



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 131/00
C 07 C 103/42
A 01 N 37/22



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

PATENTSCHRIFT A5

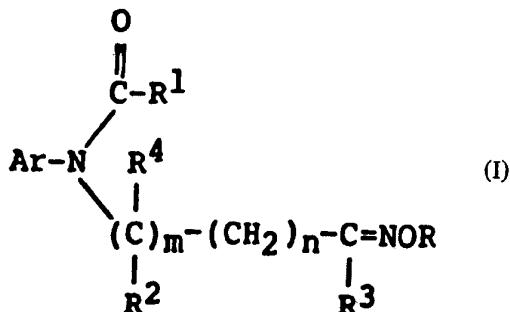
11

639 646

<p>21 Gesuchsnummer: 2990/79</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 30.03.1979</p> <p>30 Priorität(en): 31.03.1978 US 892365 23.02.1979 US 14410</p> <p>24 Patent erteilt: 30.11.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.11.1983</p>	<p>73 Inhaber: Chevron Research Company, San Francisco/CA (US)</p> <p>72 Erfinder: William L. Schinski, San Rafael/CA (US) Irene C. Huang, Huntington Beach/CA (US) David Cheong King Chan, Petaluma/CA (US)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	---

54 **N-Halogenacetyl-phenylamino-carbonyloxime mit herbiziden und das Pflanzenwachstum regulierenden Eigenschaften.**

57 Neue N-Haloacetylphenylamino-carbonyloxime entsprechen der Formel



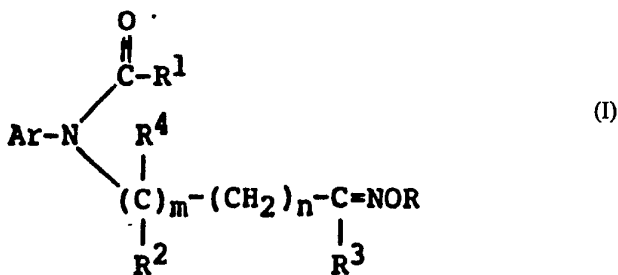
worin R₅ Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Acetonyl oder eine Gruppe -NR'R'' steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl bedeuten; R₂ und R₃ können zusammengenommen die Ergänzung zu einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden; oder R und R₂ oder aber R und R₃ können zusammen einen heterocyclischen Ring bilden.

Die Verbindungen eignen sich als Unkrautbekämpfungsmittel oder als Wachstumsregulatoren für Pflanzen.

worin Ar für Phenyl oder substituiertes Phenyl, R₁ für Halogenmethyl, R₂ und R₃ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl, Halogenalkyl, Cyanalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Thiocyanalkyl stehen; R₄ bedeutet Wasserstoff oder Alkyl, n 0 oder 1 und m 0 oder 1; R steht für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Alkylthioalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder R ist ein Acylrest der Formel

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel



worin bedeuten:

Ar Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch 1 bis 4 gleiche oder unterschiedliche Substituenten, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom, Jod und Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, oder gegebenenfalls substituiert mit 1 oder 2 gleichen oder unterschiedlichen Substituenten, ausgewählt aus Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Nitro und Halogenalkyl mit 1 oder 2 C-Atomen und 1 bis 3 gleichen oder unterschiedlichen Halogenatomen, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod;

R¹ Halogenmethyl mit 1 bis 3 gleichen oder unterschiedlichen Halogenatomen, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod;

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, durch einen oder zwei gleiche oder unterschiedliche Substituenten substituiertes Phenyl oder Benzyl, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy und Nitro;

R² und R³ bedeuten weiterhin C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 gleichen oder unterschiedlichen Halogenatomen, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod; C₂- bis C₆-Cyanalkyl, C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl, C₂- bis C₆-Alkylthioalkyl oder C₂- bis C₆-Thiocyanalkyl;

R⁴ Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl;

n 0 oder 1;

m 0 oder 1;

R Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₃- bis C₆-Alkynyl, C₂- bis C₆-Alkylthio, C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 gleichen oder unterschiedlichen Halogenatomen ausgewählt aus Fluor, Chlor, Brom und Jod, C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl, C₂- bis C₆-Cyanalkyl, gegebenenfalls durch 1 oder 2 gleiche oder unterschiedliche Reste substituiertes Phenyl oder Benzyl, welche ausgewählt sind aus Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy und Nitro, oder R bedeutet einen Acylrest der Formel



worin R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 gleichen oder unterschiedlichen Halogenatomen, ausgewählt aus Fluor, Brom, Chlor und Jod, C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl, C₂- bis C₆-Alkylthioalkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, C₁- bis C₆-Alkylthio, Acetonyl oder für den Rest -NR'R'' steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten;

wobei R² und R³ auch zusammen die Ergänzung zu einem carbocyclischem Ring mit 5 oder 6 C-Atomen oder zu einem heterocyclischen Ring bilden können, der ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom und 4 oder 5 Kohlenstoffatome im Ring enthält; oder R und R² können zusammen die Ergänzung zu einem heterocyclischen Ring mit 3 oder 4 C-Atomen bilden; oder R und R³ können zusammen ebenfalls die Ergänzung zu einem heterocyclischen Ring mit 3 oder 4 C-Atomen bilden.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für Phenyl steht, welches in 2- und 6-Stellung substituiert ist.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R³ und R für Alkyl, m für 0 und n für 1 stehen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ar 2,6-Dimethylphenyl, R und R³ Methyl und R¹ Chlormethyl bedeuten.

5. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2,6-Dialkylphenyl und R⁴ für Wasserstoff stehen.

6. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, ausgewählt aus Fluor, Brom, Chlor oder Jod, C₂- bis C₆-Cyanalkyl, C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl, C₂- bis C₆-Alkylthioalkyl oder C₂- bis C₆-Thiocyanalkyl und m für 1 stehen.

7. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Monohalogenmethyl ist und n gleich 0 und m gleich 1 sind.

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet.

9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Chlormethyl oder Brommethyl und R C₁- bis C₃-Alkyl darstellen.

10. Verbindung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2,5-Dimethylphenyl, R¹ für Chlormethyl und R², R³ und R jeweils für Methyl stehen.

11. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R² für Wasserstoff steht.

12. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ für Wasserstoff stehen.

13. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2-Methyl-6-äthylphenyl, R¹ für Chlormethyl und R für Methyl stehen.

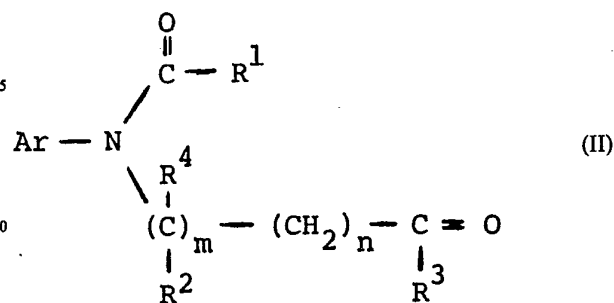
14. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet.

15. Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2,6-Dimethylphenyl, R¹ für Chlormethyl und R für Wasserstoff oder Methyl stehen.

16. Unkrautbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben einem biologisch inerten Träger als mindestens eine Wirkstoffkomponente mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 enthält.

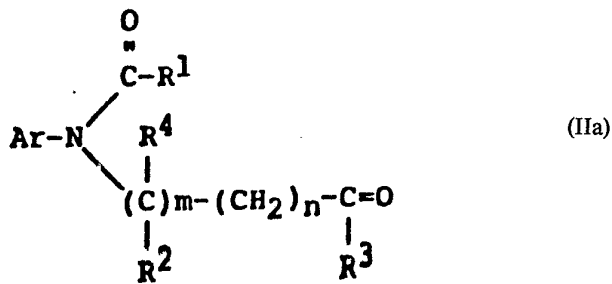
17. Mittel zum Regulieren des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, dass es neben einem biologisch inerten Träger eine Verbindung gemäss Anspruch 1 in einer das Pflanzenwachstum beeinflussenden Menge enthält.

18. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbonylverbindung der Formel



mit einem Hydroxylaminderivat der Formel NH₂OR (III) umgesetzt.

19. Verbindung der Formel



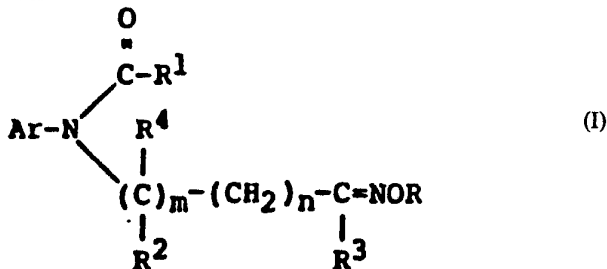
worin Ar, R¹, R², R³, R⁴, m und n die in Anspruch 1 angegebene Definition haben, wobei R² und R³ zusammen die Ergänzung zu einem carbocyclischen Ring mit 5 oder 6 C-Atomen oder zu einem heterocyclischen Ring mit einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Heteroatom und 4 oder 5-Kohlenstoffringatomen bilden können, zur Ausführung des Verfahrens gemäss Anspruch 18.

20 Verbindung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2,6-Dialkylphenyl, R¹ für Monohalogenmethyl, n für 0 und R⁴ für Wasserstoff stehen.

21. Verbindung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für 2,6-Dimethylphenyl, R¹ für Chlormethyl, R² und R³ zusammen für eine Trimethylgruppe und R⁴ für Wasserstoff stehen.

22. Verbindung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Ar 2,6-Dimethylphenyl, R¹ Chlormethyl, m 1 und R² und R³ Wasserstoff darstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



worin bedeuten

Ar Phenyl, das 1 bis 4 gleiche oder unterschiedliche Substituenten tragen kann, ausgewählt aus, F, Cl, Br, J und C₁- bis C₄-Alkyl; oder das 1 oder 2 gleiche oder unterschiedliche Substituenten, ausgewählt aus C₁- bis C₄-Alkoxy, Nitro und C₁- oder C₂-Halogenalkyl mit 1 bis 3 gleichen oder unterschiedlichen Halogenen (F, Cl, Br, J);

R¹ Halogenmethyl mit 1 bis 3 F-, Cl-, Br- oder/und J-Atomen;

R², R³ unabhängig voneinander H; C₁- bis C₆-Alkyl; gegebenenfalls 1 oder 2 gleiche oder unterschiedliche Substituenten, ausgewählt aus F, Cl, Br, J, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy und Nitro, tragendes Phenyl oder Benzyl; C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 F-, Cl-, Br- oder/und J-Atomen; C₂- bis C₆-Cyanalkyl; C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl; C₂- bis C₆-Alkylthioalkyl; oder C₂- bis C₆-Thiocyanalkyl;

R⁴ H oder C₁- bis C₆-Alkyl;

n Null oder 1;

m Null oder 1;

R H; C₁- bis C₆-Alkyl; C₃- bis C₆-Alkenyl; C₃- bis C₆-Alkinyl; C₂- bis C₆-Alkylthio; C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 F-, Cl-, Br- oder/und J-Atomen; C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl; C₂- bis C₆-Cyanalkyl; gegebenenfalls einfach oder doppelt durch F, Cl, Br, J, C₁- bis C₄- Alkyl, C₁-

bis C₄-Alkoxy und/oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl; oder R ist Acyl der Formel $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^5$, worin R⁵ für H,

C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 10 F-, Cl, Br- oder/und J-Atomen, C₂- bis C₆-Alkoxyalkyl, C₂- bis C₆-Alkylthioalkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, C₁- bis C₆-Alkylthio, Acetonyl oder einen Rest -NR'R'' steht, worin R' und R'' unabhängig voneinander H, C₁- bis C₆-Alkyl oder Phenyl sind,

wobei R² und R³ die Ergänzung zu einem isocyclischen Ring mit 5 oder 6 Ring-C-Atomen oder zu einem heterocyclischen Ring mit einem O-, N- oder S-Ring-Atom und 4 oder 5 C-Ring-Atomen oder R mit R² oder R mit R³ die Ergänzung zu einem Heterocyclus mit 3 oder 4 Ring-C-Atomen bilden können.

Beispiele für Reste Ar sind 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Bromphenyl, 3,5-Dijodphenyl, 2-Methylphenyl, 2-Methyl-3-chlorphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,3,5,6-Tetramethylphenyl, 2,6-Diäthylphenyl, 2-Methyl-6-äthylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Nitrophenyl und 2-Äthoxyphenyl. Die Substituenten am Phenylring befinden sich vorzugsweise in den Stellungen 2, 3, 5 oder/und 6, ganz bevorzugt in den Stellungen 2 und 6.

Beispiele für Reste R¹ sind Fluormethyl, Chlormethyl, Brommethyl, Jodmethyl, Dichlormethyl, Tribrommethyl und Fluordichlormethyl.

Als Alkylreste R, R² und R³ kommen insbesondere Methyl, Äthyl, Isopropyl und n-Hexyl in Betracht.

Beispiele für Alkenylreste R sind Allyl, 2-Butenyl und 3-Hexenyl. Alkylreste R sind beispielsweise Propargyl, 3-Butinyl und 2-Pentinyl. Als substituierte Phenylreste R, R² und R³ seien 3-Fluorphenyl, 2-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Jodphenyl, 3-Methylphenyl, 2,4-Diäthylphenyl,

3-Methoxyphenyl und 2-Nitrophenyl genannt. Als substituierte Benzylreste R, R² und R³ kommen insbesondere 4-Chlorbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 3-Nitrobenzyl usw. in Frage.

Für Haloalkylgruppen R, R², R³ und R⁵ kommen Trichloromethyl, 1,1,2,2-Tetrachloräthyl und Fluormethyl vorzugsweise in Frage. Cyanoalkylgruppen R, R² und R³ sind beispielsweise Cyanmethyl und Cyanäthyl. Alkoxyalkylgruppen R, R², R³ und R⁵ sind beispielsweise Methoxymethyl, Äthoxymethyl und Methoxyäthyl. Für Alkylthioalkylgruppen R, R², R³ und R⁵ sollen beispielsweise Methylthiomethyl, Äthylthiomethyl und Methylthioäthyl genannt werden. Beispiele für Thiocyanalkylgruppen R² und R³ sind Thiocyanmethyl und Thiocyanäthyl.

Bevorzugte substituierte Phenylreste R, R² und R³ sind Phenylreste, die 1 oder 2 Fluor-, Chlor- oder Brom-Atome oder Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen tragen.

Als Beispiele für R² und R³, die zusammen die Ergänzung zu Ringen bilden, sollen Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen, -CH₂OCH₂-, -CH₂=N-CH₂-, -CH₂SCH₂-, -CH₂CH₂-OCH₂-, -CH₂NHCH₂-, usw. genannt werden.

Als Reste R₅ bevorzugt man Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Isopropyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Methoxymethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Äthoxy, Methylthio, Äthylthio, Amino, Methylamino, Dimethylamino und Anilino.

Beispiele für R₄ sind Wasserstoff, Methyl und Äthyl. Vorzugsweise ist R₄ jedoch Wasserstoff.

Bilden R und R₃ die Ergänzung zu einem Ring, so stellen sie zum Beispiel CH₂ und CH₂CH₂ dar.

Ringbildende Reste R und R₃ sind beispielsweise CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂.

Vorzugsweise ist m = 1, wenn n = 0 ist, und umgekehrt.

Ein bevorzugter Rest Ar ist Phenyl, welches mit 2 oder C₁- bis C₄-Alkylresten substituiert ist. Insbesondere ist Ar

2,6-Dialkylphenyl, ganz bevorzugt 2,6-Dimethylphenyl und 2,6-Diäthylphenyl.

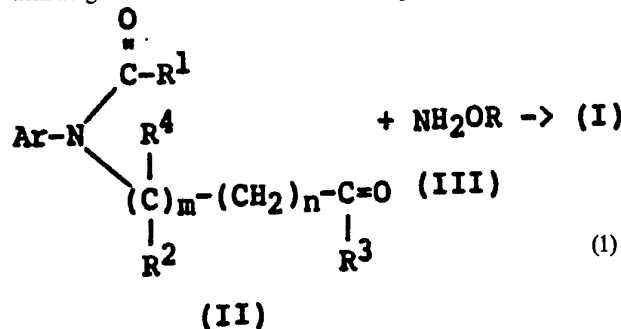
Bevorzugte Reste R_1 sind Monohalogenmethyl wie Chlor-methyl oder Brommethyl.

Bevorzugte Reste R_2 und R_3 sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - bis C_3 -Alkyl, oder sie bilden zusammen die Ergänzung zu einem fünf- oder sechsgliedrigen carbocyclischen Ring, d.h. R_2 und R_3 sind Dimethylen, Trimethylen oder Tetramethylen.

Vorzugsweise ist R Wasserstoff oder C_1 - bis C_6 - Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_3 -Alkyl.

Wenn $m = 0$ und $n = 1$, so sind R und R_3 vorzugsweise dann beide C_1 - bis C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl.

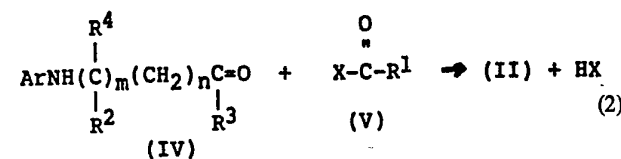
Die erfindungsgemässen Oxime stellt man durch Umsetzung einer Carbonylverbindung (II) mit einer Alkoxyaminoverbindung (III) nach an sich bekannten Arbeitsweisen her, wie aus dem folgenden Reaktionsschema hervorgeht:



worin R, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Reaktion (I) wird im allgemeinen ausgeführt, indem man praktisch äquimolare Mengen der Carbonylverbindung (II) und des Alkoxyamins (III) in der flüssigen Phase eines inerten Verdünnungsmittels bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C umsetzt. Im allgemeinen erzeugt man das Alkoxyamin *in situ* aus dem entsprechenden Alkoxyaminhydrochlorid, beispielsweise Hydroxylaminhydrochlorid oder Methoxyaminhydrochlorid, und einer Base wie einem anorganischen Alkalicarbonat, beispielsweise Kaliumcarbonat, oder einem Trialkylamin, beispielsweise Triäthylamin.

Man kann die N-Halogenacetyl-anilino-substituierte Carbonylverbindung (II) im allgemeinen durch Acylierung der anilin-substituierten Carbonylverbindung mit einem Halogenacetylhalogenid gemäss Reaktion 2 erzeugen:

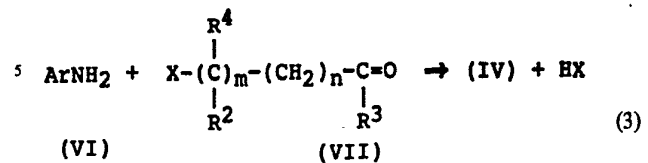


worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben und X für Chlor oder Brom steht.

Man kann die Acylierung (2) nach an sich bekannten Verfahrenswegen ausführen. Die Reaktionsteilnehmer IV und V werden im allgemeinen in praktisch äquimolaren Mengen in einem inerten organischem Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C umgesetzt. Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind Äthylacetat, Dichlormethan, Dimethoxymethan, Benzol usw. Wenn gewünscht, kann eine Base wie ein Trialkylamin oder ein Pyridin, zum Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffes zugesetzt werden. Dann wird die Verbindung (II) nach üblichen Arbeitsweisen wie Extraktion, Destillation, Chromatographie, Kristallisation usw. abgetrennt und gereinigt.

Die Carbonylverbindung (II) kann nach verschiedenen Techniken hergestellt werden. Ein erstes Verfahren zur Herstel-

lung von Verbindungen der Formel (II) geht aus dem folgenden Reaktionsschema 3 hervor;



worin Ar, R_2 , R_3 , R_4 , X, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

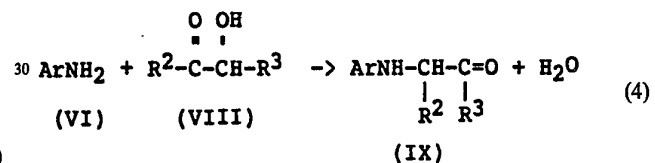
Die Reaktion (3) ist eine Alkylierung einer Anilinverbindung (VI) mit einer α - oder β -Halogen-carbonylverbindung (VII).

Die Alkylierung kann nach mehr oder weniger üblichen Arbeitsweisen ausgeführt werden. Beispielsweise wird die Reaktion im allgemeinen durch Zusammenbringen praktisch äquimolarer Mengen an Anilin (VI) und Carbonylverbindung (VII) in der flüssigen Phase eines inerten organischen Verdünnungsmittels bei einer Temperatur zwischen 25 und 150°C bewirkt.

Die Reaktion (3) führt man vorzugsweise mit einer α -Brom-carbonylverbindung aus.

Ein Verfahren zur Herstellung von Anilin-carbonylverbindungen der Formel (II), worin $n = 0$ ist, besteht darin, dass man eine Anilinverbindung (VI) mit einer α -Hydroxy-

carbonylverbindung zur Carbonylverbindung (IX) umsetzt, wie aus dem folgenden Reaktionsschema 4 hervorgeht:

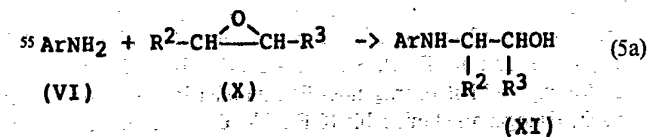


worin Ar, R_2 und R_3 die schon oben angegebenen Bedeutungen aufweisen.

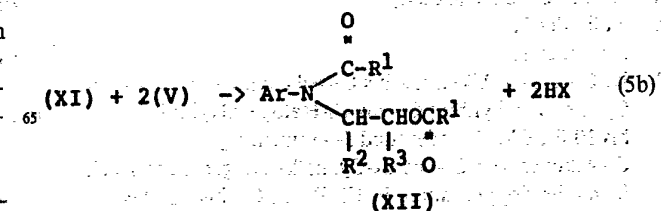
Die Reaktion (4) läuft durch Zusammenbringen praktisch äquimolarer Mengen der Anilinverbindung (VI) und der α -Hydroxy-carbonylverbindung (VIII) in der flüssigen Phase

eines inerten Verdünnungsmittels bei einer Temperatur von 25 bis 150°C ab. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht Wasser, und man vervollständigt die Umsetzung im allgemeinen dadurch, dass man das Wasser nach Massgabe seiner Bildung bei der Reaktion abtreibt, beispielsweise im Verlaufe einer azeotropen Destillation mit Benzol. Die Reaktion (4) wird vorzugsweise mit α -Hydroxyketonen ausgeführt, beispielsweise Verbindungen der Formel (VIII), worin R_2 Alkyl oder Aryl ist. Ganz bevorzugt wird die Reaktion mit Verbindungen der Formel (VIII) ausgeführt, worin sowohl R_2 als auch R_3 für Alkylreste stehen.

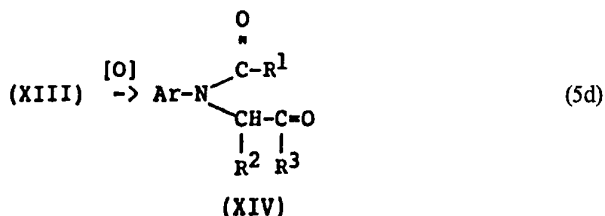
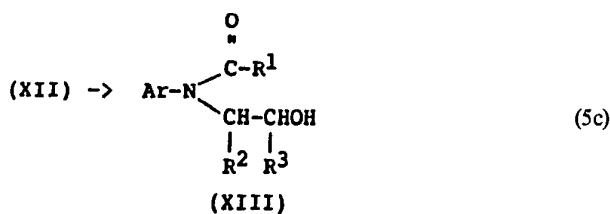
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), worin $n = 0$ ist, geht aus dem folgenden Reaktionsschema 5 hervor:



60



65



worin Ar, R₁, R₂, R₃ und X die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

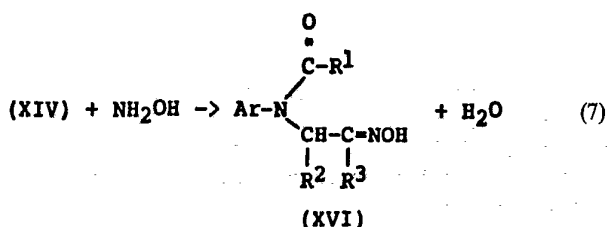
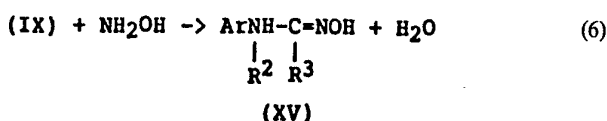
Die Umsetzung (5a) hat die Reaktion der Anilinverbindung (VI) mit einem Epoxyd (X) unter Bildung des Anilinoalkohols (XI) zum Inhalt. Die Umsetzung der Anilinverbindung (VI) mit dem Epoxyd (X) geschieht z.B. durch Zusammenbringen praktisch äquimolarer Mengen der Reaktionsteilnehmer in flüssiger Phase, im allgemeinen in einem inerten Verdünnungs- oder Lösungsmittel, bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C, bis die Reaktion vollständig ist.

In der Reaktion (5b) wird der Anilinalkohol doppelt acyliert, und man erhält den Acetanilid-ester (XII) nach üblichen Arbeitsweisen.

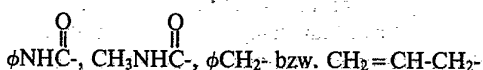
Im Verlaufe der Reaktion (5c) wird die Estergruppe des Acetanilidesters (XII) abgespalten, wobei die entsprechende Hydroxy-acetanilidverbindung (XIII) gebildet wird.

Schliesslich führt man bei der Umsetzung (5d) eine Oxydation der Hydroxy-acetanilidverbindung (XIII) zur Carbonylverbindung (XIV) mit üblichen Oxydationsmitteln aus, beispielsweise Kaliumpermanganat, Chromtrioxyd in Pyridin usw.

Eine weitere Möglichkeit, erfindungsgemässe Verbindungen herzustellen, insbesondere in denen R von Wasserstoff oder Alkyl verschieden ist, besteht darin, zunächst das Oxim (XV) bzw. das acylierte Oxim (XVI) nach untenstehenden Reaktionen herzustellen, und zwar unter den allgemeinen Reaktionsbedingungen, welche schon oben für die Umsetzung (I) beschrieben wurden:

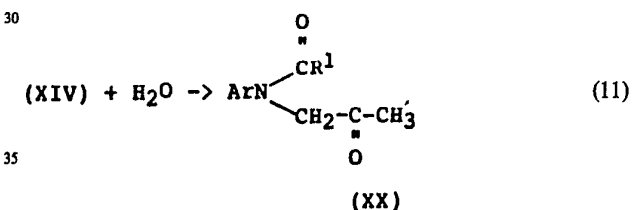
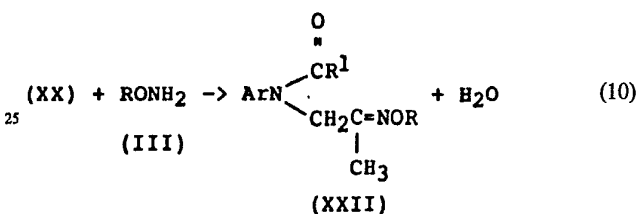
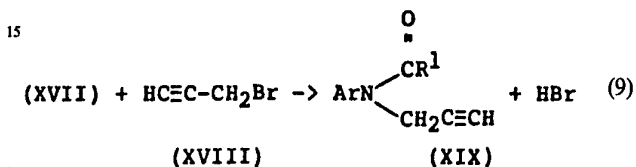
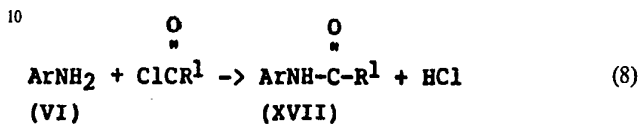


Nach üblichen Arbeitsweisen kann das acylierte Oxim (XVI) mit anderen Reaktionsmitteln weiter umgesetzt werden, beispielsweise Phenylisocyanat, Methylisocyanat, Benzylbromid, Allylbromid usw., wodurch sich unmittelbar erfindungsgemässe Verbindungen bilden, in denen R für die folgenden Reste steht;



worin ϕ für Phenyl steht. Die eben genannten Substanzen können aber auch mit dem Oxim (XV) umgesetzt werden, wonach man das erhaltene Produkt nach den allgemeinen Arbeitsweisen der Umsetzung (2) acyliert.

Die bevorzugte Arbeitsweise zur Herstellung erfindungsgemässer Verbindungen, worin R₃ für Methyl, m für 0 und n für 1 stehen, wird durch die folgenden Reaktionsschemata 8 bis 11 wiedergegeben:



Die Reaktion (8) stellt eine übliche Acylierung dar und kann unter Bedingungen ausgeführt werden, die im Zusammenhang mit der Reaktion (2) bereits beschrieben wurden. Die Umsetzung (9) kann ausgeführt werden, indem man praktisch äquimolare Mengen des Amides (XVII) und des Propargylbromids (XVIII) in wässriger Lösung in Anwesenheit eines basischen Säurebinders und eines Phasenübergangs-Katalysators wie Tetrabutylammoniumbromid bei Zimmertemperatur umsetzt. Die Umsetzung (10) ist eine Wasseranlagerung, die man in einem wässrigen sauren organischen Lösungsmittel wie wässriger Ameisensäure in Gegenwart eines Katalysators, beispielsweise Quecksilberoxyd, ausführen kann. Die Reaktion (11) ist eine übliche Oximbildung, die man unter Bedingungen ausführen kann, wie sie oben für die Reaktion (1) schon beschrieben wurden.

Die Erfindung wird durch Beispiele zur Erzeugung einiger Verbindungen weiter erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von 2-(2,6-Dimethylphenylamino)-cyclopentanol

Eine Lösung aus 8,4 g (0,1 Mol) Cyclopentan-1,2-oxyd und 12,1 g (0,1 Mol) 2,6-Dimethylanilin in 100 ml Toluol wurde mit 6 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Die Lösung wurde dann zwei Stunden lang am Rückfluss gekocht und dann unter vermindertem Druck eingedampft, wobei ein öliges Rückstand hinterblieb. Dieser wurde an 120 g Kieselgel chromatographiert, wobei nacheinander als Eluierungsmittel 1 l Dichlormethan, 1 l 5% Aceton in Dichlormethan und 1 l 10% Aceton in Dichlormethan angewendet wurden. Als zweite eluierte Substanz erhielt man 11 g 2-(2,6-Dimethylphenylamino)-cyclopentanol. Die ele-

mentare Analyse dieses Produktes, eines hellgelben Öls, für $C_{13}H_{19}NO$ ergab folgende Werte:

Ber.: C 76,1 H 9,3 N 6,8

Gef.: C 76,5 H 9,9 N 6,4

Beispiel 2

Herstellung von 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentanon

Eine Lösung von 7,1 g (0,035 Mol) 2-(2,6-Dimethylphenylamino)-cyclopentanol und 9,4 g (0,983 Mol) Chloracetylchlorid in etwa 200 ml Toluol wurde bei etwa 25°C zwanzig Stunden lang gerührt und dann eineinhalb Stunden lang am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und unter vermindertem Druck bis zu einem bernsteinfarbenen Öl eingedampft. Dieses Öl wurde an 60 g Kieselgel unter Verwendung von Äthyläther als Eluent chromatographiert. Das eluierte ölige Produkt, 7,4 g, kristallisierte beim Stehenlassen. Durch Umkristallisieren aus Äthyläther/Hexan erhielt man 1-Chloracetoxy-2-(N-chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentan als weissen festen Körper vom Fp. 96 - 98°C. Die Elementaranalyse für $C_{17}H_{21}Cl_2NO_3$ ergab für Chlor einen berechneten Wert von 19,8 und einen gefundenen Wert von 19,7%.

Eine Aufschlammung von 5 g des 1-Chloracetoxy-2-(N-chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentans und 1 g Kaliumcarbonat in 100 ml Äthanol wurde zwei Stunden lang bei 0 bis 10° am Eisbad gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann filtriert und unter Vermindertem Druck bis zu einem öligen Rückstand eingedampft. Dieser wurde in Äthyläther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhielt 4 g 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentanol als helles bernsteinfarbenedes Öl. Die Elementaranalyse für $C_{15}H_{20}ClNO_2$ ergab 12,6% berechnetes Chlor und 12,9% gefundenes Chlor.

4,5 ml (0,04 Mol) Jones-Reagenz (26,72 g Chromtrioxyd in 23 ml konzentrierter Schwefelsäure, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) wurde tropfenweise einer kräftig gerührten Lösung von 4,4 g (0,016 Mol) 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentanol in 100 ml Aceton zugegeben. Die Acetonlösung wurde von den Feststoffen dekantiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kieselgel behandelt und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei 3,7 g eines hellgelben Öls zurückblieben. Dieses wurde an Kieselgel unter Verwendung von Äthyläther/Hexan als Eluierungsmittel chromatographiert. Als weissen Feststoff erhielt man 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentanon, welches in der Eluierungsfraction von 25% Äthyläther in Hexan anfiel. Diese Substanz hatte einen Fp. 79 bis 82°C nach Umkristallisieren aus Hexan. Die Substanz ist in Tabelle 1 als Verbindung Nr. 1-A aufgeführt.

Beispiel 3

Herstellung von 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentanon-O-methyloxim

Eine Lösung von 3 g (0,01 Mol) 2-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-cyclopentan, 1,5 g (0,015 Mol) Triäthylamin und 1,25 g (0,015 Mol) Methoxyamin-hydrochlorid in 25 ml Äthanol wurde 16 Stunden lang am Rückfluss gekocht. Man liess bei Zimmertemperatur noch vier Tage stehen und dampfte dann das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck ein, wobei ein fester Rückstand hinterblieb. Dieser wurde zwischen Dichlormethan und Wasser verteilt. Die wässrige Schicht wurde mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten Dichlormethanolösungen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft, wobei ein braunes Öl zurückblieb. Dieses wurde aus Äthyläther/Hexan kristallisiert, und man erhielt 0,57 g 2,6-Dimethyl- α -chloracetanilid als

Nebenprodukt. Die Mutterlauge wurde eingedickt und an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluierungsmittel chromatographiert. Das eluierte Material, 1,7 g, kristallisierte beim Stehenlassen und ergab das gewünschte O-Methyloxim als weissen Festkörper vom Fp. 57 - 59°C. Dieses Material ist in der Tabelle I als Verbindung Nr. 1-B aufgeführt.

Beispiel 4

3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon

Ein Gemisch aus 121 g (1 Mol) Dimethylanilin, 149 g (1 Mol) 3-Brom-2-butanon und 126 g (1,5 Mol) Natriumbicarbonat in 500 ml Äthanol wurde bei 60 bis 70°C etwa 18 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch filtrierte man und dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck ein, wobei ein Öl zurückblieb. Dieses wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kieselsäure behandelt, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhielt 174,8 g 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon als hellgelbes Öl. Das Infrarotspektrum des Produktes zeigte eine starke Carbonylabsorption bei 5,8 Micron.

152,6 g 61,35 Mol) Chloracetylchlorid wurden im Verlaufe einer Viertelstunde anteilsweise in eine gerührte Lösung von 170,8 g (0,89 Mol) 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon in 500 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden lang am Rückfluss gekocht, dann abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluierungsmittel chromatographiert. Das eluierte Material wurde mehrmals aus Äthyläther/Hexan umkristallisiert, und man erhielt schliesslich reines 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon als braunen Feststoff mit einem Fp. von 87 bis 82°C. Das Infrarotspektrum des Materials zeigte starke Carbonylabsorption bei 5,8 und 6,1 Micron. Die Substanz ist in Tabelle I als Verbindung Nr. 5-A aufgeführt.

Beispiel 5

Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methyloxim

Zu 10 g (0,037 Mol) 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon in 75 ml Äthanol wurden 6,2 g Methoxyaminhydrochlorid, 10,2 g Kaliumcarbonat und 20 ccm Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 4 Å gegeben. Dieses Gemisch wurde etwa 18 Stunden lang bei 25°C gerührt. Dann wurde das Gemisch filtriert, und man dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck ein, wobei 7,5 g eines Öls zurückblieben. Dieses Öl wurde in Äthyläther aufgenommen und abgekühlt. Es kristallisierten 1,8 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon aus. Zur Mutterlauge wurde Hexan gegeben, und beim Abkühlen erhielt man einen weiteren Anschuss von 1,5 g kristallinem 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon. Die Mutterlauge wurde dann unter vermindertem Druck eingedampft, und man erhielt 4,4 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methyloxim als Öl. Das Infrarotspektrum des Produktes zeigte eine Carbonylabsorption bei 5,95 Micron und eine starke weitere Absorption bei 9,6 Micron. Die Substanz ist in Tabelle I als Verbindung Nr. 5-B eingetragen.

Beispiel 6

Herstellung von α -(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-acetaldehyd

Man kochte eine Lösung von 2 g α -(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-acetaldehyd-diäthylacetal (U.S.P.S 3 966 811) und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Aceton drei Stunden lang am Rückfluss. Man dampfte dann das Reaktionsgemisch nach dieser Zeit unter vermindertem Druck ein, ver-

dünnte den Rückstand mit Äthyläther, wusch die entstandene Lösung mit Wasser und dann mit einer Natriumbicarbonatlösung und dampfte die organische Phase nach Trocknung ein, wobei ein Öl zurückblieb. Die Analyse des Öls zeigte die Anwesenheit von etwa 50% des Ausgangsproduktes (des Diacetals) an.

Das Öl wurde nun zusammen mit 3 g zusätzlichem Diäthylacetal und 0,3 g zusätzlicher p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Aceton weitere zehn Stunden lang am Rückfluss gekocht. Man arbeitete dann das Reaktionsgemisch nach der oben beschriebenen Arbeitsweise auf, wobei man als Rückstand ein Öl erhielt. Dieses Öl wurde durch eine mit Kieselsäuregel gefüllte Säule chromatographiert. Das gewünschte Produkt, nämlich 2,6 g, wurde durch Eluierung mit 10% Äthyläther in Hexan gewonnen. Das Infrarotspektrum der Substanz zeigte starke Carbonylabsorption bei 5,8 und 6,0 Micron. Die Substanz ist in Tabelle I als Verbindung Nr. 8-A aufgeführt.

Beispiel 7

Herstellung von α -(N-Chloracetyl-2-methyl-6-äthylphenylamino)-acetaldoxim

Eine Lösung von 5 g (0,2 Mol) α -(N-Chloracetyl-2-methyl-6-äthylphenylamino)-acetaldehyd, 3,3 g (0,04 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 3,4 g (0,04 Mol) Natriumbicarbonat in 50 ml Äthanol wurde 40 Minuten lang auf 40°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand in Äthyläther aufgenommen, die entstandene Lösung wiederum filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Schliesslich erhielt man 5,5 g eines gelben Öls, welches beim Stehenlassen kristallisierte. Der rohe Feststoff wurde dann aus Äthyläther/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 3,2 g der Titelsubstanz in Form eines weissen Festkörpers mit einem Schmelzpunkt von 113 bis 115°C. Die Substanz ist in Tabelle I als Verbindung Nr. 11 aufgeführt.

Beispiel 8

Herstellung von β -(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-propionaldehyd

Eine Lösung von 33,9 g (0,28 Mol) Dimethylanilin, 50 g (0,3 Mol) β -Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal, 45 g (0,3 Mol) Natriumjodid und 48,3 g (0,35 Mol) Kaliumbicarbonat in 300 ml Äthanol wurde sieben Stunden lang auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhielt als Rückstand 28,1 g eines bernsteinfarbenen Öls. Dieses Öl wurde destilliert (Sumpftemperatur 133 bis 135°C bei 0,5 mm Hg), und man erhielt 16,1 g β -(2,6-Dimethylphenylamino)-propionaldehyd-diäthylacetal.

8,6 g (0,076 Mol) Chloracetylchlorid wurden als Probe tropfenweise zu einer Lösung von 16 g (0,06 Mol) β -(2,6-Dimethylphenylamino)-propionaldehyd-diäthylacetal und 6 g (0,076 Mol) Pyridin in 60 ml Äthylacetat gegeben. Es fiel unmittelbar ein Salz aus. Das Reaktionsgemisch wurde nun etwa 18 Stunden lang bei etwa 25°C gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, wobei als Rückstand ein Öl anfiel. Dieses Öl wurde mit 100 ml Aceton, 25 ml Wasser und ungefähr 0,5 g p-Toluolsulfonsäure vermischt. Man erhielt eine Lösung, die man nun zwei Stunden lang bei 25°C rührte, dann mit Wasser verdünnte und schliesslich mit Äthyläther extrahierte. Die Ätherextrakte wurden eingedampft, wobei man ein hellgelbes Öl erhielt. Dieses gelbe Öl wurde in Dichlormethan aufgelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kieselsäure behandelt, filtriert und eingedampft. Es blieben 12,3 g eines Öles zurück, welches teilweise kristallisierte und das gewünschte Produkt darstellte.

Eine Infrarotanalyse zeigte Amidcarbonyl-Absorption bei 6,0 Micron und Aldehydcarbonyl-Absorption bei 5,8 Micron. Die Substanz wird in Tabelle I als Verbindung Nr. 13-A bezeichnet.

Beispiel 9

Herstellung von β -(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-propionaldehyd-O-methyloxim

2,0 g (0,024 Mol) einer Probe von Methoxyaminhydrochlorid wurden langsam zu einer Aufschlämmung von 3,0 g (0,012 Mol) β -(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-propionaldehyd und 2,0 g (0,02 Mol) Natriumbicarbonat in 75 ml Äthanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden lang bei etwa 35°C gerührt, filtriert und das Filtrat eingedampft, wobei als Rückstand 2,0 g der obigen Substanz als Öl anfielen. Diese Substanz ist in Tabelle 1 aufgeführt und als Verbindung Nr. 13-B bezeichnet.

Beispiel 10

Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-butan-2-on-O-methyloxim

Eine Lösung von 484,8 g (4 Mol) 2,6-Dimethylanilin und 422,8 g (4,8 Mol) 3-Hydroxy-2-butanon in 1200 ml Benzol wurde 21 Stunden lang in einem Reaktionsgefäss am Rückfluss gekocht, welches mit einer Wasserfalle nach Dean und Stark versehen war. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt, viermal mit je 600 ml Wasser gewaschen, mit Kieselsäure angeschlämmt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhielt 722 g 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon als orangefarbenes Öl. Das Infrarotspektrum der Substanz zeigte starke Carbonylabsorption bei 6,3 Micron.

50,5 g Triäthylamin wurden tropfenweise zu einer Lösung von 50,1 g (0,6 Mol) Methoxyaminhydrochlorid in 75 ml Dichlormethan bei 9 bis 20°C gegeben. Zur so entstandenen Lösung gab man etwa die Hälfte von 95,6 g (0,5 Mol) 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon. Dabei stieg die Reaktionstemperatur von 16°C auf 30°C an. Nun wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad gekühlt, und das verbleibende 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann etwa 18 Stunden lang bei etwa 20°C gerührt, mit 50 ml Wasser gewaschen und die gewaschene Flüssigkeit nach Trocknen unter vermindertem Druck eingedampft, wobei als öliges Rückstand 100,3 g 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methyloxim zurückblieben. Das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigte ein scharfes 3-Protonen-Singulett (-OCH₃) bei 3,9 ppm (Bezugssubstanz: Tetramethylsilan) und ein scharfes 6-Protonen-Singulett (2,6-Dimethylgruppen) bei 2,2 ppm.

54,2 g (0,48 Mol) Chloracetylchlorid und 34,8 g (0,44 Mol) Pyridin wurden im Verlaufe von 25 Minuten zu einer Lösung von 97,0 g (0,44 Mol) 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methyloxim in 500 ml Benzol gegeben, welche auf 45°C gehalten wurde. Dabei wurde das Pyridin etwas schneller als das Chloracetylchlorid zugegeben. Bei der Zugabe stieg die Reaktionstemperatur auf etwa 50 bis 58°C an. Das Reaktionsgemisch wurde dann abgekühlt, mit Wasser gewaschen, dann mit einer 5%igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung gewaschen, mit Kieselsäureregul gerührt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand, ein Öl, bestand aus 111,5 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methyloxim. Das Infrarotspektrum dieser Substanz zeigte Carbonylabsorption bei 5,9 Micron und OCH₃-Absorption bei 9,5 Micron. Die Substanz ist in Tabelle 1 aufgeführt und als Verbindung Nr. 5-B bezeichnet (vgl. Beispiel 5).

*Beispiel 11**Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-methylcarbamoyloxim*

2,6 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanonoxim wurden in 75 ml Methylenchlorid aufgelöst, und zur Lösung 5 Tropfen Triäthylamin gegeben. Zu diesem Gemisch wurde dann 2,6 g Methylisocyanat gefügt, und die Lösung wurde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde sie 5 Minuten lang am Rückfluss gekocht, und das Lösungsmittel wurde abgetrieben. Das verbleibende Öl wurde aus wässrigem Äthanol kristallisiert, und man erhielt 3 g eines hellbraunen Produktes. Diese Substanz ist in Tabelle 1 aufgeführt und dort mit Verbindung Nr. 17 bezeichnet.

*Beispiel 12**Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-phenylcarbamoyloxim*

Nach der Verfahrensweise des Beispiels 11 wurden 3 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanonoxim, 3 g Phenylisocyanat und 5 Tropfen Triäthylamin in 100 ml Methylenchlorid gerührt, am Rückfluss gekocht und aufgearbeitet. Die erhaltene Titelverbindung hatte einen Fp. von 115 bis 117°C. Die Substanz ist als Verbindung Nr. 18 in Tabelle I aufgeführt.

*Beispiel 13**Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-2-butanon-O-benzyloxim*

Zu einer Lösung von 5,4 g 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon-O-benzyloxim und 1,6 g Pyridin in 100 ml Äthylacetat wurden im Verlaufe von zehn Minuten 2,3 g Chloracetylchlorid zugetropft. Die Lösung wurde dann weitere 30 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt und nach Ablauf dieser Zeit in 1 l Wasser eingegossen. Das Gemisch wurde dann mit 4 x 75 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, an Kieselgel gereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 6,3 g eines hellgelben Öls. Dieses Öl wurde zentrifugiert, und die erhaltenen 5,7 g der Titelverbindung wurden aus dem Rohr abpipettiert. Diese Substanz ist als Verbindung Nr. 19 in Tabelle I aufgeführt.

*Beispiel 14**Herstellung von 3-(n-Chloracetyl-2,6-dimethylamino)-2-butanon-O-allyloxim*

In eine Lösung von 4,5 g 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-butanon-O-allyloxim und 1,6 g Pyridin in 75 ml Äthylacetat wurden 2,3 g Chloracetylchlorid eingetroffen. Das Gemisch wurde dann noch fünfzehn Minuten gerührt und in 1 l Wasser eingegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, und mit 100 ml Äther verdünnt, die erhaltene verdünnte Lösung mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, mit Kieselsäuregel behandelt und vom Lösungsmittel befreit. Es ergaben sich 4,9 g eines gelben Öls. Dieses Öl wurde an 125 g Silicagel chromatographiert und zunächst mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und Hexan im Verhältnis 3 : 1 und dann mit Dichlormethan, welches 5% Aceton enthielt, eluiert. Man erhielt 2,5 g der Titelverbindung. Diese Substanz ist als Verbindung Nr. 20 in Tabelle I aufgeführt.

*Beispiel 15**Herstellung von 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-1-methoxypropan-2-on-O-methyloxim*

3,0 g 3-(N-Chloracetyl-2,6-dimethylphenylamino)-1-methoxypropan-2-on wurden in 50 ml trockenem Äthanol gelöst. Zu

dieser Lösung gab man 1,25 g Methoxyamin-hydrochlorid und 2,1 g Kaliumcarbonat. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, am Wasserbad 10 Minuten lang aufgewärmt und dann in 500 ml Wasser gegossen. Die Mischung wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wurde verjagt. Man erhielt 3,0 g eines farblosen Öls, welches die Titelverbindung darstellte. Diese Substanz ist als Verbindung Nr. 20 in Tabelle I aufgeführt.

Die in Tabelle I zusammengestellten Verbindungen wurden nach Verfahrensweisen hergestellt, die denjenigen der Beispiele 1 bis 15 entsprechen. Die Struktur jeder der in Tabelle I aufgeführten Verbindungen wurde durch kernmagnetische Resonanz und/oder Infrarot-Spektroskopie bestätigt.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind im allgemeinen sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen herbizid wirksam. Zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums vor dem Auflaufen bringt man herbizid wirksame Mengen der pflanzenbekämpfenden Verbindungen an die Wachstumsstellen, d.h. auf die Erde, welche mit Samen und/oder Sämlingen dieses Pflanzenwachstums befallen ist. Durch dieses Aufbringen wird das Wachstum der Samen verhindert oder die Samen, keimende Samen und Sämlinge abgetötet. Bei der Anwendung nach dem Auflaufen wird die herbizid wirksame Verbindung unmittelbar auf das Blattwerk und andere Teile der Pflanze aufgebracht. Die erfindungsgemässen herbiziden Verbindungen sind im allgemeinen sowohl gegen Ungräser als auch gegen Unkräuter wirksam. Einige Verbindungen sind selektiv bezüglich der Aufbringungsart und/oder der Unkrautart. Die Oximverbindungen sind besonders wirksam als Herbizid zum Bekämpfen von Ungräsern vor dem Auflaufen.

Wenn man die Oximverbindungen auf wachsende Pflanzen oberhalb des Erdbodens in solchen Mengen aufbringt, dass sie erwünschte Pflanzen nicht schädigen, so zeigen sie wirksame Auswirkungen bezüglich einer Regulierung oder Verzögerung des Pflanzenwachstums und können beispielsweise mit Vorteil dazu benutzt werden, die Ausbildung von seitlichen Knospen an Pflanzen zu verhindern oder zu verzögern und das Ausdünnen überflüssiger Früchte bei verschiedenen Obstbäumen zu steuern. Die Oximverbindungen können in Form der unterschiedlichsten Behandlungsmittel aufgebracht werden. Im allgemeinen werden die Verbindungen mit einem Trägermaterial der üblichen Art gestreckt, beispielsweise mit inerten Feststoffen, Wasser und/oder organischen Flüssigkeiten.

Die Verbindungen liegen in derartigen Mitteln in genügenden Mengen vor, derart, dass sie den gewünschten herbiziden oder wachstumsregulierenden Effekt ausüben können. Die Mittel enthalten üblicherweise etwa 0,5 bis 95 Gew.-% an Wirkstoff.

Feste Behandlungsmittel können mit inerten Pulvern erzeugt werden. Die Mittel, welche in diesem Falle aus homogenen Pulvern bestehen, können als solche angewendet werden, oder man kann sie mit weiteren inerten Feststoffen zu Stäuben verdünnen oder in einem geeigneten flüssigen Medium zur Anwendung als Sprühmittel suspendieren. Die Pulver enthalten normalerweise den Wirkstoff in Mischung mit kleineren Mengen von Formulierungshilfsmitteln. Als inerte Feststoffe seien beispielsweise natürliche Tone genannt, die absorbierende Eigenschaften haben können, etwa Attapulgit, oder relativ nichtabsorbierende wie Kaolin, Diatomeenerde, synthetische feinteilige Kieselsäure, Calciumsilikat und andere feste Trägerstoffe, wie man sie üblicherweise in pulverförmigen Unkrautvertilgungsmitteln verwendet. Der Wirkstoff macht im allgemeinen 0,5 bis 90 Gew.-% dieser pulverigen Mittel aus. Die Feststoffe sollten normalerweise sehr feinteilig sein. Für eine Umwandlung der Pulver in Staube verwendet man in an sich bekannter Weise beispielsweise Talk, Pyrophyllit usw.

Flüssige Mittel, welche die oben beschriebenen Wirkstoffe enthalten, können dadurch hergestellt werden, dass man den Wirkstoff mit einem geeigneten flüssigen Verdüner vermischt. Solche flüssigen Verdüner, die häufig angewendet werden, sind beispielsweise Methanol, Benzol, Toluol, usw. In diesen Mitteln macht der Wirkstoff üblicherweise etwa 0,5 bis 50 Gew.-% aus. Einige solcher Mittel können ohne weiteres aufgebracht werden, während andere dazu bestimmt sind, mit relativ grossen Mengen Wasser weiter verdünnt zu werden.

Mittel in Form benetzbarer Pulver oder Flüssigkeiten enthalten natürlich weiterhin mindestens ein oberflächenaktives Mittel, beispielsweise ein Netzmittel, Dispergiermittel oder einen Emulgator. Diese oberflächenaktiven Stoffe bewirken eine leichte Dispergierung oder Emulgierung der benetzbaren Pulver oder der Flüssigkeiten in Wasser, so dass man wässrige Behandlungsmittel erhält, die beispielsweise versprüht werden können.

Die in diesen Mitteln vorliegenden oberflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Als Beispiele von Verbindungen oder Verbindungsklassen, die in Frage kommen, seien genannt: Natriumsalze langkettiger Carbonsäuren, Alkylarylsulfonate, Natriumlaurylsulfat, Polyäthylenoxyde, Ligninsulfonate und andere oberflächenaktive Mittel.

Bei der Behandlung als Bekämpfungsmittel vor dem Auflaufen ist es oft erwünscht, ein Düngemittel, ein Insektizid, ein Fungizid oder weitere herbizide Mittel zuzusetzen.

Der Mengenanteil an Oximverbindungen oder aufgebrachtem Mittel richtet sich in erster Linie nach dem jeweiligen Pflanzenteil oder Pflanzenwachstumsmedium, welches zu behandeln ist, dann nach dem Behandlungsort, beispielsweise abgeschlossenen Räumen wie Gewächshäusern im Gegensatz zu offenen Flächenbereichen wie Kulturen, und auch nach der gewünschten Bekämpfungsart. Zur Behandlung von Unkräutern vor und nach dem Auflaufen wendet man im allgemeinen die erfindungsgemässen Wirkstoffe in Mengen von 0,2 bis 60 kg/ha an, wobei die bevorzugte Aufwandsmenge zwischen 0,5 und 40 kg/ha liegt. Für eine Anwendung als Pflanzenwachstumsregulator ist es wichtig, die Oxime nicht mit einer so hohen Konzentration aufzubringen, dass die Pflanzen abgetötet werden. Die Anwendungsmenge bei der Pflanzenwachstumsregulierung oder -verzögerung sind daher im allgemeinen kleiner als die Mengen, die zum Abtöten der Pflanzen aufgebracht werden. Im allgemeinen liegen die Aufwandsmengen für letztere Anwendung zwischen 0,1 und 5 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,1 und 3 kg/ha.

Versuche zur Unkrautbekämpfung und zur Regulierung des Pflanzenwachstums mit repräsentativen erfindungsgemässen Verbindungen wurden nach folgenden Arbeitsweisen vorgenommen.

Unkrautbekämpfung vor dem Auflaufen

Man stellte eine Acetonlösung der Testverbindung her, indem man 375 mg Wirkstoff, 118 mg eines nichtionischen Tensids und 18 ml Aceton vermischte. 10 ml dieser Lösung wurden mit 40 ml Wasser vermischt, und man erhielt auf diese Weise die Untersuchungslösung.

Sämlinge der zu untersuchenden Pflanzen wurden in einen Blumentopf gebracht, und die Untersuchungslösung wurde gleichförmig auf die Erdoberfläche aufgesprüht, derart, dass die Aufwandsmenge 27,5 Microgramm/cm² betrug. Der Blumentopf wurde begossen und in ein Gewächshaus gebracht. Dann wurde der Blumentopf von Zeit zu Zeit begossen, und das Auflaufen der Keimlinge und deren Gesundheitszustand wurde drei Wochen lang beobachtet. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung aufgrund der pflanzenphysiologischen Beobachtungen bewertet. Zur Bewertung wurde eine Skala von 0 bis 100 verwendet, bei welcher die

Zahl 0 keinerlei Phytotoxizität und 100 ein vollständiges Abtöten bedeutete. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gehen aus Tabelle II hervor.

Unkrautbekämpfung nach dem Auflaufen

Die Testverbindung wurde auf die gleiche Weise wie oben beschrieben formuliert. Diese Formulierung wurde gleichförmig auf zwei einander ähnliche Töpfe mit 24 Tage alten Pflanzen (etwa 15 bis 25 Pflanzen pro Topf) mit einer Dosis von 27,5 Microgramm/cm² aufgesprüht. Nach dem Trocknen der Pflanzen wurden die Töpfe in ein Gewächshaus gebracht und dann der Erdboden nach Bedarf bewässert. Die Pflanzen wurden von Zeit zu Zeit auf phytotoxische Effekte und physiologische und morphologische Auswirkungen der Behandlung beobachtet.

Nach drei Wochen wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung aufgrund dieser Beobachtungen bewertet. Es wurde eine Skala von 0 bis 100 verwendet, wobei 0 keinerlei Phytotoxizität und 100 ein vollständiges Abtöten bedeutete. Die Ergebnisse dieser Versuche sind ebenfalls in Tabelle II zusammengestellt.

Wachstumshemmung von achselständigen Knospen an Pflanzen der gefleckten Bohne

Die Verbindungen Nr. 1-B und 5-B wurden auf ihre Fähigkeit zur Verzögerung des Pflanzenwachstums untersucht, indem man als Untersuchungsobjekt achselständige Knospen der gefleckten Bohnepflanze auswählte.

13 bis 16 Tage alte Pflanzen der gefleckten Idaho-Bohne mit vollentwickelten Keimblättern und den sich entfaltenden ersten dreifachen Blättern wurden verwendet. Das gesamte Wachstum 5 mm oberhalb der Keimblätterknoten wurde mit dem Sekator 1 bis 4 Stunden vor der Behandlung mit der Testverbindung entfernt. Für jede Testverbindung wurden vier Pflanzen angewendet.

Eine Lösung von 625 ppm der Testverbindung in einer 2%igen wässrigen Acetonlösung, welche eine kleine Menge eines nichtionischen Tensids enthielt, wurden auf die gefleckten Bohnenpflanzen bis zum Abtropfen aufgesprüht. Nach dem Trocknen wurden die behandelten Pflanzen in ein Gewächshaus gebracht, welches bei 20 bis 23°C gehalten wurde, und regelmässig begossen. 12 Tage nach der Behandlung wurde das Wachstum der Knospen an der Achsel des Keimblattes bestimmt und als prozentuale Hemmung des Achselknospenwachstums verglichen mit unbehandelten Vergleichspflanzen ausgedrückt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Wachstumshemmung achselständiger Knospen von Tabakpflanzen

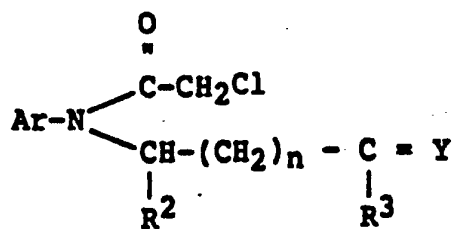
Die Verbindungen Nr. 1-B und 5-B wurden auf ihre Fähigkeit untersucht, regulierend auf das Pflanzenwachstum einzuwirken, indem man den Wuchs der achselständigen Knospen an Tabakpflanzen untersuchte.

9 bis 10 Wochen alte Tabakpflanzen der Sorte Glurk-Cultivar, deren Spitze 24 Stunden vor der Behandlung um 15 cm abgeschnitten worden war, wurden eingesetzt. Für jede Untersuchungsverbindung wurden drei Pflanzen benutzt.

Eine 5%ige Lösung der Testverbindung und eine kleine Menge eines nichtionischen Tensides wurden mit Wasser derart verdünnt, dass man eine Untersuchungslösung mit 400 ppm Wirkstoff erhielt. Die Tabakpflanzen wurden mit der Testlösung bis zum Abtropfen besprüht. Sie wurden dann in einem Gewächshaus wachsen gelassen, dessen Temperatur 20 bis 23°C betrug, und regelmässig begossen. Nach 18 bis 28 Tagen wurde die prozentuale Wachstumshinderung der Knospen bestimmt, indem man die achselständigen Knospen an den obersten drei Knoten jeder Pflanze mit denjenigen unbehandelter Vergleichspflanzen in Beziehung brachte. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE I

Verbindung der Formel

 ϕ = Phenyl

No.	Ar	Y	R ²	R ³	n	Fp., °C	Elementaranalyse					
							C		H		N (Cl)	
							Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	79-82					(12,7)	(13,5)
1B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	Öl					(11,5)	(12,1)
2	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	Öl	63,1	62,5	7,4	7,0	8,7	8,3
3	2,3-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	Öl	62,1	61,9	6,9	7,0	9,1	8,9
4	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	Öl	64,1	59,0	7,5	7,2	8,3	8,0
5A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	CH ₃	CH ₃	0	78-82	62,8	64,2	6,7	6,9	5,2	5,4
5B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Öl	60,6	60,4	7,1	7,0	9,4	8,8
6	2-CH ₃ -6-C ₂ H ₅ - ϕ	= NOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		0	Öl	63,2	67,2	7,2	7,5	8,7	8,0
7A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	-(CH ₂) ₄ -		0	110-112					(11,5)	(11,0)
7B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	-(CH ₂) ₄ -		0	Öl	63,2	60,7	7,2	7,5	8,7	5,4
8A	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ - ϕ	= O	CH ₃	CH ₃	0	Öl	65,0	64,7	7,5	7,6	4,7	4,7
8B	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	CH ₃	CH ₃	0	Öl	62,9	67,1	7,7	8,0	8,6	7,9
9A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	H	0	Öl					(14,8)	(15,6)
9B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	H	H	0	55-57	58,1	59,1	6,3	6,5	10,4	10,6
10	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	H	0	Öl	60,7	60,6	7,4	7,4	9,4	8,5
11	2-CH ₃ -6-C ₂ H ₅ - ϕ	= NOCH ₃	H	H	0	Öl	59,5	59,1	6,7	6,7	9,9	9,5
12	2-CH ₃ -6-C ₂ H ₅ - ϕ	= NOH	H	H	0	113-115	58,1	59,8	6,3	6,8	10,4	10,9
13A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	H	H	1	Öl	61,5	59,8	6,3	6,3	5,5	5,3
13B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	H	1	Öl	59,5	61,6	6,7	7,0	9,9	8,6
14	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	ϕ	0	77-80	66,2	67,5	6,1	6,4	8,1	8,1
15A	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= O	H	CH ₃	0	97-98,5					(14,0)	(13,4)
15B	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	CH ₃	0	59-61	59,5	59,6	6,7	6,7	9,9	9,8
16A	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ - ϕ	= O	H	CH ₃	0	65-66					(12,6)	(12,6)
16B	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	CH ₃	0	Öl					(11,4)	(10,9)
17	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	(1)	CH ₃	CH ₃	0	102-114	56,6	57,6	6,5	6,6	12,4	12,0
18	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	(2)	CH ₃	CH ₃	0	115-117	62,8	63,3	6,0	6,4	10,5	10,5
19	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₂ ϕ	CH ₃	CH ₃	0	Öl	67,7	64,2	6,7	6,6	7,5	7,4
20	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	(3)	CH ₃	CH ₃	0	Öl	63,3	64,7	7,1	7,4	8,7	9,3
21	2,6-(CH ₃) ₂ - ϕ	= NOCH ₃	H	(4)	0	Öl	57,6	58,3	6,7	7,0	9,0	8,5

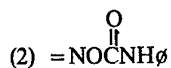
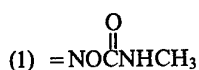


TABELLE II

Herbizide Wirksamkeit

No.	L	M	P	C	% Bekämpfung - vor/nach Auflaufen	
					W	O
1A*)	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
1B	68/35	80/25	90/30	100/65	100/80	85/20
2	23/—	7/—	17/—	98/—	100/—	68/—
3	0/—	0/—	45/—	90/—	99/—	10/—
4	20/—	0/—	20/—	75/—	98/—	47/—
5A	0/0	0/0	0/0	85/0	100/0	80/0
5B	82/—	47/—	96/—	98/—	100/—	92/—
6	30/—	0/—	7/—	80/—	99/—	3/—
7A	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
7B	73/—	0/—	0/—	0/—	10/—	3/—
8A	20/0	20/0	35/0	85/40	85/60	40/25
8B	10/40	15/20	85/40	72/75	100/80	70/55
9A*)	0/0	0/0	0/0	85/0	100/0	55/0
9B	100/45	40/25	100/0	97/80	97/80	97/35
10	25/20	30/25	95/25	97/80	99/80	95/45
11	40/55	40/30	75/35	99/80	100/85	98/30
12	35/35	35/40	50/40	98/80	100/80	95/20
13A	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
13B	0/20	0/25	0/0	97/80	97/80	70/25
14	0/0	0/0	0/0	75/10	90/70	0/25
15A	50/0	55/0	55/0	100/0	100/0	75/0
16A	15/0	0/0	0/0	93/20	—/40	80/0
17	0/0	0/0	0/0	93/30	95/65	0/25
18	0/0	0/0	0/0	97/40	95/75	35/15
20	15/0	15/0	45/0	95/40	95/75	93/60

*) 33 Mikrogramm/cm²

- L = Gänsefuß (*Chenopodium album*)
M = Ackersenf (*Brassica arvensis*)
P = Schweinekraut (*Amaranthus retroflexus*)
C = Bluthirse (*Digitaria sanguinalis*)
W = Wassergras (*Echinochlea crusgalli*)
O = Wildhafer (*Avena fatua*)

TABELLE III

45

Knospenhinderung

No.	gefleckte Bohne	Tabak
1-B	75%	80%
5-B	58%	90%

50