
721	50	3	10	10	10
725	50	1	6	9	7
728	50	6	10	10	10
730	50	9	10	10	10
733	50	8	10	10	10

Vergleichs-
verbindung

*(1)	400	4	3	3	4
(2)	400	3	0	1	2

*5: L.Q. . . . Chenopodium album

*6: P.W. . . . Amaranthus retroflexus

*7: S.D. . . . Cyperus microiria

*(1) Die gleichen Verbindungen, wie in Tabelle II gezeigt

(2)