



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 131/00
A 01 N 37/50



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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

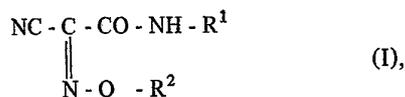
⑪

628 025

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6449/77</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 25.05.1977</p> <p>⑳ Priorität(en): 28.05.1976 DE 2623847 16.12.1976 DE 2657145</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.02.1982</p> <p>④ Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1982</p>	<p>㉓ Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>㉗ Erfinder: Dr. Wilhelm Brandes, Köln 80 (DE) Dr. Werner Daum, Krefeld 1 (DE) Dr. Peter Kraus, Köln 80 (DE)</p> <p>㉘ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	--

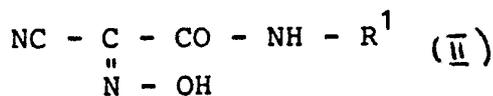
⑤ Verfahren zur Herstellung von neuen Oximäthern des Isonitrosocyanacetamids.

⑤ Neue Oximäther des Isonitrosocyanacetamids der allgemeinen Formel I



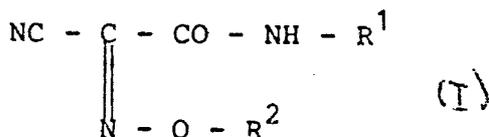
in welcher die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, werden erhalten, indem man ein Isonitrosocyanacetamid-Derivat der Formel II mit einer Halogen-Verbindung der Formel III in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Die neuen Oximäther können als wenigstens eine Wirkstoffkomponente in fungiziden Mitteln verwendet werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Oximäthern des Isonitrosocyanacetamids der allgemeinen Formel I



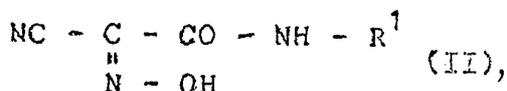
in welcher

R¹ für Wasserstoff oder die Gruppe -CO-NHR³ steht, wobei

R³ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4-Kohlenstoffatomen sein kann, und

R² für Phenyl steht, welches durch Nitro-, Trifluormethyl- und/oder Cyano-Gruppen substituiert ist, und weiterhin noch zusätzlich halogensubstituiert sein kann, und ferner für Benzyl steht, welches im aromatischen Teil durch Benzoyl, Mono- oder Dihalogenbenzoyl, Phenyl, Phenoxy und/oder Alkoxy mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und ferner für Diphenylmethyl oder Triphenylmethyl steht, wobei die genannten Reste an den Phenylkernen durch Phenyl, Cyano, Trifluormethyl, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen durch den Methylthio-Rest oder durch Halogen weiter substituiert sein können, ausserdem für eine 2fach substituierte Methylgruppe steht, deren erster Substituent das tert.-Butyl-carbonyl-Radikal und deren zweiter Substituent ein gegebenenfalls halogeniertes Phenoxy- oder Biphenyloxy-Radikal ist und schliesslich für Cyclohexylaminocarbonyl-methyl, Dicyclohexylaminocarbonyl-methyl, Phenylaminocarbonyl-methyl und Diphenylaminocarbonyl-methyl steht, welche Reste am Methylrest durch 1 bis 2 Alkylgruppen mit je bis 4 Kohlenstoffatomen und am Phenylkern durch Halogen und/oder Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen weiter substituiert sein können.

ist dadurch gekennzeichnet, dass man Isonitrosocyanacetamid-Derivate der Formel II

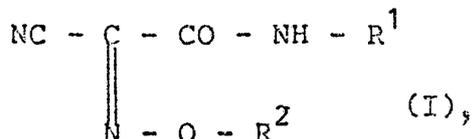


in welcher R¹ die oben genannte Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel III



in welcher X für Chlor, Brom oder Jod steht und R² die oben angegebene Bedeutung besitzt, in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

2. Verwendung der neuen Oximäther des Isonitrosocyanacetamids der allgemeinen Formel I



in welcher

R¹ für Wasserstoff oder die Gruppe -CO-NHR³ steht, wobei

R³ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4-Kohlenstoffatomen sein kann, und

R² für Phenyl steht, welches durch Nitro-, Trifluormethyl- und/oder Cyano-Gruppen substituiert ist, und weiterhin noch zusätzlich halogensubstituiert sein kann, und ferner für Benzyl steht, welches im aromatischen Teil durch Benzoyl, Mono- oder Dihalogenbenzoyl, Phenyl, Phenoxy und/oder Alkoxy mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und ferner für Diphenylmethyl oder Triphenylmethyl steht, wobei die genann-

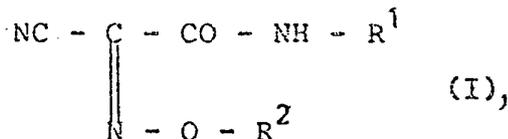
ten Reste an den Phenylkernen durch Phenyl, Cyano, Trifluormethyl, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen durch den Methylthio-Rest oder durch Halogen weiter substituiert sein können, ausserdem für eine 2fach substituierte Methylgruppe steht, deren erster Substituent das tert.-Butyl-carbonyl-Radikal und deren zweiter Substituent ein gegebenfalls halogeniertes Phenoxy- oder Biphenyloxy-Radikal ist und schliesslich für Cyclohexylaminocarbonyl-methyl, Dicyclohexylaminocarbonyl-methyl, Phenylaminocarbonyl-methyl und Diphenylaminocarbonyl-methyl steht, welche Reste am Methylrest durch 1 bis 2 Alkylgruppen mit je bis 4 Kohlenstoffatomen und am Phenylkern durch Halogen und/oder Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen weiter substituiert sein können, als wenigstens eine Wirkstoffkomponente in fungiziden Mitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Oximäthern des Isonitrosocyanacetamids.

Wie bereits lange bekannt ist, werden als Fungizide in der Landwirtschaft und im Gartenbau insbesondere das Zink-äthyl-1,2-bis-dithiocarbamidat und das N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid verwendet; die genannten Verbindungen besitzen unter den Handelsprodukten eine grosse Bedeutung [vgl. R. Wegler, «Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel», Band 2, Seiten 65 und 108, Berlin/Heidelberg/New York (1970)]. Die Wirkung bei niedrigen Aufwandkonzentrationen ist jedoch nicht immer befriedigend. Auch sind diese Fungizide nicht curativ einsetzbar.

Weiterhin bekannt ist die fungizide Wirkung von einigen Isonitrosocyanacetamid-Derivaten (vgl. hierzu die DE-OS 2 118 317, 2 312 956, 2 350 910, 2 436 654 und 2 436 655 und die US-PS 3 919 284, 3 954 922 und 3 957 847.) Auch hier ist die Wirksamkeit bei niedrigen Aufwandmengen nicht zuverlässig und bei normalen Konzentrationen werden Pflanzenschäden gesehen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von neuen Oximäthern des Isonitrosocyanacetamids der allgemeinen Formel I



in welcher

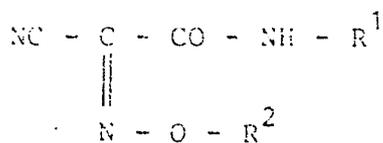
R¹ für Wasserstoff oder die Gruppe -CO-NHR³ steht, wobei

R³ Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 4-Kohlenstoffatomen sein kann, und

R² für Phenyl steht, welches durch Nitro-, Trifluormethyl- und/oder Cyano-Gruppen substituiert ist, und weiterhin noch zusätzlich halogensubstituiert sein kann, und ferner für Benzyl steht, welches im aromatischen Teil durch Benzoyl, Mono- oder Dihalogenbenzoyl, Phenyl, Phenoxy und/oder Alkoxy mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und ferner für Diphenylmethyl oder Triphenylmethyl steht, wobei die genannten Reste an den Phenylkernen durch Phenyl, Cyano, Trifluormethyl, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen durch den Methylthio-Rest oder durch Halogen weiter substituiert sein können.

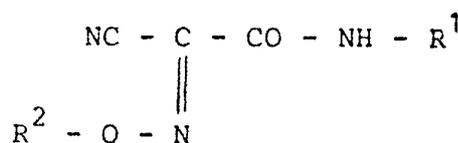
Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen weisen gewöhnlich starke fungizide Eigenschaften auf.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Stoffe können als Oximderivate in zwei verschiedenen geometrischen Strukturen vorliegen:



(Ia)

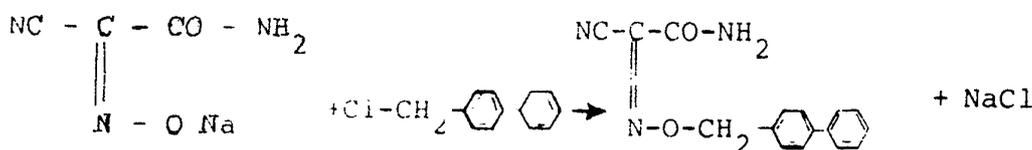
bzw.



(Ib)

Im folgenden wird auf die Angabe der räumlichen Struktur gewöhnlich verzichtet; für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung sollen die angegebenen Formeln (Ia) in jedem Fall auch die entsprechende Formel gemäss der räumlichen Struktur (Ib) mitumfassen.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen zeigen beispielsweise eine gute fungizide Wirkung. Sie sind im allgemeinen protektiv, curativ und sogar eradikativ anwendbar, ausserdem haben sie systemische und/oder locosystemische Eigenschaften. Überraschenderweise zeigen sie normalerweise eine bessere Pflanzenverträglichkeit als die nach dem Stand der Technik bekannten Isonitrosocyanacetamid-Derivate. Gegenüber den Dithiocarbamidaten und dem N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid besitzen sie beispielsweise den Vorteil curativer und eradikativer Wirkung.



Die als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemässe Verfahren zu verwendenden Isonitrosocyanacetamid-Derivate sind durch die Formel (II) definiert. In dieser Formel steht R^1 vorzugsweise für Wasserstoff und die Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}_2$, somit also die Formel (II) vorzugsweise für Isonitrosocyanacetamid und Isonitrosocyanacetylarnstoff. Diese Verbindungen sind schon lange bekannt [vgl. Ber. 42, S. 738, 740, 741 (1909)].

Weiterhin werden für die erfindungsgemässe Umsetzung die Halogen-Verbindungen der allgemeinen Formel (III) benötigt. In dieser Formel steht R^2 vorzugsweise für einen durch 1 bis 3 Nitro- und/oder Trifluormethyl-Gruppen substituierten Phenylrest, der zusätzlich noch chlosubstituiert sein kann; ferner vorzugsweise für einen im aromatischen Teil durch Phenyl-, Benzoyl, Monochlorbenzoyl, Dichlorbenzoyl, Phenoxy oder Alkoxy mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen substituierten Benzylrest; ferner vorzugsweise für einen Diphenylmethyl- oder Triphenylmethyl-Rest, der gegebenenfalls an einem Phenylkern vorzugsweise durch eine Phenyl-, Cyano- oder Trifluormethyl-Gruppe, durch Fluor oder Chlor substituiert sein kann; weiterhin vorzugsweise für eine zweifach substituierte Methylgruppe, deren erster Substituent das tert.-Butylcarbonyl-Radikal und deren zweiter Substituent ein gegebenenfalls chloriertes Phenoxy- oder Biphenyloxy-Radikal ist; und schliesslich vorzugsweise für die Cyclohexylaminocarbonyl-methyl-, 1-(Cyclohexylaminocarbonyl)-äthyl-, 2-(Cyclohexylaminocarbonyl)-isopropyl-, 2-(Diphenylaminocarbonyl)-isopropyl-, Phenylamino-carbonylmethyl-, 1-(Phenylaminocarbonyl)-äthyl- und die 2-(Phenylaminocarbonyl)-isopropyl-Gruppe, hierbei können die drei letztgenannten Gruppen im aromatischen Teil vorzugsweise bis zu 2 Chlortome und bis zu 2 Alkylreste mit je bis zu 4 Kohlenstoffatomen enthalten.

An Beispielen für erfindungsgemäss einzusetzende Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel III sind zu nennen:

2-Nitrochlorbenzol, 1,2-Dichlor-6-nitrobenzol, 2-Nitro-1,4-dichlorbenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2-Nitro-4-trifluormethyl-chlorbenzol, 2,6-Dinitro-4-cyan-chlorbenzol, 4-Trifluormethyl-chlorbenzol, 1,2-Dichlor-4-trifluormethylbenzol, 2,5-Dichlor-3-nitro-benzonitril, 2-Cyan-4-trifluormethyl-

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen stellen schon beispielsweise wegen der vielen Möglichkeiten ihrer überlegenen biologischen Anwendung eine wertvolle Bereicherung der Technik dar. Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt dieser Erfindung ist beispielsweise, dass neue Wirkstoffe mit für die Praxis wertvollen Eigenschaften zu einer Zeit zur Verfügung gestellt werden, da durch Resistenzerscheinungen älterer Wirkstoffe ein ausgesprochener Bedarf nach neuen Fungiziden besteht.

Verwendet man das Natriumsalz von Isonitrosocyanacetamid und 4-Chlormethyldiphenyl als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

chlorbenzol, 2-Trifluormethyl-4-cyan-chlorbenzol, 2,4-Dinitro-6-trifluormethyl-chlorbenzol, 1,2,3-Trichlor-5-trifluormethyl-benzol;

2-Phenyl-benzylchlorid, 4-Phenyl-benzylchlorid, 4-Benzoyl-benzylchlorid, 4-(2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl)-benzylchlorid, 4-(2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorbenzoyl)-benzylchlorid, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzylbromid, 2-, 3- oder 4-Äthoxybenzylchlorid, 4-Isopropoxybenzylchlorid, 2- oder 4-Butoxybenzylchlorid, 4-Hexyloxybenzylchlorid, 4-Octyloxybenzylchlorid, 4-Dodecyloxybenzylchlorid, 4-Tetradecyloxybenzylchlorid; 2-, 3- oder 4-Phenoxybenzylchlorid;

Triphenylchlormethan, Bis-phenyl-[(3-trifluormethyl-, 3-cyan-, 3-chlor-, 3-fluor- oder 3-brom)-phenyl]-chlormethan, Bis-phenyl-[(2-chlor-, 2-methoxy- oder 2-brom)-phenyl]-chlormethan, Bis-phenyl-[(4-fluor-, 4-chlor-, 4-brom-, 4-jod-, 4-methyl-, 4-tert.-butyl-, 4-methylthio- oder 4-phenyl)-phenyl]-chlormethan;

1-(4-Chlorphenoxy)-, 1-(2,4-Dichlorphenoxy)-, 1-(4-Phenyl-phenoxy)-, 1-(2-Phenyl-phenoxy)- und 1-(4-Phenyl-2,6-dichlorphenoxy)-1-chlor-2-oxo-3,3-dimethylbutan;

N-(Bromacetyl)-cyclohexylamid, N-(2-Brom-propionyl)-cyclohexylamid, N-(2-Chlorisobutyryl)-cyclohexylamid, N-(Bromacetyl)-anilid, N-(Chloracetyl)-2-äthyl-anilid, N-(Chloracetyl)-2-isopropyl-anilid, N-(Chloracetyl)-4-butyl-anilid, N-(Chloracetyl)-2,6-diäthyl-anilid, N-(Chloracetyl)-4-chlor-anilid, N-(Chloracetyl)-3-chlor-anilid, N-(Chloracetyl)-2-chlor-anilid, N-(Chloracetyl)-2,4-dichlor-anilid, N-(2-Brompropionyl)-3,4-dichlor-anilid, N-(2-Brom-2-äthyl-butyryl)-3,5-dichlor-anilid, N-(2-Chlorisobutyryl)-3,4-dichlor-anilid, N-(2-Chlorisobutyryl)-3,5-dichlor-anilid, N-(2-Chlorisobutyryl)-3-methyl-anilid, N,N-Diphenyl-2-chlor-isobuttersäureamid.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind grösstenteils allgemein bekannte Verbindungen. Soweit sie noch nicht beschrieben sind, können sie nach prinzipiell bekannten und laboratoriumsüblichen Verfahren hergestellt werden. Angaben dazu finden sich bei den Herstellungsbeispielen.

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln

wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Aceton, Methyläthylketon, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol, Toluol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Benzonitril oder Essigsäureäthylester. In manchen Fällen eignen sich beispielsweise auch tertiäre Amine als Lösungsmittel, die dann gleichzeitig als Säurebinder wirksam sind.

Als Säurebindemittel können alle üblichen Halogenwasserstoff-Akzeptoren verwendet werden. Hierzu gehören normalerweise Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und andere geeignete Alkalisalze. Zu nennen sind z. B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Borax (Dinatriumtetraborat) und Trilithiumphosphat. Arbeitet man in Gegenwart von Wasser, so kann durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert werden, oder man setzt a priori die Salze der Isonitrosocyanessigsäure-Derivate ein. Ferner können organische Säurebinder Verwendung finden, wie z. B. tertiäre Amine. Zu nennen sind hier Triäthylamin, Dimethylbenzylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Picolin und Chinolin.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa -50 und etwa $+120$ °C, vorzugsweise zwischen -5 und $+80$ °C.

Die Reaktionen können auch in Mischungen aus Wasser und einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, oder in heterogenen Systemen, bestehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren oder nur teilweise mischbaren Lösungsmittel; hierbei liegt der Temperaturbereich der Umsetzung zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers bzw. dem Erstarrungspunkt der wässrigen Lösung und ca. 100 °C, vorzugsweise bei -5 bis $+80$ °C.

Reaktionstemperaturen und Reaktionsdauer werden üblicherweise durch die Aktivität der Ausgangsprodukte der Formel (II) bestimmt. Zweckmäßigerweise setzt man den Mischungen vor der Reaktion eine kleine Menge eines Jodids zu, wenn man nicht gerade eine Verbindung der Formel (III) mit Jod als Abgangsgruppe einsetzt. Hierdurch wird normalerweise die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Gefahr der Bildung von Verbindungen mit Nitronstruktur vermindert [vgl. dazu Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Band 10/4, Stuttgart (1968)].

Je nach Arbeitsbedingungen fallen die neuen Wirkstoffe kristallin aus oder sie bleiben im organischen Lösungsmittel gelöst und können dann durch vorsichtiges Einengen der Lösung oder durch Zugabe wenig polarer organischer Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan oder Dibutyläther, oder gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser abgeschieden werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen zersetzen sich zum Teil bei höherer Temperatur; in diesen Fällen können die Schmelzpunkte nur mit geringer Genauigkeit oder überhaupt nicht ermittelt werden. Das Vorliegen bestimmter Strukturelemente ist beispielsweise aus den NMR-Spektren zu entnehmen. Auch zeigen gewöhnlich die IR-Spektren charakteristische Absorptionsbanden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe weisen in der Regel eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen im allgemeinen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie beispielsweise für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet. Fungitoxische Mittel im Pflanzenschutz werden beispielsweise eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen, sowie gegen samenübertragbare Krankheitserreger. Sie kön-

nen somit auch zur Boden- und zur Saatgut-Behandlung benutzt werden.

Die Wirkstoffe zeigen insbesondere eine hohe protektive und kurative Wirksamkeit gegen Phycomyceten. Daneben sind normalerweise gute Wirkungen gegen *Mycosphaerella*- und *Rhizoctonia*-Arten und gegen Rostpilze festzustellen.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe weisen nicht nur die guten Eigenschaften hervorragender Handelspräparate auf, sondern besitzen darüber hinaus in der Regel noch erhebliche Vorteile. Diese liegen in erster Linie beispielsweise in der Fähigkeit der erfindungsgemäss herstellbaren Stoffe, in die Pflanze einzudringen. Sie können aufgenommen werden von der Saatgutoberfläche, von den Wurzeln und auch von oberirdischen Pflanzenorganen nach äusserlicher Applikation. Auch besitzen sie beispielsweise die vorteilhafte Fähigkeit, locosystemisch zur Wirkung zu kommen, d. h. eine Tiefenwirkung im Pflanzengewebe auszuüben und dabei pilzliche Krankheitserreger zu eliminieren, die bereits in das Gewebe der Wirtspflanze eingedrungen sind.

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

Zusätzlich zu den obigen Formulierungsmöglichkeiten ist zu bemerken, dass die erfindungsgemäss herstellbaren Stoffe zusammen mit Saccharose, Dextrose, Dextrinen, mit wasserfreiem Calciumsulfat oder Calciumsulfat-hemihydrat formuliert werden können.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffe gegen Vogelfrass, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

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

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Giessen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem grösseren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,5 und 0,0005 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,001.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,01–50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,5–5 g, benötigt.

Zur Bodenbehandlung sind im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1–1000 g je cbm Boden, vorzugsweise von 10–200 g, erforderlich.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen beispielsweise aus den nachfolgenden Beispielen hervor:

Beispiel A

Myzelwachstums-Test

Verwendeter Nährboden:

- 20 Gewichtsteile Agar-Agar
- 200 Gewichtsteile Kartoffeldekot
- 5 Gewichtsteile Malz
- 15 Gewichtsteile Dextrose
- 5 Gewichtsteile Pepton
- 2 Gewichtsteile Dinatriumphosphat
- 0,3 Gewichtsteile Calciumnitrat

Verhältnis von Lösungsmittelgemisch zum Nährboden:

2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch

100 Gewichtsteile Agarnährboden

Zusammensetzung Lösungsmittelgemisch:

0,19 Gewichtsteile Aceton

0,01 Gewichtsteile Emulgator Alkylarylpolylglykoläther

1,80 Gewichtsteile Wasser

2 Gewichtsteile Lösungsmittelgemisch

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration im Nährboden nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittelgemisches. Das Konzentrat wird im genannten Mengenverhältnis mit dem flüssigen, auf 42 °C abgekühlten Nährboden gründlich vermischt und in Petrischalen mit einem Durchmesser von 9 cm gegossen. Ferner werden Kontrollplatten ohne Präparatbeimischung aufgestellt.

Ist der Nährboden erkaltet und fest, werden die Platten mit den in der Tabelle angegebenen Pilzarten beimpft und bei etwa 21 °C inkubiert.

Die Auswertung erfolgt je nach der Wachstumsgeschwindigkeit der Pilze nach 4–10 Tagen. Bei der Auswertung wird das radiale Myzelwachstum auf den behandelten Nährböden mit dem Wachstum auf dem Kontrollnährboden verglichen. Die Bonitierung des Pilzwachstums geschieht mit folgenden

Kennzahlen:

1 kein Pilzwachstum

bis 3 sehr starke Hemmung des Wachstums

bis 5 mittelstarke Hemmung des Wachstums

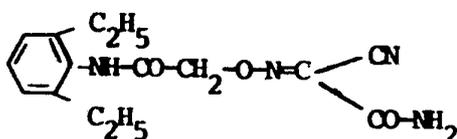
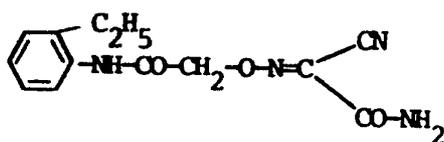
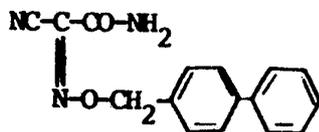
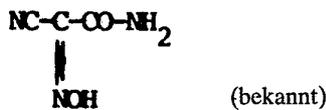
bis 7 schwache Hemmung des Wachstums

9 Wachstum gleich der unbehandelten Kontrolle

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

Tabelle A
Myzelwachstums-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration ppm 10	Pilze			
		<i>Pythium ultimum</i>	<i>Phytophthora cactorum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>	<i>Mycosphaerella musticola</i>



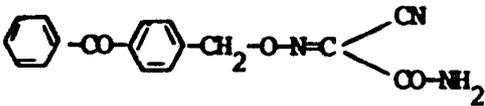
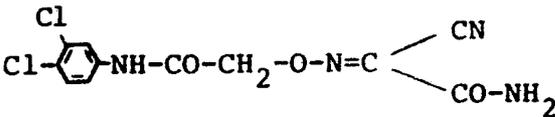
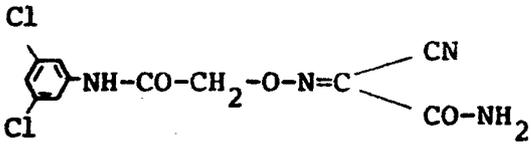
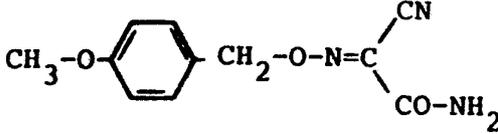
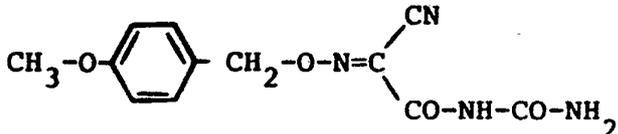
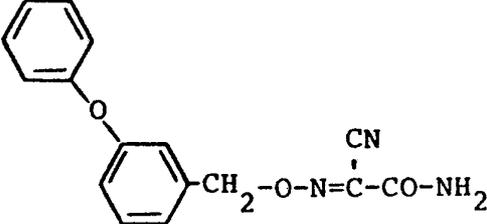
9 9 9 9

– 5 1 1

5 – 1 –

5 5 – –

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration ppm 10:	Pilze			
		<i>Pythium ultimum</i>	<i>Phytophthora cactorum</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>	<i>Mycosphaerella musicola</i>
		1	1	1	1
		-	1	3	5
		-	1	5	-
		2	1	1	1
		-	1	1	-
		2	1	1	1

Beispiel B

Phytophthora-Test (Tomaten) / Protektiv

Lösungsmittel	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator	0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther
Wasser	95 Gewichtsteile

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

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die

Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% im Gewächshaus. Anschliessend werden die Tomatenpflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Phytophthora infestans* inokuliert. Die Pflanzen werden in eine Feuchtkammer mit einer 100%igen Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 18 bis 20 °C gebracht.

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

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

Tabelle B
Phytophthora-Test (Tomaten) / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{Zn}$ <p>(bekannt)</p>	41
$\begin{array}{c} \text{NC-C-CO-NH}_2 \\ \\ \text{N-O-CH}_3 \end{array} \quad (\text{bekannt})$	7
$\begin{array}{c} \text{NC-C-CO-NH}_2 \\ \\ \text{N-O-CH}_2\text{-} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	10
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-O-N=C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{array}$	19
$\text{CF}_3\text{-} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-O-N=C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">NO_2</p>	7
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-NH-CO-C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-O-N=C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">CH_3</p>	2
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-NH-CO-CH}_2\text{-O-N=C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO-NH}_2 \end{array}$	22
$\begin{array}{c} \text{NC-C-CO-NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{-O-CH-CO-C(CH}_3\text{)}_3$	0
$\begin{array}{c} \text{NC-C-CO-NH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$	14

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,0025%
$ \begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	5
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \end{array} $	1
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CN} \\ \quad \\ \text{H}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	10

Beispiel C

Phytophthora-Test (Tomaten) / Kurativ

Lösungsmittel 4,7 Gewichtsteile Aceton
 Dispergiermittel 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther
 Wasser 95 Gewichtsteile

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

Junge Tomatenpflanzen mit 2 bis 4 Laubblättern werden mit einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora in-

festans inokuliert. Die Pflanzen bleiben 7 Stunden bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% stehen.

Nach einer kurzen Abtrocknungszeit werden die Pflanzen mit der Spritzflüssigkeit, die in der oben angegebenen Weise hergestellt wurde, tropfnass gespritzt und anschließend in eine Feuchtkammer mit 100% Luftfeuchtigkeit und 18 bis 20 °C Temperatur gebracht.

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

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle C
Phytophthora-Test (Tomaten) / Kurativ

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,025%
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Zn} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{S} \end{array} $ <p>(bekannt)</p>	61
$ \begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array} $ <p>(bekannt)</p>	7
$ \begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	2

Tabelle C (Fortsetzung)

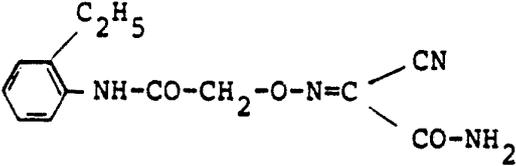
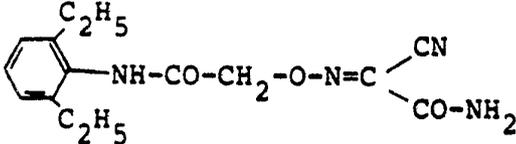
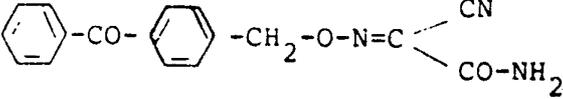
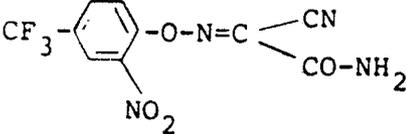
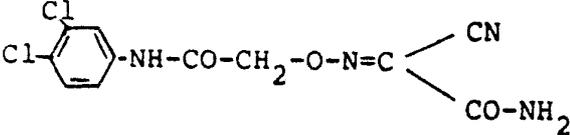
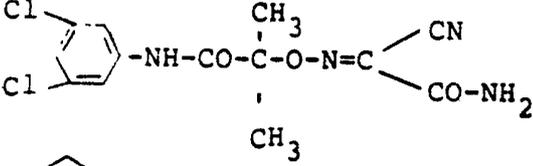
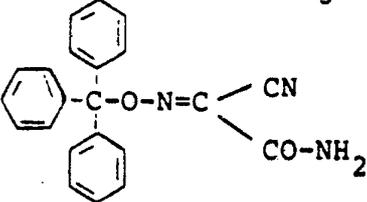
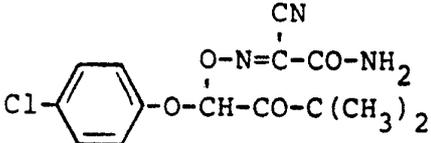
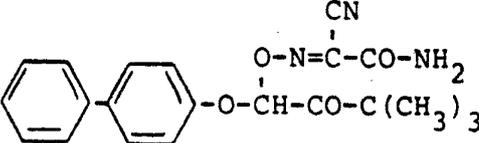
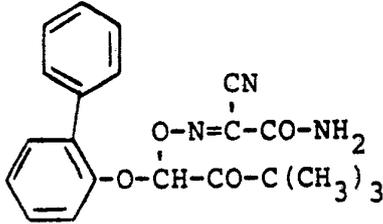
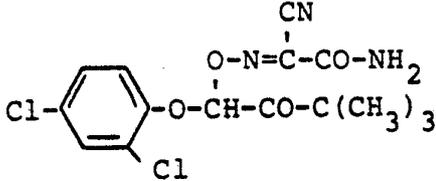
Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,025 %
	6
	0
	0
	1
	0
	7
	4
	6
	0

Tabelle C (Fortsetzung)

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,025%
	0
	1

Beispiel D

Sprossbehandlungs-Test / Getreiderost / protektiv
(blatzerstörende Mykose)

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteilen Emulgator (Alkyl- 30 arylpolyglykoläther) auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit inokuliert man einblättrige Weizenjungpflanzen der Sorte «Jubilar» mit einer 35 Uredosporensuspension von *Puccinia recondita* in 0,1%igem Wasseragar. Nach Antrocknen der Sporensuspension besprüht

man die Weizenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung tau- 25 feucht und stellt sie zur Inkubation für 24 Stunden bei etwa 20 °C und einer 100%igen Luftfeuchtigkeit in ein Gewächshaus.

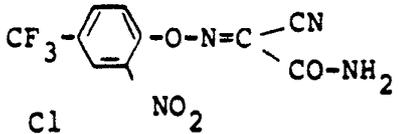
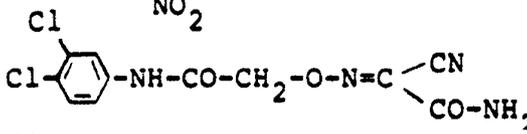
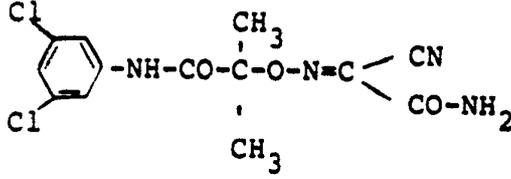
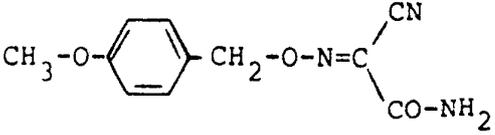
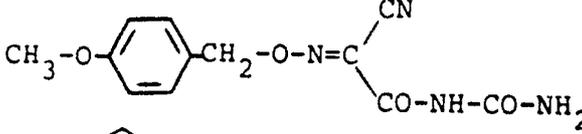
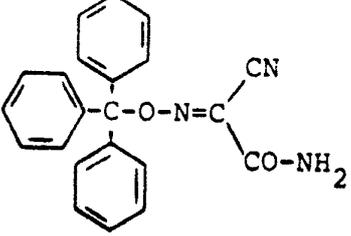
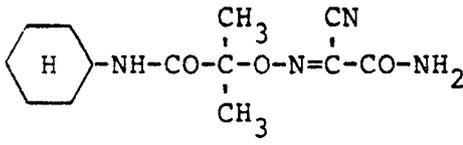
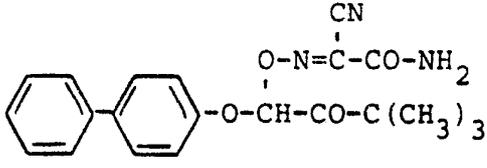
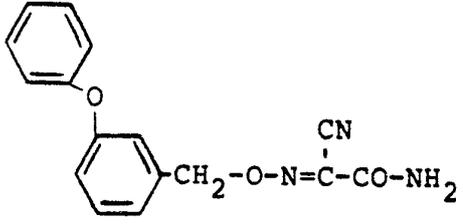
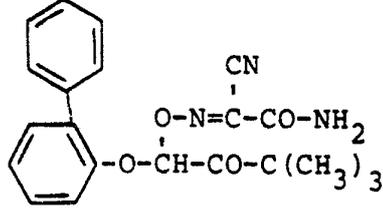
Nach 10 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 20 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 bis 90% wertet man den Besatz der Pflanzen mit Rostpusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0% keinen Befall und 100%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

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

Tabelle D
Sprossbehandlungs-Test / Getreiderost / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der der unbehandelten Kontrolle
$\begin{array}{c} \text{NC-C-CO-NH}_2 \\ \\ \text{N-O-CH}_2 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$	0,025	25
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NH-CO-CH}_2 \text{---} \text{O-N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO-NH}_2 \end{array}$	0,025	0
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{---} \text{NH-CO-CH}_2 \text{---} \text{O-N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO-NH}_2 \end{array}$	0,025	0
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO-C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O-N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO-NH}_2 \end{array}$	0,025	25

Tabelle D (Fortsetzung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandelten Kontrolle
	0,025	12,5
	0,025	12,5
	0,025	25
	0,025	12,5
	0,025	25
	0,025	25
	0,025	12,5
	0,025	12,5
	0,025	12,5
	0,025	0

Beispiel E
Phytotoxizitäts-Test

Lösungsmittel	4,7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator	0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther
Wasser	95 Gewichtsteile

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

man junge Tomaten bis zur Tropfnässe. Nach dem Abtrocknen werden die Pflanzen im Gewächshaus bei einer Temperatur von +20 °C und ca. 70% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

Die Pflanzen werden wiederholt auf Schäden ausgewertet.

5 Die Auswertung erfolgt nach einem Boniturschema von 1 bis 9. 1 bedeutet keine Schäden

9 bedeutet, dass die Pflanzen total geschädigt bzw. abgestorben sind.

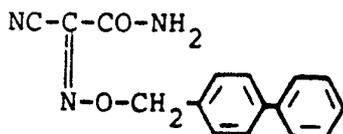
Der Beobachtungszeitraum beträgt in der Regel 4 Tage.

10 Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentration und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Tabelle E
Phytotoxizitäts-Test

Wirkstoff	Schädigung bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,2%
$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$ <p>(bekannt)</p>	8
$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	3
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	4
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	2
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	3

Herstellungsbeispiele
Beispiel 1



Zu 22,6 g (0,2 Mol) Isonitrosocyanacetamid in 400 ml Dimethylsulfoxid werden 11,2 g (0,2 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 20 ml Wasser, gegeben. Bei einem Druck von ca. 0,5 Torr werden 200 g Lösungsmittel abdestilliert. Zum Rückstand gibt man 40,6 g (0,2 Mol) 4-Chlormethyldiphenyl, gelöst in 80 ml Toluol und 100 mg Natriumjodid. Die Mischung wird sodann 8 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C gehalten. Das Lösungsmittel wird zum grössten Teil im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Wasser.

Die Kristalle werden abgetrennt, mit Wasser und Toluol gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum bei 70 bis 80 °C aus 1 l Toluol umkristallisiert. Man erhält 42,5 g 2-Cyan-2-(4-phenyl-benzyl)-oximinoacetamid von Fp. 172,5 °C.

5 Spektren:
IR (KBr): 3445, 1682, 1653, 1580, 842, 822, 752, 720 cm^{-1}
IR (CHCl_3): 3530, 3410, 2240, 1710, 1600, 1578, 1562 cm^{-1}

10 Das als Vorprodukt benötigte 4-Chlormethyl-diphenyl vom Fp. 68 °C ist eine schon lange bekannte Verbindung (vgl. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Band 5, E II, Seite 505). Sie kann aus 4-Phenyl-benzylalkohol und Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100 °C erhalten werden.

Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen erhalten:

Beispiel Nr.	Formel	Physikalische Eigenschaften
2		Fp. 184 °C
3		Fp. 201,5 °C
4		Fp. 216,5 °C
5		Fp. 230,5 °C
6		Fp. 236 °C
7		Fp. 162 °C
8		Fp. 146 °C
9		Fp. 150,5 °C
10		Fp. 213,5 °C

Beispiel Nr.	Formel	Physikalische Eigenschaften
11		Fp. 172 °C
12		Spektren: IR(CCl ₄) 3440, 3410, 2230 bis 2250, 1745, 1710 bis 1720, 1650 bis 1675, 795, 745, 695 cm ⁻¹
13		Fp. 145,5 °C
14		Fp. 102 °C
15		Fp. 76 °C
16		Fp. 126 °C
17		Fp. 100 °C

Beispiel Nr.	Formel	Physikalische Eigenschaften
18		Fp. 200–202 °C
19		Fp. 124 °C
20		Fp. 178 °C

Zur Darstellung der Vorprodukte:

Die für die Herstellung der Verbindungen 2 bis 5 benötigten Vorprodukte sind bekannt.

Das für die Herstellung der Verbindung gemäss Beispiel 6 benötigte δ -Chlor-isobuttersäure-3,5-dichloranilid wird wie folgt hergestellt:

53,3 g δ -Chlorisobuttersäurechlorid werden in 200 ml Chlorbenzol gelöst. Bei einer Temperatur von $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ lässt man eine Mischung aus 61,5 g 3,5-Dichloranilin und 46 g N,N-Dimethylanilin in 300 ml Chlorbenzol im Verlaufe von 35 Minuten zutropfen. Die Reaktionsmischung wird anschliessend bei Raumtemperatur zunächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Wasserstrahlpumpen-Vakuum eingeengt. Nach Zugabe von etwa 200 ml Petroläther tritt Kristallisation ein. Die Kristalle werden abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Petroläther gewaschen und anschliessend bei einer Temperatur von $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 0,1 mm Quecksilber getrocknet. Man erhält 73,2 g δ -Chlorisobuttersäure-(3,5-dichloranilid) vom Fp. $94,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Verbindungen 7 bis 10 und 13 sind ebenfalls literaturbekannt. Die Ausgangsverbindung zur Herstellung der Verbindungen 11 und 12 ist noch nicht beschrieben, sie erfolgt wie nachstehend angegeben (siehe Deutsche Patentanmeldung P 2 553 301.1 vom 27. 11. 1975 [Le A 16 824]):

In einem 1200 l fassenden emaillierten Kessel werden 570 kg (7308 Mol) Benzol vorgelegt und «andestilliert», bis das Destillat klar übergeht. 90 kg (556 Mol) wasserfreies Eisen-(III)-chlorid werden unter Rühren eingetragen. Über ein Zulaufgefäss lässt man bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Innentemperatur im Verlauf von 3 Stunden 133 kg (506 Mol) m-Trifluormethylbenzotrichlorid einfließen. Die Reaktion springt sofort unter Chlorwasserstoff-Entwicklung an. Es wird 5 Stunden bei 25 bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nachgerührt. Sodann werden in einem 2000 l fassenden emaillierten Kessel 260 kg Eis und 260 kg konzentrierter Salzsäure vorgelegt. Der Reaktionsansatz wird unter Rühren in den 2000-l-Kessel gedrückt. Für 10 Minuten wird ausgerührt, dann die untere wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird nach Filtration über ein Druckfilter von Resten wässriger Phase abgetrennt und zweimal mit je 100 kg konzentrierter Salzsäure für 2 Stunden ausgerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird unter einem Druck von 80 bis 100 mm Hg und $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ Manteltemperatur destilliert bis kein Benzol übergeht und ein Endvakuum von ca. 13 mm erreicht ist. Als Destillationsrückstand verbleiben 163 kg (93% der Theorie) [Diphenyl-(3-trifluormethyl-phenyl)methyl]-chlorid als hellbraunes, hochviskoses Öl. Eine Probe des Chlorids siedet beim Kp (0,3 mm Hg) 150 bis $155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Wirkstoffe gemäss Beispielen 15 und 17 sind bekannt (DE-OS 2 431 073, Seiten 13 und 14 sowie DE-OS 2 201 063, Seiten 40 und 41). Die Synthese der Verbindung gemäss 14 und 16 erfolgt analog.