CH 663955 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 663955 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 07 C 147/14
A 61 K 31/04
A 01 N 33/22

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 876/85

(22) Anmeldungsdatum: 26.02.1985

(30) Priorität(en): 29.02.1984 HU 814/84

(24) Patent erteilt: 29.01.1988

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.01.1988

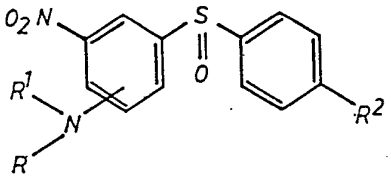
(73) Inhaber:
Richter Gedeon Vegyészeti Gyar R.T., Budapest X (HU)

(72) Erfinder:
Kreidl, Janos, Dr., Budapest II (HU)
Turcsanyi, Peter, Dr., Budapest II (HU)
Stefko, Bela, Dr., Budapest XI (HU)
Meszaros, Judit (-Brill), Dr., Budapest XI (HU)
Bogsch, Erik, Budapest II (HU)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

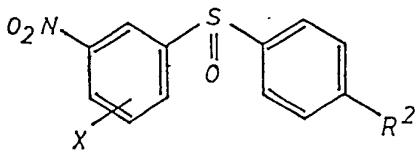
(54) Verfahren zur Herstellung von Nitramino-diaryl-sulfoxyd-Derivaten.

(57) Nitramino-diaryl-sulfoxyde der Formel



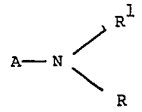
(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, werden hergestellt. Diese Verbindungen werden erhalten, indem man Verbindungen der Formel



(II)

worin X in Anspruch 1 definiert ist, mit Aminen der Formel III



(III)

worin A in Anspruch 1 definiert ist, oder deren Salzen umsetzt.

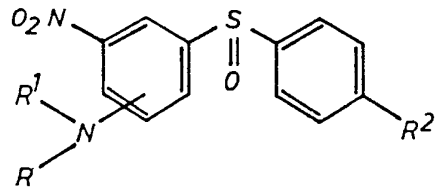
Die erhaltenen Verbindungen der Formel I sind teilweise neu.

Arzneimittelpräparate sowie auch pestizide Mittel enthalten als Wirkstoffkomponente eine Verbindung der Formel I.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen der Formel I können zur Vernichtung von Insekten, Milben, Ektoparasiten, pflanzenschädigenden Pilzen und Unkraut verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Nitramino-diaryl-sulfoxyden der allgemeinen Formel (I)

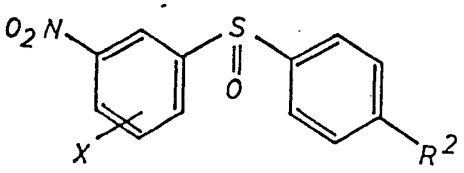


(I)

worin

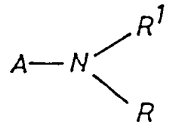
R und R^1 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen stehen und

R^2 für Wasserstoff, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit je 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenylthiogruppe steht, die gegebenenfalls durch Halogen und/oder Nitro ein- oder mehrfach substituiert sein kann, dadurch gekennzeichnet, dass man Nitro-diaryl-sulfoxyde der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin die Bedeutung von R^2 die gleiche wie oben ist und X für Halogen oder eine Alkoxygruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen steht, mit Aminen der allgemeinen Formel (III)



(III)

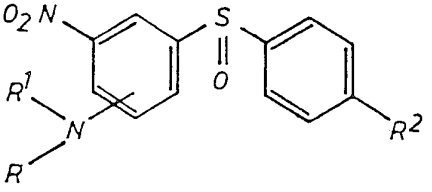
worin die Bedeutung von R und R^1 die gleiche wie oben ist und A für Wasserstoff oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-CO-R^3$ steht, worin R^3 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-NRR^1$ bedeutet, worin R und R^1 die gleiche Bedeutung wie oben haben, oder deren Salzen umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man auf 1 Mol Nitro-diaryl-sulfoxyd der allgemeinen Formel (II), worin die Bedeutung von R^2 und X die gleiche wie in Anspruch 1 ist, 2,0–50 Mol, vorzugsweise 2,5–20 Mol Amin der allgemeinen Formel (III), worin die Bedeutung von R, R^1 und A die gleiche wie in Anspruch 1 ist, zur Reaktion bringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei 70–200 °C, vorzugsweise bei 80–120 °C vornimmt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in ein- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1–8 Kohlenstoffatomen, deren mit Wasser mischbaren Monoalkyläthern, in cyclischen Äthern oder in Gemischen der aufgeführten Lösungsmittel mit Wasser vornimmt.

5. Nitramino-diaryl-sulfoxyde der allgemeinen Formel (IA)



(IA)

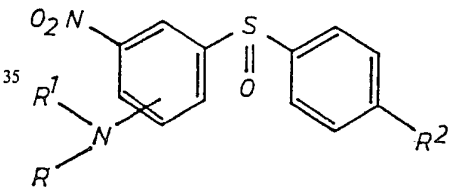
worin

R und R^1 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen stehen und

R^2 für Wasserstoff, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit je 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenylthiogruppe steht, die gegebenenfalls durch Halogen und/oder Nitro ein- oder mehrfach substituiert sein kann, mit der Einschränkung, dass im Falle, dass R^2 Wasserstoff bedeutet, der Rest $-NRR^1$ sich in para-Stellung zur Sulfonylgruppe befindet und R und R^1 eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder Methyl haben.

6. (4-Amino-3-nitrophenyl)-(4- methylphenyl)- sulfoxyd,
(4- Amino-3- nitrophenyl)- (4-methylphenyl)- sulfoxyd,
Phenyl-(2-amino- 5-nitrophenyl)- sulfoxyd,
4-(4-Amino-3- nitrophenyl-sulfinyl)- biphenyl,
[4-(4-Chlor-3- nitrophenylthio)- phenyl]-(4- amino-3-nitrophenyl)- sulfoxyd,
[4-(4-Amino-3- nitrophenylthio)- phenyl]-(4-amino- 3-nitrophenyl)- sulfoxyd,
(4-Amino-3- nitrophenyl)-(4- methoxyphenyl)- sulfoxyd,
(4-Amino-3- nitrophenyl)-(4- fluorphenyl)- sulfoxyd,
(4-Amino-3- nitrophenyl)-(4- bromphenyl)- sulfoxyd,
(4-Äthylamino-3- nitrophenyl)- phenyl-sulfoxyd,
(4-sec.-Butylamino-3- nitrophenyl)- phenyl- sulfoxyd,
1-(4-Bromphenyl)-4- (4-amino-3-nitrophenyl- sulfinyl)- benzol als Verbindungen gemäss Anspruch 5.

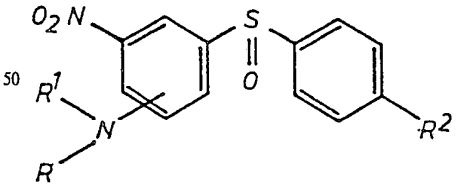
7. Arzneimittelpräparat, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente ein Nitramino-diaryl-sulfoxyd der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, enthält.

8. Pestizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente ein Nitramino-diaryl-sulfoxyd der allgemeinen Formel (I)



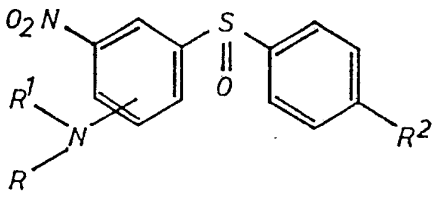
(I)

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, enthält.

9. Verwendung von Nitramino-diaryl-sulfoxyden der allgemeinen Formel (I), worin die Bedeutung von R, R^1 und R^2 die gleiche wie in Anspruch 8 ist, zur Vernichtung von Insekten, Milben, Ektoparasiten, pflanzenschädigenden Pilzen und Unkraut.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von teils neuen, teils bekannten Nitramino-diaryl-sulfoxyd-Derivaten der allgemeinen Formel (I)



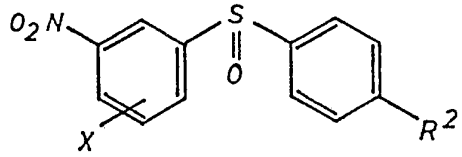
(I)

worin

R und R^1 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen stehen und

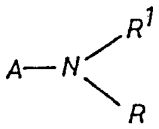
R^2 für Wasserstoff, Halogen, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit je 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenyl- oder Phenylthiogruppe steht, die gegebenenfalls durch Halogen und/oder Nitro ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man Nitro-diaryl-sulfoxyd-Derivate der allgemeinen Formel (II)



(II)

worin die Bedeutung von R^2 die gleiche wie oben ist und X für Halogen oder eine Alkoxygruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen steht, mit Aminen der allgemeinen Formel (III)



(III)

worin die Bedeutung von R und R^1 die gleiche wie oben ist und A für Wasserstoff oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-CO-R^3$ steht, worin R^3 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-NRR^1$ bedeutet, in der R und R^1 die gleiche Bedeutung wie oben haben, oder deren Salzen umsetzt.

Die Herstellung der im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen der Formel II ist in der ungarischen Patentanmeldung Nr. 813/84 beschrieben.

In den obigen Formeln sind die Halogenatome X und R^2 Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, vorzugsweise Chloratome. Als Alkoxygruppe kann R^2 für eine beliebige gerade oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen stehen, als Beispiele seien die Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, n-Butoxy-, sec.-Butoxy-, tert.-Butoxy-, i-Butoxy-, n-Pentoxy-, i-Pentoxy-, n-Hexoxy- und i-Hexoxy gruppe genannt; die Methoxygruppe ist bevorzugt. Stehen R^2, R, R^1 und R^3 für eine Alkylgruppe, so kommen beliebige gerade oder verzweigte Alkylgruppen mit 1–6 Kohlenstoffatomen in Betracht. Als Beispiele seien die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, i-Butyl-, n-Pentyl-, i-Pentyl-, n-Hexyl- és i-Hexylgruppe genannt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben einesteils Heilwirkungen und können insbesondere in der Veterinärmedizin, vorzugsweise als Antihelmintika, verwendet werden. Darüber hinaus weisen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine pestizide, und zwar insbesondere eine insektizide, akarizide, fungizide und herbizide Wirkung auf.

Schliesslich sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wertvolle Intermediäre in der Herstellung sonstiger bioaktiver aromatischer Sulfoxydderivate. Als solche seien antihelmintisch und fungizid wirksame Benzimidazol- und substituierte Diaminosulfoxyde, wie zum Beispiel das 5(6)-Phenylsulfinyl-2-carbomethoxaminobenzimidazol, genannt. Derartige Derivate können aus den erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen durch Reduktion und anschliessende Kupplung mit einem Carbaminsäureester-Derivat hergestellt werden.

Diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen die Gruppierung $-NRR^1$ paraständig zur Sulfoxydgruppe ist, R^2 für Wasserstoff steht und R sowie R^1 eine identische Bedeutung haben und für Wasserstoff oder Methyl stehen, sind bekannt, die übrigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind neu.

Von den bekannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist die Herstellung derjenigen, in denen R, R^1 und R^2 für Wasserstoff stehen, in den DT-PS 2 462 258 und 2 549 417 beschrieben. Gemäss dem dort beschriebenen Verfahren werden die entsprechenden 4-Amino-diaryl-sulfoxyde nitriert. Dazu ist es jedoch unbedingt erforderlich, die Aminogruppe zwecks Vermeidung oxydativer Nebenreaktionen durch Acylieren zu schützen und nach Ablauf der Nitrierung das erhaltene Acylamino-nitro-diaryl-sulfoxyd zu desacylieren. Dadurch wird die einfache Nitrierung zu einer aus drei Schritten bestehenden Reaktion. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass die Reaktion zu einem Gemisch isomerer Nitroverbindungen führt. Schliesslich wird die Nitrierung in Essigsäureanhydrid enthaltender Essigsäure mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und wenig konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen, was wegen der gleichzeitigen Bildung von Acetylnitrat insbesondere im industriellen Massstab eine stark explosionsgefährliche Arbeitsweise ist.

Diejenigen der bekannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen R^2 für Wasserstoff und R sowie R^1 für Methylgruppe steht, werden gemäss der Literatur (Ann. Chim./Rome/, 60/7/, 527–536; Ref. C.A. 74/11/, 53202B) durch Behandeln der entsprechenden Diphenylsulfoxyde mit Salpetersäure in Nitromethan hergestellt. Nachteilig dabei ist, dass durch die ausserordentlich aggresive und gefährliche Salpetersäure – als Folge der Aufspaltung der Bindung zwischen dem Schwefelstrom und der Phenylgruppe – eine beträchtliche Menge an Nebenprodukten entsteht. Dadurch wird einesteils die Ausbeute geschmälert, zum anderen ist das Endprodukt verunreinigt.

Es wurde nun gefunden, dass bei Austausch der als Ausgangsstoff verwendeten 4-Amino-diaryl-sulfoxyde gegen die durch Halogen oder Alkoxy substituierten Nitro-diaryl-sulfoxyde der allgemeinen Formel (II) sowohl das Halogenatom wie auch die Alkoxygruppe in einem einzigen einfachen Reaktionsschritt, unter schonenden Reaktionsbedingungen, auch in einer im industriellen Massstabe leicht realisierbarer Weise, sicher, mit guter Ausbeute und frei von Nebenreaktionen gegen die entsprechende Amingruppe ausgetauscht werden können.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (II) sind neu, sie und ihre Herstellung sind Gegenstand paralleler Schutzrechte. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können zum Beispiel hergestellt werden, indem man Arylsulfonylhalogenide mit einem Alkalisulfit reduziert, das erhaltene Arylsulfinat oder die aus diesem durch Behandeln mit einer starken Mineralsäure erhältliche Arylsulfinsäure mit einem Holgenierungsmittel behandelt und das entstandene Arylsulfinylhalogenid in Gegenwart eines Katalysators mit Lewissäurecharakter mit einem Benzolderivat umsetzt. Mit diesem Verfahren können die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (II) hochrein und in guter Ausbeute hergestellt werden. Das Verfahren ist auch für die Industrie geeignet.

Als Beispiele für die zweite Komponente des erfindungsgemässen Verfahrens, die Aminverbindungen der allgemeinen Formel (III), seien die folgenden genannt: Ammoniak, zweckmässig in Form seiner wässrigen Lösung, ferner primäre aliphatische Amine, wie Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, i-Propylamin, n-Butylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin usw.; sekundäre aliphatische Amine, wie Dimethylamin, Diäthylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin usw.; aliphatische Monocarbonsäureamide, wie Formamid, Acetamid, Propionsäureamid, Dimethylformamid usw.; oder Kohlensäureamide, wie z.B. Harnstoff, oder Ammoniumsalze, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat usw.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittelmedium vorgenommen. Als Lösungsmittel kommen zum Beispiel in Frage: ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole mit 1–8 Kohlenstoffatomen, wie Äthylenglycol, Glycerin, Diäthylenglycol, deren mit Wasser mischbaren Monoalkyläther, zum Beispiel Cellosolv, sonstige cyclische Äther, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran oder die Gemische der aufgeführten Lösungsmittel mit Wasser. Als Reaktionsmedium bevorzugt sind Gemische aus einem aliphatischen Alkohol und Wasser im Verhältnis zwischen 1:4 und 4:1. Die Reaktionstemperatur beträgt gewöhnlich 70–200 °C, vorzugsweise 80–120 °C, d.h. die Umsetzung verläuft unter sehr schonenden Bedingungen und ist praktisch frei von Nebenreaktionen. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass bei Aminierungsreaktionen immer mit Nebenreaktionen gerechnet werden muss, im vorliegenden Fall mit der Abspaltung der Sulfinsäure, der hydrolytischen Substitution des Halogenatoms oder der Alkoxygruppe, jedoch treten diese Reaktionen im erfindungsgemässen Verfahren nicht auf. Auf 1 Mol der Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (II) setzt man zweckmässig 2,0–50, vorzugsweise 2,5–20 Mol der Verbindung der allgemeinen Formel (III) beziehungsweise ihres Salzes ein.

Das Reaktionsgemisch kann in der üblichen Weise aufgearbeitet werden. Im allgemeinen entsteht das Produkt in hoher Ausbeute und fällt kristallin in reiner Form an.

Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gewünschtenfalls weiter gereinigt, zum Beispiel umkristallisiert, werden. Das zum Umkristallisieren verwendete Lösungsmittel wird auf Grund der Löslichkeit und des Kristallisationsverhaltens des zu kristallisierenden Stoffes gewählt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit den in der Arzneimittelherstellung üblichen, zur parenteralen oder enteralen Applikation geeigneten, nichttoxischen festen oder flüssigen Trägerstoffen und/oder Hilfsstoffen vermischt und zu Arzneimittelpräparaten formuliert werden. Als Trägerstoffe finden zum Beispiel Wasser, Gelatine, Lactose, Stärke, Pektin, Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum, Pflanzenöle (Erdnussöl, Olivenöl usw.) Verwendung. Die Wirkstoffe können zu den üblichen Darreichungsformen formuliert werden, zum Beispiel feste Präparate (abgerundete oder eckige Tabletten, Dragees, Kapseln, z.B. Hartgelatinekapseln, Pillen, Zäpfchen usw.) oder flüssige Präparate (mit Öl oder Wasser bereitete Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Sirup, Weichgelatinekapseln, mit Öl oder Wasser bereitete injizierbare Lösungen oder Suspensionen usw.). Die Menge des festen Trägerstoffes kann in einem weiten Bereich variieren, eine Darreichungseinheit enthält vorzugsweise etwa 25 mg – 1 g Trägerstoff. Die Präparate können gegebenenfalls die üblichen Hilfsstoffe, zum Beispiel Konservierungs-, Stabilisierungs-, Netz- und Emulgiermittel, Salze zum Einstellen des osmotischen Druckes, Puffer, Geruchs- und Geschmacksstoffe usw. enthalten. Die Präparate können ferner weitere pharmazeutisch wertvolle, bekannte Verbindungen enthalten, ohne dass dadurch eine synergistische Wirkung einträte. Die Präparate werden vorzugsweise in Darreichungseinheiten formuliert, die der gewünschten Applikationsform entsprechen. Die Arzneimittelpräparte können mittels der dafür üblichen Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel durch Sieben, Mischen, Granulieren und Pressen der Komponenten oder durch Auflösen. Die Präparate können ferner weiteren, in der Arneimittelindustrie üblichen Arbeitsgängen unterzogen, zum Beispiel sterilisiert werden.

Die pestizid wirksamen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können zu den üblichen pestiziden Mitteln formuliert werden, zum Beispiel Lösungen, Emulsionen, lösliche Pulver, Suspensionen, Stäubemittel, Schaumpräparate, Pasten, Granulate, Aerosole, Suspensions- und Emulsionskonzentrate, zur Behandlung von Saatgut geeignete Beizmittel. Mit den Wirkstoffen können natürliche und synthetische Stoffe präpariert werden, sie können zusammen mit als Hüllmasse für Saatgut geeigneten Stoffen mikroverkapselt werden, ferner können sie zu mit Brennsätzen versehenen Formulierungen, wie Rauchpatronen, -dosen und -spiralen sowie zu im ULV-Verfahren ausbringbaren, warm oder kalt vernebelbaren Präparaten formuliert werden.

Die pestiziden Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, zum Beispiel, indem man die Wirkstoffe mit Trägerstoffen, d.h. mit flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen vermischt und dem Gemisch gegebenenfalls noch oberflächenaktive Stoffe, d.h. Emulgiermittel und/oder Dispergiermittel und/oder Schaumbildner zusetzt. Falls als Streckmittel Wasser verwendet wird, können als Hilfslösungsmittel auch organische Lösungsmittel verwendet werden. Als Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: aromatische Verbindungen, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Chlorbenzol, Chloräthylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, zum Beispiel Erdölfraktionen, ferner Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, zum Beispiel Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd und Wasser. Unter gasförmigen Trägerstoffen werden hier durch Druck verflüssigte, unter Normalbedingungen gasförmige Stoffe verstanden, zum Beispiel Aerosoltreibgase wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxyd. Als feste Trägerstoffe finden natürliche Gesteinsmehle, wie Kaolin, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde, sowie synthetische Gesteinsmehle, zum Beispiel hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxyd und Silikate Verwendung. Als feste Trägerstoffe für Granulate können gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine, z.B. Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, ferner aus anorganischen und organischen Mehlen bereitete Granulate sowie aus organischen Materialien, wie Sägespäne, Kokusnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln hergestellte Granulate verwendet werden. Als Emulgiermittel und/oder Schaumbildner können nichtionische und anionische Emulgatoren, zum Beispiel Polyoxyäthylen-fettsäureäther, Polyoxyäthylen-fettalkoholäther wie Alkylarylpolyglycoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate und Eiweisshydrolysate, als Dispergiermittel Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose verwendet werden.

Die erfindungsgemässen pestiziden Mittel können Haftstoffe, zum Beispiel Carboxymethylcellulose, natürliche oder künstliche, pulverförmige, körnige oder latexartige Polymere, zum Beispiel Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat enthalten.

Die erfindungsgemässen pestiziden Mittel können ferner Farbstoffe, zum Beispiel anorganische Pigmente wie Eisenoxyd, Titandioxyd, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azometallphthalocyaninfarben, ferner Spurenelemente, zum Beispiel die Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink enthalten.

Die pestiziden Mittel enthalten im allgemeinen 0,1–95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–90 Gew.-%, Wirkstoff.

Die Wirkstoffe können in Form der handelsüblichen Formulierungen oder in Form der aus diesen bereiteten Anwendungsformen verwendet werden. Der Wirkstoffgehalt der gebrauchsfertigen Anwendungsformen kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren. Die Anwendungsformen enthalten gewöhnlich 0,000 000 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–10 Gew.-%, Wirkstoff. Die Anwendung kann in einer dem jeweiligen Mitteltyp angemessenen Weise erfolgen.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

Phenyl-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 76,5 ml wässrige Ammoniumhydroxydlösung einer Konzentration von 20 g/100 ml (0,9 Mol) und 93,5 ml Isopropanol werden miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 °C erwärmt und das Voranschreiten der Aminierungsreaktion gaschromatographisch oder mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie verfolgt. Nach etwa 10 Stunden sind nur noch ungefähr 2% des Ausgangsstoffes vorhanden. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 30–40 °C abgekühlt, unter Rühren langsam mit 15 ml Wasser versetzt, eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert, die Substanz auf dem Filter mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 25,3 g (95%) gelbes, kristallines Phenyl-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, das bei 146–147 °C schmilzt. Die (HPL-chromatographisch bestimmte) Reinheit beträgt 95%.

Beispiel 2

Phenyl-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

27,7 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-methoxy-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 76,5 ml wässrige Ammoniumhydroxydlösung der Konzentration von 20 g/100 ml (0,9 Mol und 93,5 ml Isopropanol werden miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden lang bei 100 °C gehalten. In dieser Zeit sinkt die Menge an Ausgangsstoff auf unter 2%. Das Reaktionsgemisch wird auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhält 25 g (93,5%) der Titelverbindung, die bei 146–147 °C schmilzt. Reinheit: 98%.

Beispiel 3

Phenyl-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 45 g (1,0 Mol) Formamid, 94 ml Isopropanol und 50 ml Wasser werden miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden lang bei 150 °C gehalten und dann gemäss Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 22 g (81%) der Titelverbindung, die bei 146–147 °C schmilzt.

Beispiel 4

Phenyl-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Einem Gemisch aus 80 ml Äthylenglycol, 4 ml Wasser und 28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd werden bei 170 °C innerhalb von etwa 2 Stunden 60 g (1,0 Mol) Harnstoff zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei der angegebenen Temperatur 2 Stunden lang gerührt, der Verlauf der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60 F_{254} auf Alufolie, Benzol: Methanol = 5:1, Detektieren mit UV-Licht). Wenn die Umsetzung nicht vollständig ist, setzt man dem Reaktionsgemisch weitere 18 g (0,3 Mol) Harnstoff zu und rührt noch eine Stunde bei 170 °C. Nach Zusatz von 70 ml Wasser wird das Reaktionsgemisch auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhält 21 g (77%) der Titelverbindung, die bei 146–147 °C schmilzt.

Beispiel 5

Phenyl-(4-dimethylamino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Ein Gemisch aus 28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 150 g 30%iger wässriger Dimethylaminlösung (1,0 Mol) und 150 ml Isopropanol wird 6 Stunden lang bei 120 °C gehalten, dann mit 100 ml Wasser verdünnt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhält 25,5 g (86%) gelbes, kristallines Phenyl-(4-dimethylamino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, das bei 125–126 °C schmilzt. Reinheit: 98%.

Beispiel 6

Phenyl-(4-dimethylamino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise, verwendet jedoch statt des Dimethylamins 73 g (1,0 Mol) Dimethylformamid und 75 ml Wasser. Die Umsetzung wird bei 120 °C vorgenommen und dauert 15 Stunden. Aufgearbeitet wird gemäss Beispiel 5. Man erhält 24 g (81%) der Titelverbindung, die bei 124–126 °C schmilzt.

Beispiel 7

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-methylphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Chlor-3-nitrophenyl)-(4-methylphenyl)-sulfoxyd aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 161–163 °C schmilzt, in 80%iger Ausbeute.

Beispiel 8

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-chlorphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Chlor-3-nitrophenyl)-(4-chlorphenyl)-sulfoxyd aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 176–179 °C schmilzt, in 77%iger Ausbeute.

Beispiel 9

Phenyl-(2-amino-5-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge Phenyl-(2-chlor-5-nitrophenyl)-sulfoxyd aus und lässt das Gemisch bei 140 °C 20 Stunden lang reagieren. Man erhält die Titelverbindung, die bei 188–191 °C schmilzt, in 84%iger Ausbeute.

Beispiel 10

4-(4-Amino-3-nitrophenyl-sulfinyl)-biphenyl.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge 4-(4-Chlor-3-nitrophenyl-sulfinyl)-biphenyl aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 198–200 °C schmilzt, in 81%iger Ausbeute.

Beispiel 11

[4-(4-Chlor-3-nitrophenylthio)-phenyl]-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit dem Unterschied, dass man als Ausgangsverbindung [4-(4-Chlor-3-nitrophenylthio)-phenyl]-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd verwendet und bei 110 °C 20 Stunden lang aminiert. Das Produkt ist ein Gemisch aus zwei Stoffen, die

chromatographisch getrennt werden. Dabei erhält man die bei 170–172 °C schmelzende Titelverbindung in 65%iger Ausbeute und ausserdem in 16%iger Ausbeute das bei 200–202 °C schmelzende [4-(4-Amino-3-nitrophenylthio)-phenyl]-(4-amino-3-nitrophenylthio)-phenyl]-(4-amino-3-nitrophenyl)-sulfoxyd.

Beispiel 12

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-methoxyphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Chlor-3-nitrophenyl)-(4-methoxyphenyl)-sulfoxyd aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 197–199 °C schmilzt, in 83%iger Ausbeute.

Beispiel 13

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-fluorphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Fluorphenyl)-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 169–171 °C schmilzt, in 85%iger Ausbeute.

Beispiel 14

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-bromphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Bromphenyl)-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 202–205 °C schmilzt, in 87%iger Ausbeute.

Beispiel 15

(4-Äthylamino-3-nitrophenyl)-phenyl-sulfoxyd.

28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 50 g einer 46,4%igen Lösung von Äthylamin (0,515 Mol) in Methanol, 70 ml Wasser und 50 ml Äthanol werden miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird 5,5 Stunden lang bei 100 °C gehalten, dann unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, bei dieser Temperatur noch eine halbe Stunde lang nachgerührt und dann filtriert. Die abfiltrierte Substanz wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 25 g (86%) der Titelverbindung in Form einer gelben, kristallinen Substanz, die bei 122–124 °C schmilzt.

Beispiel 16

(4-sec.-Butylamino-3-nitrophenyl)-phenyl-sulfoxyd.

Ein Gemisch aus 28,15 g (0,1 Mol) Phenyl-(4-chlor-3-nitrophenyl)-sulfoxyd, 58,4 g (0,8 Mol) sec.-Butylamin, 90 ml Isopropanol und 50 ml Wasser wird 6 Stunden lang bei 100 °C gehalten und dann auf die im Beispiel 15 beschriebene Weise aufgearbeitet. Man erhält die Titelverbindung, die bei 88–91 °C schmilzt, in 88%iger Ausbeute.

Beispiel 17

(2-Amino-5-nitrophenyl)-(4-chlorphenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (2-Chlor-5-nitrophenyl)-(4-chlorphenyl)-sulfoxyd aus und lässt das Gemisch bei 140 °C 20 Stunden lang reagieren.

Beispiel 18

1-(4-Bromphenyl)-4-(4-amino-3-nitrophenyl-sulfinyl)-benzol.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge 1-(4-Bromphenyl)-4-(4-chlor-3-nitrophenyl-sulfinyl)-benzol aus. Man erhält die Titelverbindung, die bei 218–220 °C schmilzt, in 82%iger Ausbeute.

Beispiel 19

(4-Amino-3-nitrophenyl)-(4-methylthiophenyl)-sulfoxyd.

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise, geht jedoch von der entsprechenden Menge (4-Chlor-3-nitrophenyl)-(4-methylthiophenyl)-sulfoxyd aus.