

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 144 354

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	144 354	(44)	15.10.80	3(51)	A 01 N 55/04
(21)	AP A 01 N / 213 695	(22)	18.06.79		
(31)	917 143	(32)	19.06.78	(33)	US

-
- (71) siehe (73)
- (72) Mao, Chung-Ling; Strunk, Richard J.; Hubbard, Winchester L., US
- (73) Uniroyal Inc., New York, US
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Insektizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft insektizide Mittel für die Bekämpfung von tierischen Schädlingen in der Landwirtschaft. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel als Wirkstoff ein N-substituiertes Triorganostannylhydrokarbylkarbonsäurehydrazid der Formel $R_3SnACONR^1X$. In der Formel bedeuten beispielsweise: R C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl; A C₁-C₅-Alkylen oder C₈-Aralkylen; R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₇-C₉-Aralkyl, C₂-C₁₂-Alkanoyl, C₇-C₁₁-Aroyl und viele andere; X z.B. -NR²R³, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, 2-Hydroxycyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₇-Alkyl und viele andere sein können. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders geeignet zur Bekämpfung von *Heliothis virescens* und *Heliothis zea* auf Baumwollpflanzen.

Insektizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein insektizides Mittel mit einem Gehalt an N-substituierten Triorganostannylhydrokarbylkarbonsäurehydraziden.

Viele Verbindungen nach der Erfindung werden als Propionsäurehydrazide bezeichnet, können aber auch als Derivate der Propansäure anstatt der Propionsäure bezeichnet werden. Bei der Benennung vieler Verbindungen nach der Erfindung wird oft ein Komma zwischen den Wörtern "Säure" und "Hydrazid" eingefügt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, für die Insektenbekämpfung zinnorganische Verbindungen zu verwenden. Nähere Angaben hierzu sind nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen herbiziden Mitteln mit verbesserter Wirksamkeit und geringer oder völlig fehlender Phytotoxizität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde geeignete Verbindungen, insbesondere zinnorganische Verbindungen aufzufinden, die zur Insektenbekämpfung, insbesondere der Ordnung Lepidoptera geeignet sind.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 2 -

Erfindungsgemäß wird eine Verbindung der Formel $R_3SnACONR^1X$ zur Verfügung gestellt. Darin ist R ein C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Zykloalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl; A ist ein C_1-C_5 -Alkylen oder C_8 -Aralkylen; R^1 ist Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_7-C_9 -Aralkyl, C_2-C_{12} -Alkanoyl, C_7-C_{11} -Aroyl oder ein hydroxy-, zyan-, C_1-C_{14} -alkoxykarbonyl-, C_1-C_4 -alkylsulfonyl-, C_6-C_{10} -arylsulfonyl-, C_1-C_4 -alkanoyl-, C_6-C_{10} -aroyl- oder C_5-C_6 -2-hydroxyzykloalkyl-substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl; und X ist $-NR^2R^3$, $-N=CR^4R^5$, $-NR^6COR^7$ oder $-NR^8CYNR^9R^{10}$, wobei Y zweiwertiger Sauerstoff oder Schwefel ist; R^2 und R^3 können gleich oder verschieden sein, und im letzteren Falle ist eines von beiden Wasserstoff, oder R^2 und R^3 sind 2-Hydroxyzyklohexyl, substituiertes oder nichtsubstituiertes C_1-C_{17} -Alkyl, wobei die gleichen oder verschiedenen Substituenten Hydroxy-, C_6-C_{10} -Aryl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_7-C_{11} -Alkoxyaryloxy-, Tetrahydropyranyloxy-, Phenylsulfonyläthyl-, mit Halogen substituierte Phenyl-, C_1-C_{18} -Alkyl-, C_6-C_{10} -Aryl-, C_1-C_4 -Alkoxy- oder Phenoxy-Substituenten sind, oder sie sind $R^{11}OOCNR^{12}R^{13}$, worin R^{11} ein C_3-C_6 -Zykloalkylen oder ein substituiertes oder nichtsubstituiertes C_2-C_{12} -Alkylen ist und die gleichen oder verschiedenen Substituenten C_6-C_{10} -Aryl-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_7-C_{11} -Alkoxyaryloxy- oder Tetrahydropyranyloxy-Substituenten sind; R^{12} ist C_1-C_{18} -Alkyl-, C_3-C_{10} -Zykloalkyl, C_6-C_{10} -Aryl oder mit Halogen substituiertes Phenyl, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_6 -Alkoxykarbonyl, Trifluormethyl oder C_1-C_4 -Alkylphenylsulfonyl; und R^{13} hat die Bedeutungen des obigen R^1 ; oder R^2 und R^3 sind miteinander verbunden und bilden C_4-C_6 -Alkylen, C_4-C_6 -Oxydialkylen oder Methylen-bis(aminomethylen)-N,N-bis(2-trimethylstannyläthylkarbonylamino); R^4 und R^5 können gleich oder unterschiedlich sein, und im letzteren Falle ist eines von ihnen Wasserstoff, oder R^4 und R^5 sind C_1-C_{11} -Alkyl, C_3-C_{10} -Zykloalkyl, C_7-C_{12} -

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 3 -

Bizykloalkenyl, C₇-C₁₁-Aralkyl, C₈-C₁₀-Arylalkenyl, C₆-C₁₀-Aryl, Furyl, Pyridyl, Indolyl, Dihydropyranyl oder mit C₁-C₈-Alkyl, Hydroxy, Halogen, C₁-C₈-Alkoxy, Methylendioxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, Benzyloxy, C₂-C₈-Dialkylamino, C₆-C₁₂-Arylamino, Zyan oder Nitro substituiertes Phenyl, oder R⁴ und R⁵ sind miteinander verbunden und bilden C₂-C₅-Alkylen; R⁶, R⁸ und R¹⁰ können gleich oder unterschiedlich sein und haben die Bedeutungen des obigen R¹; R⁷ ist C₁-C₁₇-Alkyl, C₃-C₁₀-Aryl, C₈-C₁₀-Aralkenyl, Furyl, Phenothiazinyl-(10), Trimethylstannyläthyl oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenylazo, Karboxy, Nitro, Alkalimetallkarboxy oder C₂-C₁₂-Alkoxykarbonyl substituiertes Phenyl, oder R⁷ ist eine Pyridylen-bis(karbonylamino)-Gruppe, die zwei R₃SnACONR¹-Gruppen verbindet, worin R, A und R¹ die oben definierte Bedeutung haben; R⁹ ist C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl, C₃-C₁₀-Zykloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₃-C₈-Alkoxykarbonylalkyl, C₇-C₉-Aralkyl oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Zyan, Trifluormethyl oder Alkalimetall-Sulfo substituiertes Phenyl. Die Begriffe Alkyl und Alkylen umfassen lineare und verzweigte Teile und der Begriff Zykloalkyl umfaßt Gruppen mit und ohne Brückenbindungen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Insektenbekämpfung auf Pflanzen, das die Behandlung einer Pflanze mit einer insektizidwirksamen Menge einer Verbindung der obigen Formel R₃SnACONR¹X umfaßt sowie Zusammensetzungen, die insektizidwirksame Mengen von Verbindungen der obigen Formel zusammen mit einem Verdünnungsmittel oder einer Trägersubstanz enthalten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung

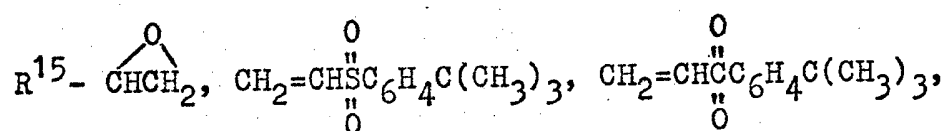
9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

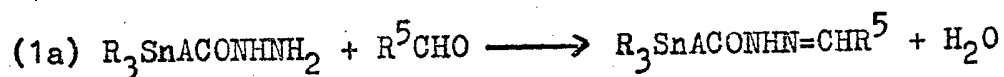
- 4 -

von Verbindungen der Formel $R_3\text{SnACONR}^1\text{X}$, worin R, A, R^1 und X die oben definierten Bedeutungen haben, durch Reaktion einer Verbindung der Formel $R_3\text{SnACONHNH}_2$ (im folgenden bezeichnet als Verbindung (I)) mit einer Verbindung der Formel $R^5\text{CHO}$, $R^4R^5\text{CO}$, $R^9\text{N}=\text{C}=\text{Y}$, $R^7\text{COZ}$, $R^7\text{COOR}^{14}$, $(R^7\text{CO-})_2\text{O}$,



$\text{CH}_2=\text{CR}^{14}\text{COOR}^{16}$, $\text{CH}_2=\text{CR}^{14}\text{CN}$, oder $R^{17}\text{Z}$ oder durch Erhitzen der Verbindung (I); dabei haben R, A, R^1 , X, Y, R^4 , R^9 und R^7 die oben definierten Bedeutungen; R^{14} und R^{16} können gleich oder verschieden sein und sind Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl; R^{15} ist Wasserstoff, C_6 - C_{10} -Aryl, C_3 - C_6 -Zykloalkylen oder substituiertes oder nichtsubstituier-tes C_1 - C_{17} -Alkyl und die Substituenten sind C_1 - C_4 -Alkoxy, C_7 - C_{11} -Alkoxyaryloxy, C_6 - C_{10} -Aryl oder Tetrahydropyranyloxy; R^{17} ist C_1 - C_{18} -Alkyl, C_7 - C_{10} -Aralkyl oder C_7 - C_{10} -Zykloalkyl und Z ist ein Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Verbindungen nach der Erfindung, wobei R^1 Wasserstoff ist und X die Formel $-\text{N}=\text{CR}^4\text{R}^5$ hat, mit R^4 als Wasserstoff und R^5 gemäß der obigen Definition, können durch Reaktion der Verbindung (I) mit einem Aldehyd der Formel $R^5\text{CHO}$ gemäß der folgenden Reaktionsgleichung gewonnen werden:



Verbindungen nach der Erfindung, wobei R^1 Wasserstoff ist

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 5 -

und X die Formel $-N=CR^4R^5$ hat, wobei R^4 kein Wasserstoff ist, können durch Reaktion der Verbindung (I) mit einem Keton der Formel R^4R^5CO gemäß der folgenden Reaktionsgleichung gewonnen werden:



In den Reaktionen (1a) und (1b) sollte die Temperatur 0 - 100 °C betragen und vorzugsweise zwischen 20 und 80 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise 1 - 2 Atmosphären betragen und am günstigsten gleich dem Umgebungsdruck sein (etwa 1 Atmosphäre wie unter normalen Laborbedingungen), das molare Verhältnis des Aldehyds oder Ketons zur Verbindung (I) sollte anfänglich zwischen einem äquimolaren Verhältnis und einem zehnfachen Überschuß des Aldehyds oder Ketons liegen und vorzugsweise sollte ein Aldehyd- oder Ketonüberschuß von 5 - 10 Mol-% gegenüber der Verbindung (I) verwendet werden. Beispiele von Lösungsmitteln, die für die Reaktionen (1a) und (1b) verwendet werden können, sind C_1 - C_4 -Alkohole, Mischungen aus C_1 - C_4 -Alkoholen und Wasser, die bis zu 50 Volumenprozent Wasser enthalten, Äther wie zum Beispiel Diäthyläther und Tetrahydrofuran, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, oder es kann ein Überschuß des Reaktionspartners Aldehyd oder Keton als Lösungsmittel verwendet werden. Die bevorzugten Lösungsmittel sind C_1 - C_4 -Alkohole und ihre wäßrigen Mischungen.

Verbindungen nach der Erfindung, worin R^1 Wasserstoff ist und X die Formel $-NR^8CYNR^9R^{10}$ hat, mit R^8 und R^{10} als Wasserstoff und Y sowie R^9 gemäß der obigen Definition, können mit hohen Ausbeuten durch die folgende Reaktion organischer

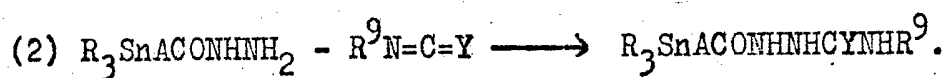
9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 6 -

Isozyanate oder Thiozyanate mit der Verbindung I in einem aprotonischen Lösungsmittel gewonnen werden, wobei Y zweiwertiger Sauerstoff bzw. zweiwertiger Schwefel ist:



Wenn Y Sauerstoff ist, sollte die Temperatur der Reaktion (2) zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 10 und 60 °C liegen. Ist Y Schwefel, dann sollte die Temperatur der Reaktion (2) zwischen 20 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 80 °C liegen. Der Druck der Reaktion (2) sollte vorzugsweise gleich dem oder größer als der Umgebungsdruck sein; bevorzugt ist der Umgebungsdruck. Wenn Y Sauerstoff ist, sollte das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen vorzugsweise gleich 1 zu 1 sein. Ist Y Schwefel, sollte das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen vorzugsweise gleich 1 zu 1 sein, bei einem leichten Überschuß von $\text{R}^9\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Jedes beliebige chemisch träge, aprotonische Lösungsmittel, wie zum Beispiel ein Äther, ein Kohlenwasserstoff, Tetrahydrofuran oder Benzol, kann in Reaktion (2) verwendet werden. Wenn Y Schwefel ist, kann auch ein C_1 - C_6 -Alkohol als Lösungsmittel verwendet werden. Das Produkt der Reaktion (2) wird gewöhnlich aus wäßriger Alkohollösung rekristallisiert, wobei eine Lösung eines C_1 - C_6 -Alkohols bevorzugt wird. Ist Y Schwefel, dann kann das Produkt auch aus einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel rekristallisiert werden. Verbindung (I) kann auch mit einem Azyhalogenid der Formel R^7COZ zur Reaktion gebracht werden, wobei R^7 der obigen Definition entspricht und Z ein Halogen ist (zum Beispiel Fluor, Chlor, Brom oder Jod); die Reaktion erfolgt in einem aprotonischen Medium und

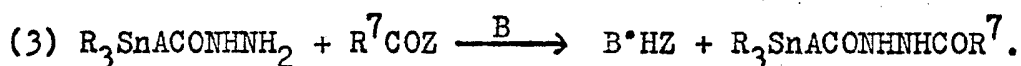
9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

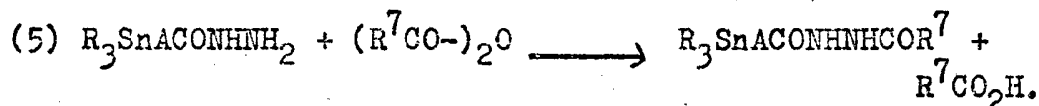
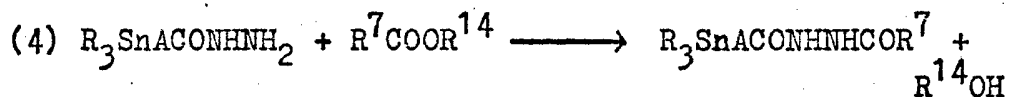
- 7 -

in Gegenwart eines Halogenwasserstoffakzeptors, einer Base B, um eine Verbindung nach der Erfindung zu gewinnen, wobei R^1 Wasserstoff ist und X die Formel $-NR^6COR^7$ hat, mit R^6 als Wasserstoff. Die Reaktion erfolgt wie folgt:



In Reaktion (3) sollte die Temperatur zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 50 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise gleich dem Umgebungsdruck sein und das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen sollte vorzugsweise 1 zu 1 sein. Es kann jedes chemisch träge aprotische Lösungsmittel, wie zum Beispiel C_2 - C_{10} -Äther oder ein C_6 - C_{10} -Kohlenwasserstoff, verwendet werden. Der Halogenwasserstoffakzeptor B sollte vorzugsweise eine Base wie Trialkylamin (zum Beispiel Triäthylamin) sein. Die aus der Reaktion (3) isolierten Produkte werden vorzugsweise durch Reakristallisation aus Kohlenwasserstoffen oder aus wässrigen Lösungen von C_1 - C_6 -Alkoholen gereinigt.

Eine Verbindung nach der Erfindung mit der Formel $R_3SnACONHNHCOR^7$ kann auch aus Estern der Formel R^7COOR^{14} , mit R^{14} als C_1 - C_4 -Alkyl, und Anhydriden von Karbonsäuren dargestellt werden, wie in den Reaktionen (4) bzw. (5) dargestellt ist:



9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 8 -

In Reaktion (4) sollte die Temperatur zwischen 0 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 100 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise gleich dem Umgebungsdruck sein und das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen sollte vorzugsweise zwischen dem äquimolaren Verhältnis und einem leichten Überschuß des Esters liegen. Zu den Lösungsmitteln, die verwendet werden können, gehören aliphatische C₁-C₄-Alkohole und Mischungen solcher Alkohole mit Wasser, die bis zu 50 Volumenprozent Wasser enthalten. Die bevorzugten Lösungsmittel sind aliphatische C₁-C₄-Alkohole.

In Reaktion (5) sollte die Temperatur zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 80 °C liegen, der Druck sollte 1 - 2 Atmosphären betragen und vorzugsweise gleich dem Umgebungsdruck sein und das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen sollte vorzugsweise zwischen dem äquimolaren Verhältnis und einem leichten Überschuß des Anhydrids liegen. Es können aprotonische Lösungsmittel verwendet werden, wie zum Beispiel Äther (beispielsweise Tetrahydrofuran), aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und molare Lösungsmittel wie Azetonitril und Dimethylformamid. Die bevorzugten Lösungsmittel für Reaktion (5) sind Äther und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Verbindungen nach der vorliegenden Erfindung, worin R¹ Wasserstoff ist und X die Formel -NR²R³ hat, wobei R² Wasserstoff ist und R³ zum Beispiel Hydroxyzyklohexyl oder -CH₂CHR¹⁵OH ist, wobei R¹⁵ Wasserstoff, C₆-C₁₀-Aryl, C₃-C₆-Zykloalkylen oder substituiertes oder nichtsubstituiertes C₁-C₁₇-Alkyl ist und die Substituenten C₇-C₁₁-Alkoxyaryloxy, Tetrahydropyranyloxy oder C₆-C₁₀-Aryl sind, können in der folgenden Weise dargestellt werden, indem man die Verbindung (I) mit einem Äquivalent eines organischen Epoxids zur

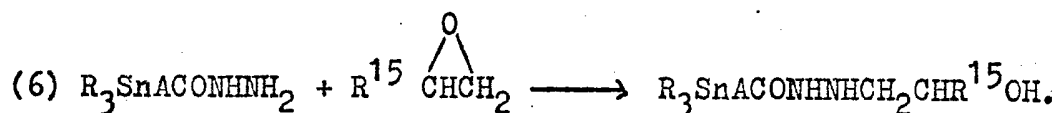
9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

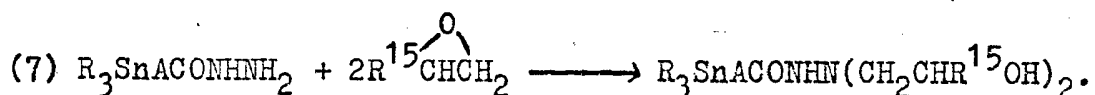
- 9 -

Reaktion bringt:



In Reaktion (6) sollte die Temperatur zwischen 20 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise 1 - 10 Atmosphären betragen, wobei ein Druck von 2 Atmosphären besonders bevorzugt wird, und das anfängliche molare Verhältnis der Reaktionspartner sollte vorzugsweise zwischen dem Äquimolaren Verhältnis und einem leichten Überschuß der Verbindung (I) liegen, wobei das Äquimolare Verhältnis besonders bevorzugt wird. Die bevorzugten Lösungsmittel für Reaktion (6) sind C₁-C₄-Alkohole oder wäßrige Lösungen von C₁-C₄-Alkoholen, die bis zu 50 Volumenprozent Wasser enthalten. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkohole.

Verbindungen nach der Erfindung, worin R¹ Wasserstoff ist und X die Formel -NR²R³ hat, worin R² und R³ beide -CH₂CHR¹⁵-OH sind, mit R¹⁵ entsprechend der Definition für Reaktion (6), können in der folgenden Weise dargestellt werden, indem Verbindung I mit zwei Äquivalenten eines organischen Epoxids zur Reaktion gebracht wird:



In Reaktion (7) sollte die Temperatur zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 80 °C liegen und der Druck sollte vorzugsweise 1 - 10 Atmosphären betragen. Wenn eine hohe Temperatur verwendet wird, wird eine geschlossene Anlage bevorzugt, um den Verlust von Epoxiden wie zum Beispiel Äthy-

213 895

9. 1. 1980

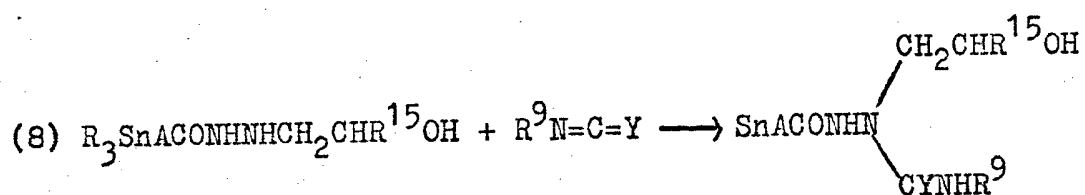
AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 10 -

lenoxid zu verhindern. Das anfängliche molare Verhältnis der Verbindung (I) zum Epoxid in Reaktion (7) ist vorzugsweise gleich 1 zu 2, das besonders bevorzugte Verhältnis beträgt 1 zu 4, wobei die überschüssigen Epoxide nach der Reaktion zurückgewonnen werden. Es kann auch ein hoher Epoxidüberschuß verwendet werden. Für Reaktion (7) kann jedes chemisch träge Lösungsmittel wie Wasser, C₁-C₆-Alkohole und Mischungen aus C₁-C₆-Alkoholen und Wasser verwendet werden. Die in Reaktion (7) isolierten Produkte können durch Vakuumdestillation oder durch Rekristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel einem C₁-C₆-Alkohol, gereinigt werden.

Die Produkte von Reaktion (6) besitzen reaktionsfähige Protonen und reagieren in der folgenden Weise mit einem Äquivalent eines organischen Isozyanats, wobei Verbindungen entstehen, in denen R¹, R³ und R¹⁵ die gleichen bleiben und R² die Formel -CONHR⁹ hat, worin R⁹ die gleichen Bedeutungen wie R⁹ in Reaktion (2) hat und Y zweiwertiger Sauerstoff oder zweiwertiger Schwefel ist:



In Reaktion (8) sollte die Temperatur zwischen 0 und 30 °C, vorzugsweise zwischen 10 und 20 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise 1 - 2 Atmosphären betragen, wobei der Umgebungsdruck besonders bevorzugt wird, und das anfängliche molare Verhältnis eines Reaktionspartners zum anderen ist vorzugsweise gleich 1 zu 1. Das für die Reaktion (8) verwendete Lösungsmittel sollte ein aprotisches Lösungsmittel sein.

9. 1. 1980

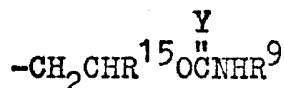
AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

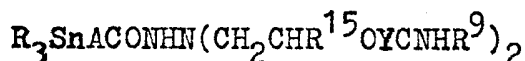
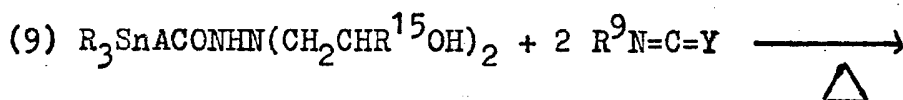
- 11 -

Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Azetonitril, Dimethylformamid, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, und Äther wie Tetrahydrofuran und Diäthyläther. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Diäthyläther.

Die Produkte der Reaktion (7) besitzen reaktionsfähige Protonen und reagieren in der folgenden Weise mit zwei Äquivalenten eines organischen Isozyanats, wobei Verbindungen entstehen, in denen R^1 und R^{15} die gleichen bleiben und R^2 und R^3 jeweils die Formel



haben, wobei R^9 die gleichen Bedeutungen wie R^9 in Reaktion (2) hat und Y zweiwertiger Sauerstoff ist:



In Reaktion (9) sollte die Reaktionstemperatur zwischen 0 und 120 °C und vorzugsweise zwischen 60 und 80 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise mindestens eine Atmosphäre betragen und das anfängliche molare Verhältnis des Produkts der Reaktion (7) zum organischen Isozyanat sollte vorzugsweise gleich 1 zu 2 sein. Es kann jedes beliebige chemisch träge, aprotonische Lösungsmittel wie zum Beispiel ein Äther, ein Kohlenwasserstoff, Tetrahydrofuran oder Benzol verwendet werden.

Die Produkte von Reaktion (7) unterliegen beim Erhitzen einer zyklisierenden Dehydratisierungsreaktion (orig.: cyclode-

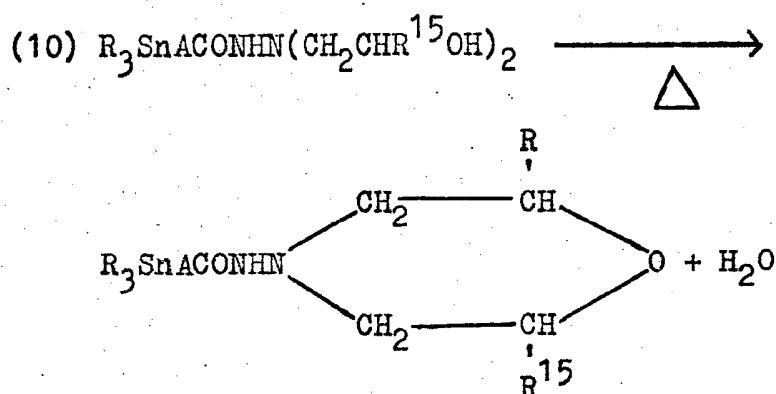
9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 12 -

hydration reaction), wodurch eine Verbindung entsteht, in der R^1 und R^{15} die gleichen bleiben, jedoch R^2 und R^3 in der folgenden Weise eine substituierte Oxydialkylengruppe bilden:



In Reaktion (10) sollte die Temperatur zwischen 130 und 220 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise eine Atmosphäre betragen, und es ist kein Lösungsmittel erforderlich. Das Reaktionsprodukt kann durch Vakuumdestillation unter einem Druck von 10 - 55 Pa bei einer Temperatur von 120 - 160 °C gereinigt werden.

Man kann auch erreichen, daß die Verbindung (I) Einlagerungsverbindungen von Olefinen bildet, die aktivierende Gruppen wie Zyan, Alkanoyl-, Aroyl-, Alkoxykarbonyl-, Aminokarbonyl-, Sulfonyl- oder Karboxygruppen enthalten. In solchen Produkten ist R^1 Wasserstoff und X ist $-\text{NR}^2\text{R}^3$, dabei ist R^2 Wasserstoff und R^3 ist Zyanoäthyl, C_4 - C_{11} -Alkanoyläthyl, C_9 - C_{13} -Aroyläthyl, Phenylsulfonyläthyl, C_4 - C_{15} -Alkoxykarbonyläthyl, C_4 - C_{11} -Aminokarbonyläthyl oder Karboxyäthyl. Zu den Olefinen, die auf diese Weise mit Verbindung (I) zur Reaktion gebracht werden können, gehören Akrylnitril, Methylvinylketon, Akrolein, Phenylvinylsulfon, Äthylakrylat, Akrylamid, Akrylsäure

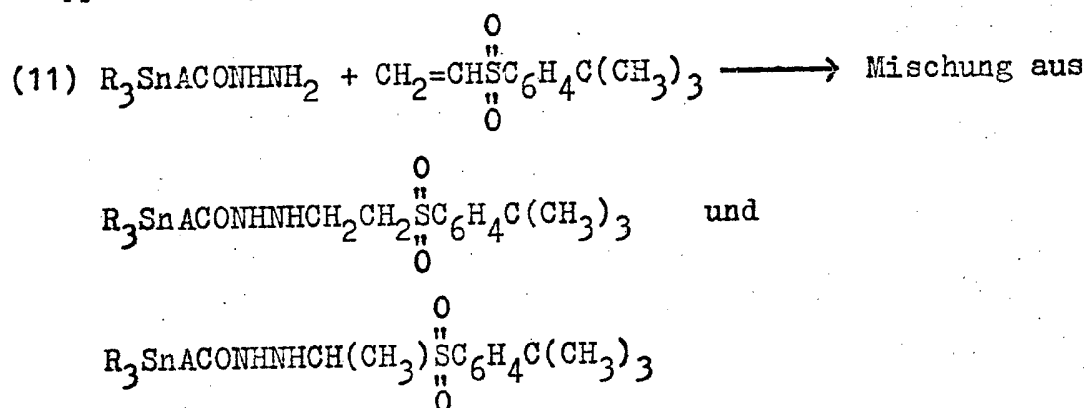
9. 1. 1979

AP C 07 F/213 695

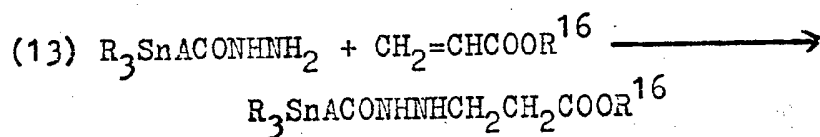
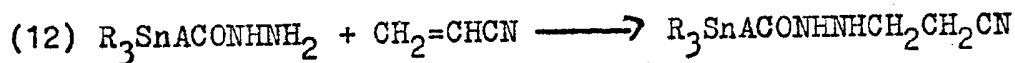
GZ 55 550 11

- 13 -

oder Akrylsäuresalz. Wenn zum Beispiel die aktivierende Gruppe Sulfonyl ist, dann findet die folgende Reaktion statt:



Beispiele für eine Reaktion, die auftritt, wenn Verbindung (I) mit einem Olefin zur Reaktion gebracht wird, das Zyano- oder Alkoxykarbonylgruppen enthält, sind die folgenden:



In Reaktion (13) ist R^{16} ein C_1 - C_{12} -Alkyl. In den Reaktionen (11), (12) und (13) sollte die Temperatur zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 75 °C liegen, der Druck sollte vorzugsweise 1 - 2 Atmosphären betragen, wobei der Umgebungsdruck besonders bevorzugt wird, und das molare Verhältnis der Verbindung (I) zum Olefin sollte zwischen 1 zu 1 und einem Olefinüberschuß von bis zu 5 Mol-% liegen und vorzugsweise gleich 1 zu 1 sein. Zu den Lösungsmitteln, die für die Reaktionen (11) und (12) brauchbar sind, gehören (Mi-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 15 -

Tabelle I

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- nummer	Schmelz- punkt, +) °C
1	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 1-methyläthylidenhydrazid	1b	89,5-90,5
2	3-Trimethylstannylpropionsäure- zyklohexylidenhydrazid	1b	115-116
3	3-Trimethylstannylpropionsäure- phenylmethylenhydrazid	1a	142,5-143,5
4	2-Methyl-3-trimethylstannylpropion- säure-phenylmethylenhydrazid	1a	128,5-130
5	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-hydroxyphenylmethylenhydrazid	1a	112-114,5
6	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-methoxyphenylmethylenhydrazid	1a	119-120,5
7	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3,4-methylenedioxyphenylmethylen- hydrazid	1a	
8	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-methylphenylmethylenhydrazid	1a	115-116
9	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-chlorphenylmethylenhydrazid	1a	134-135
10	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3-nitrophenylmethylenhydrazid	1a	173,5-174
11	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylen- hydrazid	1a	157(dec)

+) (dec) bedeutet, daß sich die Verbindung bei dieser
Temperatur zersetzt.

9. 1. 1980

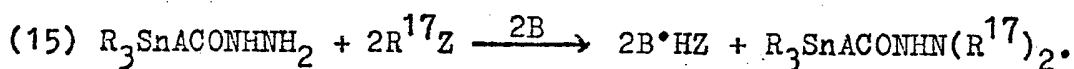
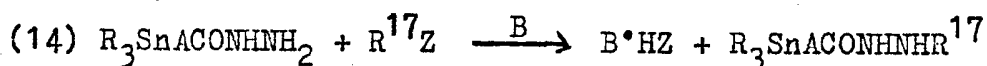
AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 14 -

schungen aus) C₁-C₄-Alkoholen und Wasser, die bis zu 80 Volumenprozent Wasser enthalten, oder Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Die Mischungen aus C₁-C₄-Alkoholen und Wasser werden bevorzugt.

Verbindung (I) kann auch in der folgenden Weise mit einem oder zwei Äquivalenten eines aliphatischen Halogenids der Formel R¹⁷Z zur Reaktion gebracht werden, wobei R¹⁷ der obigen Definition entspricht und Z ein Halogen ist (zum Beispiel Fluor, Chlor, Brom oder Jod); die Reaktion erfolgt dabei in einem aprotonischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines Halogenwasserstoffakzeptors, einer Base B, wobei Verbindungen nach der Erfindung entstehen, in denen R¹ Wasserstoff ist und X die Formel NHR¹⁷ bzw. N(R¹⁷)₂ hat.



In Tabelle I sind verschiedene Verbindungen nach der Erfindung, die nach den oben beschriebenen Verfahren dargestellt wurden, sowie ihre physikalischen Eigenschaften zusammengestellt. Die Spalte mit der Überschrift "Reaktionsnummer" in Tabelle I gibt an, welche von den obigen Reaktionen zur Darstellung einer bestimmten Verbindung angewendet wurde. Die Darstellung der in Tabelle I aufgeführten Verbindungen wird ausführlicher in den später folgenden Beispielen 1 - 16 beschrieben.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 16 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- nummer	Schmelz- punkt, °C
12	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-dimethylaminophenylmethylen- hydrazid	1a	176-177
13	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 1-naphthylmethylenhydrazid	1a	133-134
14	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (1-phenyläthyliden)hydrazid	1b	131,5-132,5
15	3-Trimethylstannylpropionsäure- n-undekylmethylenhydrazid	1a	5052
16	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (3-phenyl-2-propenyliden)hydrazid	1a	115-116
17	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-fluorphenylmethylenhydrazid	1a	140-141
18	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,6-dichlorphenylmethylenhydrazid	1a	118,6-119,6
19	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3,4-dichlorphenylmethylenhydrazid	1a	140,8-142,3
20	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (2-furyl)methylenhydrazid	1a	148-149
21	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 4-zyanophenylmethylenhydrazid	1a	188,5-189,5
22	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4-azetamidophenyl)methylen- hydrazid	1a	191-192
23	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (1,3-diphenyl-2-propyliden)hydra- zid	1b	133-134

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 17 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nummer	Schmelz- punkt, °C
24	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3,4-dimethoxyphenylmethylenhydra- zid	1a	158-159,5
25	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,4-dihydroxyphenylmethylenhydra- zid	1a	184-185
26	3'-Trimethylstannylpropionsäure (bicyklo-[2.2.1]heptenyl-(5,2)- methylen)hydrazid	1a	100,8-103,5
27	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4-benzyloxyphenylmethylen)hydrazid	1a	116-117
28	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (3,4,5-trimethoxyphenylmethylen)- hydrazid	1a	179-180
29	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (2,5-dimethyl-4-methoxyphenyl- methylen)hydrazid	1a	132,6-133,6
30	3'-Trimethylstannylpropionsäure- zyklohexylmethylenhydrazid	1a	107-109,5
31	3'-Trimethylstannylpropionsäure [5,6-dihydro-(2,H)-3-pyranyl- methylen]hydrazid	1a	159,2-160,2
32	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (3-pyridylmethylen)hydrazid	1a	137-138
33	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (3-indolylmethylen)hydrazid	1a	206-207
34	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4-n-propoxyphenylmethylen)hydra- zid	1a	115-116,5

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 18 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nummer	Schmelz- punkt, °C
35	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4- <u>n</u> -oktyloxyphenylmethylen) hydrazid	1a	107-108
36	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4- <u>n</u> -butylphenylmethylen)hydrazid	1a	74,5-75,5
37	3'-Trimethylstannylpropionsäure- (4- <u>n</u> -oktylphenylmethylen)hydrazid	1a	92,5-93,5
38	3-Trimethylstannyl-2-phenylpropion- säure-phenylmethylenhydrazid	1a	170-172
39	3-Methyl-3-Trimethylstannylpropion- säure-phenylmethylenhydrazid	1a	137-139
40	3'-Methyl-3'-trimethylstannylpro- pionsäure-2- $\int$ (phenylamino)karbo- nyl $\int$ hydrazid	2	152,5-154
41	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- $\int$ (phenylamino)karbonyl $\int$ hydrazid	2	145-146
42	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- $\int$ (p-chlorphenylamino)karbonyl $\int$ - hydrazid	2	176-177
43	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- $\int$ (p-methoxyphenylamino)karbonyl $\int$ - hydrazid	2	141-142
44	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- $\int$ (<u>n</u> -butylamino)karbonyl $\int$ hydra- zid	2	85-87
45	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- $\int$ (<u>n</u> -oktadekylamino)karbonyl $\int$ hydrazid	2	78-79

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 19 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
46	2'-Methyl-3'-trimethylstannyl- propionsäure-2-[(phenylamino) karbonyl]hydrazid	2	159,5-160,5
47	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(naphthylamino)karbonyl] hydrazid	2	140-142
48	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(m-methylphenylamino)karbo- nyl]hydrazid	2	125-126
49	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(zyklohexylamino)karbonyl] hydrazid	2	122 -123
50	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(o-methoxyphenylamino)karbo- nyl]-hydrazid	2	135-136
51	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(p-fluorphenylamino)karbonyl]- hydrazid	2	146-147
52	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(methylamino)karbonyl]hydra- zid	2	138-139
53	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(m-trifluormethylphenylamino)- karbonyl]hydrazid	2	138-139
54	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(p-nitrophenylamino)karbonyl]- hydrazid	2	195-196

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 20 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
55	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (2,5-dimethylphenylamino)kar- bonyl γ hydrazid	2	143-144
56	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (2,5-dichlorphenylamino)kar- bonyl γ hydrazid	2	152-153
57	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (3-chlorphenylamino)karbonyl γ - hydrazid	2	142-143
58	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (2-fluorphenylamino)karbonyl γ - hydrazid	2	137-138
59	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (phenylamino)thioxomethyl γ - hydrazid	2	155,5- 156,5
60	2'-Methyl-3'-trimethylstannylpro- pionsäure-2- ζ (butylamino)thioxo- methyl γ -hydrazid	2	118-120
61	2'-Methyl-3'-trimethylstannylpro- pionsäure-2- ζ (phenylamino)thioxo- methyl γ -hydrazid	2	131-132
62	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (propenylamino)thioxomethyl γ hydrazid	2	132,5- 133,5
63	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2- ζ (methylamino)thioxomethyl γ hydrazid	2	159-160

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 21 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
64	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(4-sulfophenylamino) thioxo- methyl]hydrazid, Natriumsalz	2	7250
65	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(1-naphthylamino) thioxo- methyl]-hydrazid	2	136-137
66	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(zyklohexylamino) thioxomethyl]- hydrazid	2	148-149
67	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(4-fluorphenylamino) thioxo- methyl]hydrazid	2	142-143
68	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(3-fluorphenylamino) thioxo- methyl]hydrazid	2	140-141
69	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(zyklopropylkarbonyl)hydrazid	3	110-112
70	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-azetylhydrazid	3	113-115
71	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(<u>n</u> -oktadekanoyl)hydrazid	3	94-95
72	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(<u>n</u> -hexanoyl)hydrazid	3	66-67
73	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(<u>n</u> -propanoyl)hydrazid	3	91-92
74	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-methylpropanoyl)hydrazid	3	116-118
75	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(<u>n</u> -nonanoyl)hydrazid	3	63-65

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 22 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
76	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(zyklohexylkarbonyl)hydrazid	3	134-135
77	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(<u>n</u> -oktanoyl)hydrazid	3	58-59
78	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(cinnamoyl)hydrazid	3	128-130
79	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(4-methylbenzoyl)hydrazid	3	93-94
80	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-methylbenzoyl)hydrazid	3	118-119
81	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(3-methylbenzoyl)hydrazid	3	144-145
82	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(3,4,5-trimethoxybenzoyl)hydra- zid	3	200-201
83	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(4-biphenylkarbonyl)hydrazid	3	134-135
84	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(4-phenylazobenzoyl)hydrazid	3	160-161
85	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(4- <u>t</u> -butylbenzoyl)hydrazid	3	139-140
86	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(3,5-dinitrobenzoyl)hydrazid	3	164-165
87	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(4-chlorbenzoyl)hydrazid	3	150-151
88	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2,4-dichlorbenzoyl)hydrazid	3	129-131

9.1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 23 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
89	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(benzoyl)hydrazid	3	149-150
90	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(n-dodekanoyl)hydrazid	3	78-79
91	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-furoyl)hydrazid	3	125-126
92	2,6-Pyridindikarbonsäure-2',2"- bis-[3'-(trimethylstannyl)propanoyl- hydrazid]	3	223-224
93	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[(n-butoxykarbonylmethylamino)- karbonyl]hydrazid	2	81-82
94	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(phenothiazin-10-karbonyl)hydra- zid	3	147-148
95	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-karboxybenzoyl)hydrazid	5	115 (dec)
96	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-karboxybenzoyl)hydrazid, Natriumsalz		
97	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(3-trimethylstannylpropanoyl)- hydrazid	4	103,5-105
98	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2(2-hydroxyzyklohexyl)-2-(phenyl- aminokarbonyl)hydrazid	8	179,5-180,5
99	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-(2-hydroxyzyklohexyl)hydrazid	6	60-65

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 24 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
100	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-(phenylaminokarbonyl- oxy)-äthyl]hydrazid	9	wachsartige feste Substanz
101	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-(4-methylphenylsulfo- nylaminokarbonyloxy)äthyl]hydra- zid	9	64-80 (dec)
102	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-(n-butylaminokarbonyl- oxy)äthyl]-hydrazid	9	Öl
103	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-(4-chlorphenylamino- karbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	178-179 (dec)
104	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-(4-methoxyphenylamino- karbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	105-106(dec)
105	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(phenylamino- karbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	115-125
106	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(zyklohexyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	wachsartige feste Substanz
107	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(oktadekyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	55-70
108	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[3-methyl-2-(n-butylamino- karbonyloxy)-äthyl]hydrazid	9	Öl

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 25 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
109	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(1-naphthyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	65-80
110	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(4-methylphenyl- sulfonylaminokarbonyloxy)äthyl]- hydrazid	9	78-96 (dec)
111	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(methylamino- karbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	Öl
112	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(4-chlorphenyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	55-70 (dec)
113	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(4-äthoxykar- bonylphenylaminokarbonyloxy)äthyl]- hydrazid	9	65-75
114	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(3-trifluor- methylphenylaminokarbonyloxy) äthyl]hydrazid	9	50-54
115	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(3-chlorphenyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	46-54
116	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(3-methylphenyl- aminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid	9	Öl

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 26 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
117	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(4-methoxy- phenylaminokarbonyloxy)äthyl]- hydrazid	9	51-60
118	2'-Methyl-3'-trimethylstannyl- propionsäure-2,2-bis[2-methyl- 2-(phenylaminokarbonyloxy)äthyl]- hydrazid	9	46-50
119	2'-Methyl-3'-trimethylstannyl- propionsäure-2,2-bis[2-(tetra- hydropyranyl-(2)-oxymethyl)-2- (phenylaminokarbonyloxy)-äthyl]- hydrazid	9	Öl
120	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-n-dekyl-2-(phenyl- aminokarbonyloxy)äthyl]-hydrazid	9	40-70
121	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-n-hexyl-2-(phenyl- aminokarbonyloxy)äthyl]-hydrazid	9	40-80
122	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-methoxymethyl-2-(phe- nylaminokarbonyloxy)äthyl]-hydra- zid	9	Öl
123	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-äthyl-2-(phenylamino- karbonyloxy)-äthyl]-hydrazid	9	30-60
124	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-phenyl-2-(phenylamino- karbonyloxy)äthyl]-hydrazid	9	45-75

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 27 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
125	3'-Trimethylstannylpropion- säure-2,2-bis(2-(4-methoxy- phenoxy-methyl)-2-(phenylamino- karbonyloxy)äthyl /hydrazid	9	35-47
126	3'-Trimethylstannylpropion- säure-2,2-bis(2-(phenylamino- karbonyloxy)zyklohexyl /hydra- zid	9	55-82
127	3'-tri-n-butylstannylpropion- säure-2-[(phenylamino)karbo- nyl /hydrazid	2	96-98
128	3'-tri-n-Butylstannylpropionsäure- 4-methylphenylmethylenhydrazid	1a	35-37
129	3'-tri-n-Butylstannylpropion- säure-4-methoxyphenylmethylen- hydrazid	1a	Öl
130	3'-tri-n-Butylstannylpropionsäure- 2-[(phenylamino)thioxomethyl /- hydrazid	2	55-65
131	3'-tri-n-Butylstannylpropion- säure-2-benzoylhydrazid	3	84-86
132	3'-tri-n-Butylstannylpropion- säure-2,2-bis[2-methyl-2(phenyl- aminokarbonyloxy)-äthyl /hydrazid	9	50-80
133	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxyäthyl)hydrazid	7	Öl
134.	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxy-3-methoxypro- pyl)hydrazid	7	Öl

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 28 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
135	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-hydroxy-3-(tetrahydro- pyranyl-(2)-oxy)propyl]hydrazid	7	Öl
136	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxybutyl)hydrazid	7	Öl
137	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxyoktyl)hydrazid	7	30-45
138	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxydodekyl)hydrazid	7	35-50
139	3'-tri-n-Butylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxypropyl)hydrazid	7	Öl
140	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2hydroxypropyl)hydrazid	7	Öl
141	2'-Methyl-3'-trimethylstannylpro- pionsäure-2,2-bis(2-hydroxypropyl) hydrazid	7	Öl
142	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis(2-hydroxyzyklohexyl)- hydrazid	7	Öl
143	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3,3-bis(2-hydroxy-2-phenyläthyl) hydrazid	7	Öl
144	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2,2-bis[2-hydroxy-3-(4-methoxy- phenoxy)-propyl]hydrazid	7	97-100,5
145	2,6-Dimethyl-4-(2'-trimethylstan- nyläthylkarbonylamino)morpholin	10	(118-120 27 Pa)

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 29 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tion- Nr.	Schmelz- punkt, °C
146	3-tri- <u>n</u> -Butylstannylpropionsäure- hydrazid		Öl
147	2-Methyl-3-trimethylstannylpropion- säure-hydrazid		(107 ^(a) 27Pa)
148	3-Trimethylstannylpropionsäure- hydrazid	92-98	^(a) 8-11 Pa)
149	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 2-[2-(4-t-butylphenylsulfonyl) äthyl]hydrazid (A) + 3'-Trimethylstannylpropionsäure- 1-[1-(4-t-butylphenylsulfonyl) äthyl]hydrazid (B)	11	Öl
150	Hexahydro-1,3,5-tris(2-trimethyl- stannyläthylkarbonylamino)-1,3,5- triazin	1a	(120-126 ^(a) 13,3 Pa)
151	3-Trimethylstannylpropionsäure, 2,2-di-n-Oktylhydrazid	15	Öl
152	3-Trimethylstannylpropionsäure, 2,2-Dibenzylhydrazid	15	125,5-128
153	6-Trimethylstannylhexansäure- 2,2-bis[2-methyl-2-(phenylamino- karbonyloxy)äthyl]hydrazid	+) 7,9	harzartiges Material

+) 6-Trimethylstannylhexansäurehydrazid wurde mit Propylen-oxid zur Reaktion gebracht und ergab Trimethylstannylhexansäure, 2,2-bis(2-Hydroxypropyl)hydrazid. Dieses Produkt wurde nicht isoliert, sondern weiter mit zwei Äquivalenten Phenylisocyanat zur Reaktion gebracht und ergab die Verbindung 153.

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 30 -

Ver- bin- dungs- Nr.	Name der Verbindung	Reak- tions- Nr.	Schmelz- punkt, °C
154	6-Trimethylstannylhexansäure- phenylmethylenhydrazid	1a	76-77
155	3'-Trimethylstannylpropionsäure- 3-phenoxyphenylmethylenhydrazid	1a	115,5-117
156	6-Trimethylstannylhexansäure-2- (phenylkarbonyl)hydrazid	2	134-135
157	3-Trizyklohexylstannylpropion- säure-hydrazid	Aus- gangs- mate- rial	111-117
158	3-Triphenylstannylpropionsäure- hydrazid	"	138,5-140,5
159	3-Trizyklohexylstannylpropion- säure-phenylmethylenhydrazid	1a	188-190
160	3-Triphenylstannylpropionsäure- phenylmethylenhydrazid	1a	174-175,5
161	3-Trizyklohexylstannylpropion- 2-(phenylamino)karbonyl-hydrazid	2	187-190
162	3-Triphenylstannylpropionsäure- 2-[(phenylamino)karbonyl]hydra- zid	2	167-168
163	3-Trizyklohexylstannylpropionsäu- re-2-benzoylhydrazid	3	166,5-169

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 31 -

Tabelle I

Elementaranalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
1	137.15	6.93	9.63	40.79		36.96	6.99	9.63	40.73	
2	43.54	7.31	8.46	35.85		43.52	7.46	8.49	36.22	
3	46.05	5.95	8.26	35.01		46.05	5.98	8.18	35.16	
4	47.63	6.28	7.94	33.62		47.42	6.40	7.74	33.51	
5	43.98	5.68	7.89	33.43		42.76	6.00	7.33	32.37	
6	45.56	6.01	7.59	32.16		45.53	6.18	7.55	32.12	
7	43.90	5.26	7.31	30.99		43.93	5.31	7.31	30.84	
8	47.63	6.28	7.94	33.62		47.43	6.33	7.94	33.46	
9	41.81	5.13	7.50			41.15	5.00	7.35		
10	40.66	4.99	10.94	30.91		40.67	5.06	10.82	30.75	
11	43.67	5.76	7.28	30.82		44.00	5.84	7.11	30.74	
12	47.15	6.59	11.00	31.06		46.95	6.84	11.07	30.36	
13	52.48	5.70	7.20	30.50		51.80	5.74	6.94	30.61	
14	47.63	6.28	7.94	33.62		47.24	6.42	7.97	33.57	
15	51.82	9.18	6.72	28.45		51.81	9.41	6.47	28.43	
16	49.35	6.07	7.67	32.51		49.15	6.08	7.53	32.58	
17	43.73	5.36	7.85			43.47	5.28	7.88		
18	38.28	4.45	6.87			37.66	4.55	6.88		
19	38.28	4.45	6.87			37.70	4.68	6.77		
20	40.16	5.51	8.52	36.08		39.62	5.58	8.59	35.17	
21	46.19	5.26	11.54	32.61		46.16	5.14	11.24	32.47	
22	45.49	5.85	10.61	29.97		45.56	5.89	10.48	29.74	
23	56.91	6.37	6.32	26.78		56.97	6.32	6.16	26.64	
24	45.14	6.06	7.02	29.74		45.20	6.18	7.06	29.72	
25	42.08	5.43	7.55	31.99		42.60	5.61	7.52	31.90	
26	47.36	6.81	7.89	33.43		47.14	6.70	7.82	33.22	

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 32 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
27	53.96	5.89	6.29	26.66		54.14	6.01	6.29	26.57	
28	44.78	6.11	6.53	27.66		44.52	6.19	6.47	27.51	
29	48.39	6.60	7.05	29.89		48.26	6.59	7.11	29.60	
30	45.25	7.59	8.12	34.40		45.16	7.94	8.19	34.36	
31	41.77	6.43	8.12	34.40		41.26	6.52	8.03	34.27	
32	42.39	5.63	12.36	34.91		42.18	5.63	12.24	34.85	
33	47.78	5.35	11.14	31.48		47.90	5.59	11.30	30.81	
34	48.39	6.60	7.05	29.89		48.37	6.77	7.00	29.65	
35	53.98	7.77	6.00	25.40		53.89	7.94	5.93	25.38	
36	51.67	7.14	7.09	30.04		52.07	7.37	6.98	30.18	
37	55.89	8.04	6.21	26.30		55.94	8.03	6.08	26.15	
38	54.97	5.83	6.75	28.59		55.41	5.91	7.11	27.92	
39	47.63	6.28	7.94	33.62		47.38	6.33	7.91	33.48	
40	43.78	6.03	10.94	30.90		43.66	6.25	10.85	30.73	
41	42.20	5.72	11.36	32.08		42.20	5.74	11.33	32.18	
42	38.60	4.98	10.39			38.20	5.16	10.02		
43	42.03	5.80	10.50	29.67		41.88	5.85	10.36	29.62	
44	37.75	7.20	12.00	33.91		37.76	7.24	12.19	33.83	
45	54.95	9.78	7.69	21.72		54.94	9.91	7.69	21.62	
46	43.78	6.04	10.94	30.90		43.08	6.02	10.86	30.17	
47	48.61	5.52	10.00			48.42	6.14	9.87		
48	43.78	6.04	10.94	30.90		43.72	5.97	10.89	30.34	
49	41.52	7.24	11.17	31.56		40.76	7.32	10.85	31.20	
50	42.03	5.80	10.50	29.67		41.78	5.95	10.42	29.49	
51	40.24	5.20	10.83	30.59		39.81	5.20	10.83	29.22	

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 33 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
52	31.20	6.22	13.64	38.54		30.94	6.20	13.56	38.28	
53	38.39	4.60	9.59			38.31	4.70	9.18		
54	37.62	4.86	13.50	28.60		37.38	4.85	13.23	28.46	
55	45.26	6.33	10.56	29.81		45.00	6.23	10.09	30.10	
56	35.57	4.36	9.57	27.04		34.81	4.33	9.24	26.39	
57	38.60	4.98	10.39	19.34		37.71	5.08	10.04		
58	40.24	5.20	10.83			40.06	5.27	10.81		
59	40.44	5.48	10.88	30.74	8.30	40.44	5.56	10.91	31.03	8.38
60	37.92	7.16	11.05	31.22	8.43	37.98	7.02	10.91	31.10	8.68
61	42.03	5.79	10.50	29.66	8.01	41.77	5.76	10.40	29.60	8.21
62	34.31	6.05	12.00	33.91	9.16	33.83	6.07	11.83	33.95	8.89
63	29.66	5.91	12.97	36.63	9.90	29.05	5.79	12.68	36.79	9.51
64	31.99	4.13	8.61		13.14	31.20	4.22	8.07		13.01
65	46.82	5.32	9.63	27.21	7.35	46.37	5.28	9.39	27.20	7.27
66	39.82	6.94	10.72	30.27	8.17	39.29	7.07	10.76	30.11	7.99
67	38.64	4.99	10.40		7.93	38.50	4.94	10.47		8.02
68	38.64	4.99	10.40		7.93	37.96	4.72	10.22		7.84
69	37.65	6.32	8.78	37.21		37.67	6.36	8.88	36.96	
70	32.80	6.19	9.56	40.52		32.68	6.25	9.77	40.29	
71	55.72	9.74	5.41	22.94		55.77	9.74	5.43	22.64	
72	41.29	7.51	8.03	34.00		40.89	7.51	8.07	34.47	
73	35.22	6.57	9.13	38.67		35.16	6.72	9.25	38.44	
74	37.42	6.91	8.73	36.98		37.35	7.09	8.88	36.69	
75	46.06	8.25	7.16	30.35		46.09	8.42	7.15	30.31	

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 34 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
76	43.25	7.26	7.76	32.87		42.60	7.04	7.65	32.63	
77	44.59	8.02	7.45	31.47		44.14	7.79	7.34	31.29	
78	47.28	5.82	7.35	31.15		47.44	5.95	7.34	31.04	
79	45.57	6.01	7.59	32.16		45.13	6.06	7.66		
80	45.57	6.01	7.59	32.16		45.04	6.01	7.42	32.18	
81	45.57	6.01	7.59	32.16		45.18	5.95	7.54	32.21	
82	43.18	5.89	6.29	26.67		43.20	5.91	6.22	26.48	
83	52.94	5.61	6.50	27.53		52.94	5.53	6.48	27.30	
84	49.71	5.27	12.20	25.85		49.66	5.20	12.19	25.60	
85	49.54	7.09	6.80	28.80		49.51	6.96	6.95	28.76	
86	35.09	4.08	12.59	34.74	4.15		12.49			
87	40.09	4.92	7.19	40.06	4.93		7.40			
88	36.84	4.28	6.61	36.92	4.01		6.27			
89	43.98	5.68	7.89	33.43		43.83	5.79	7.95	33.34	
90	49.91	8.84	6.47	27.40		50.01	8.96	6.50	27.27	
91	38.30	5.26	8.12	34.41		38.03	5.19	7.96	34.19	
92	36.06	5.26	11.06	37.51		35.57	5.31	10.98	37.15	
93	38.26	6.67	10.30	29.08		38.02	6.69	10.35	28.86	
94	47.93	4.89	8.82	24.93	6.73	48.21	4.92	8.81	24.92	6.91
95	42.14	5.05	7.02	29.74		42.27	5.19	6.89	29.51	
96	39.94	4.55	6.65	39.18			4.81	6.48		
97	30.68	6.01	5.96	50.53		30.78	6.21	6.18	50.30	
98	48.74	6.67	8.97	25.35		48.46	7.04	9.04	25.37	
99	41.29	7.51	8.03	34.00		41.37	7.51	7.55	32.82	

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 35 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
100	49.94	5.94	9.70			49.96	6.01	10.00		
101	42.58	5.22	7.64	16.18	8.74	41.76	5.39	7.70	16.81	8.56
102	44.71	7.87	10.43	22.09		44.62	7.74	10.39	21.92	
103	44.61	4.99	8.67			44.79	5.04	8.48		
104	49.00	6.01	8.79			49.01	5.99	8.80		
105	51.59	6.33	9.25	19.60		51.38	6.20	9.10	19.77	
106	50.58	8.16	9.07	19.22		49.79	8.13	8.61	19.60	
107	62.68	10.73	5.85	12.39		62.56	10.56	5.92	12.85	
108	46.74	8.20	9.91	21.00		46.69	8.38	9.65	21.55	
109	57.89	6.00	7.94	16.82		58.00	6.02	7.82	16.14	
110	44.16	5.56	7.36	15.58	8.42	44.07	5.56	7.09	15.07	8.41
111	39.94	7.12	11.64	24.67		39.37	7.14	10.97	25.24	
112	46.32	5.38	8.31			46.42	5.34	8.12		
113	51.28	6.18	7.47	15.83	61.60	51.60	5.94	7.77	15.92	
114	45.37	4.89	7.56			44.56	4.71	7.97		
115	46.42	5.38	8.31			46.93	5.43	8.33		
116	53.11	6.68	8.85			53.02	6.88	8.52		
117	50.55	6.36	8.42	17.84		50.61	5.95	8.10	17.50	
118	52.36	6.51	9.05	19.16		52.26	6.68	8.63	19.83	
119	53.68	6.76	6.96	14.73		53.08	6.89	6.45	14.91	
120	61.61	8.70	6.53	13.84		61.90	8.63	6.29	13.73	
121	58.00	7.84	7.51	15.92		57.98	7.85	7.36	15.85	
122	50.55	6.36	8.42	17.84		51.07	6.55	8.10	17.62	
123	53.10	6.68	8.84	18.74		52.98	6.76	8.65	18.85	

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 36 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
124	59.27	5.80	7.68	16.27		57.94	6.04	7.68	16.46	
125	56.55	5.93	6.59	13.97		56.55	5.99	6.53	15.15	
126	56.07	6.76	8.17			51.95	6.88	9.53		
127	53.24	7.92	8.47	23.92		53.22	7.84	8.46	23.72	
128	57.63	8.41	5.84	24.76		57.76	8.51	5.84	24.77	
129	56.59	8.31	5.50	23.30		56.78	8.21	5.50	23.34	
130	51.58	7.67	8.20	23.17	6.26	51.44	7.55	8.03	23.11	6.17
131	54.91	7.96	5.82	24.66		54.95	7.97	5.69	24.17	
132	57.46	7.71	7.66	16.22		57.40	7.43	8.12	16.44	
133	35.43	7.14	8.26	35.01		35.02	7.07	7.89	34.94	
134	39.37	7.55	6.59	27.79		39.04	7.59	6.17	27.40	
135	46.58	7.82	4.94	20.92		46.60	7.99	4.92	20.38	
136	42.56	8.16	7.09	30.04		42.08	8.00	7.27	29.44	
137	52.08	9.54	5.52	23.39		52.28	9.64	5.35	22.60	
138	58.16	10.41	4.52	19.15		57.98	10.11	4.30	19.21	
139	51.13	9.40	5.68	24.06		50.61	9.49	5.57	24.51	
140	39.26	7.69	7.63	32.33		39.26	7.74	7.44	32.36	
141	40.97	7.93	7.35	31.14		40.85	7.99	7.30	31.13	
142	48.34	8.11	6.26	26.54		45.22	7.94	6.56	23.69	
143	53.79	6.57	5.70	24.16		53.37	6.72	6.12	24.66	
144	51.08	6.59	4.58	19.41		51.54	6.55	4.56	19.33	
145	41.29	7.51	8.03	34.00		40.69	7.40	7.85	33.67	
146	47.77	9.09	7.43	31.47		47.78	9.10	7.14	31.67	
147	31.74	6.85	10.57	44.80		31.30	6.95	10.16	44.48	

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 37 -

Tabelle I

Elementanalysen

Ver- bin- dung Nr.	Berechneter Wert, %					Ermittelter Wert, %				
	C	H	N	Sn	S	C	H	N	Sn	S
148										
149	45.49	6.79	5.89	24.97	6.75	45.48	6.70	5.71	24.78	6.67
150	31.98	6.13	10.65	45.14		31.21	6.18	10.36	44.96	
151	55.59	10.18	5.89	24.97		56.52	10.18	5.90	24.34	
152	55.71	6.54	6.50	27.53		55.33	6.56	6.53	27.41	
153	53.80	6.85	8.65	18.33		53.65	6.95	9.05	18.35	
154	50.42	6.88	7.35	31.14		50.45	6.71	7.29	30.70	
155	52.93	5.61	6.50	27.53		53.04	5.67	6.51	26.48	
156	46.63	6.60	10.20	28.80		45.40	6.65	10.00	27.86	
157	55.40	8.85	6.15	26.07		55.40	8.68	6.14	26.29	
158	57.40	5.07	6.14	27.15		57.26	5.24	6.16	26.91	
159	61.89	8.16	5.15	21.84		62.10	8.23	5.19	22.05	
160	64.03	4.99	5.33	22.60		62.10	5.23	5.32	22.67	
161	58.55	7.90	7.31	20.66		58.73	7.80	7.33	20.54	
162	60.46	4.89	7.55	21.34		60.42	5.18	7.44	21.52	
163	60.12	7.93	5.01	21.22		59.86	8.03	4.89	21.20	

Weitere Verbindungen nach der Erfindung, die nach den hier beschriebenen Verfahren dargestellt werden können, sind unter anderem die folgenden:

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-methyl-2,2-bis[2-methyl-2-(phenylaminokarbonyloxy)äthyl]hydrazid;

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 38 -

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-n-butyl-2-(bicyklo[2.2.1]-heptyl-(2)-karbonyl)-2-(2-zyanoäthyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-n-oktyl-2-(2-äthoxykarbonyläthyl)-2-(1-naphthoyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(2-hydroxyäthyl)-2-(3-phenyl-2-pentenoyl)-2-(3-n-oktyloxykarbonylpropyl)-hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-2(2-hydroxyoktyl)-2-(4-brombenzoyl)-2-(n-butanoyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(2-zyanoäthyl)-2-n-nonanoyl-2-(2-methyl-2-phenylpropanoyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(2-Äthoxykarbonyläthyl)-2-benzoyl-2-(4-oktylbenzoyl)hydrazid;

Trimethylstannylelessigsäure-1-(2-n-butoxykarbonyläthyl)-2-(2-naphthoyl)-2-(4-n-oktyloxybenzoyl)hydrazid-trimethylstannylelessigsäure-1-(n-butanoyl)-2-methyl-2-(phenoxykarbonyl)hydrazid;

Trimethylstannylelessigsäure-1-(n-nonanoyl)-2-n-pentyl-2-(4-hydroxybenzoyl)hydrazid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-(n-nonanoyl)-2-n-pentyl-2-(4-hydroxybenzoyl)hydrazid;

Trimethylstannylelessigsäure-1-(n-nonanoyl)-2-n-pentyl-2-(4-hydroxybenzoyl)hydrazid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-benzoyl-2-n-oktyl-2-(4-zyanobenzoyl)hydrazid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-naphthoyl-2-(2-hydroxyoktyl)-2-(N,N-di-n-oktylaminokarbonyl)hydrazid;

Trimethylstannylelessigsäure-1-methyl-2-benzoyl-2-[N-(2,3-dimethyl-2-butenyl)-n-oktylaminokarbonyl]hydrazid;

Trimethylstannylelessigsäure-1-n-oktyl-2-(1-naphthoyl)-2-[N-zyklopropyl(2-hydroxyäthyl)aminokarbonyl]hydrazid;

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 39 -

Trimethylstannylessigsäure-1-(2-hydroxypropyl)-2-methyl-2-
[N-benzoylbizyklo[2.2.1]heptyl-(2)-aminokarbonyl]hydra-
zid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(2-äthoxykarbonyläthyl)-2-
n-oktyl-2-[N-(2-äthoxykarbonyläthyl)(2-n-hexyloxykarbonyl-
äthyl)-aminokarbonyl]hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(4-äthoxykarbonylbutyl)-2-
(3-propoxykarbonylpropyl)-2-[N-4-dodekylphenyl-2-hydroxy-
zyklohexylamino)karbonyl]hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-n-butanoyl-2-n-pentanoyl-
2-[(N-2-t-butoxyphenyl-n-oktanoylamino) thioxomethyl]hydra-
zid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-n-oktanoyl-2-(2-hydroxyok-
tyl)-2-[(N-4-bromphenyl-1-naphthoylamino) thioxomethyl]-
hydrazid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-benzoyl-2-(2-hydroxyäthyl)-
2-[N-(4-zyanophenylmethylamino) thioxomethyl]hydrazid;

6'-Trimethylstannylhexansäure-1-naphthoyl-2-äthyl-2-[(N-
zyklopentyl-n-pentylamino) thioxomethyl]hydrazid;

Trimethylstannylessigsäure-1-methyl-2,2-(1,4-tetramethylen)-
hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-n-oktyl-2,2-diheptadekyl-
hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2-methyl-2-(n-
butoxyäthyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2-methyl-2-(4-n-
pentyloxybenzyl)hydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-äthyl-2-[2-(4-bromphenyl-
sulfonyl)äthyl]-2-methylhydrazid;

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-n-butyl-2-[2-(4-äthyl-
phenylsulfonyl)äthyl]-2-methylhydrazid;

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 40 -

3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-(2-hydroxyäthyl)-2-methyl-
 2- $\lceil$ 2-(4-oktadekylphenylsulfonyl)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-n-oktyl-2-(4-biphenyl $\rceil$ -
 sulfonyl)äthyl $\rceil$ -2-methylhydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-benzoyl-2-methyl-2- $\lceil$ 2-(4-
 naphthylphenylsulfonyl)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-nonanoyl-2-methyl-2- $\lceil$ 2-(4-
 i-propoxyphenylsulfonyl)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-methyl-2-methyl-2- $\lceil$ 2-(4-
 phenoxyphenylsulfonyl)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 Trimethylstannylessigsäure-1-n-oktyl-2,2-bis $\lceil$ 2-(1-naphthyl)-
 2-(zyklopropylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 Trimethylstannylessigsäure-1-methyl-2,2-bis $\lceil$ 2-butoxy-2-(N-
 bizyklo- $\lceil$ 2.2.1 $\rceil$ heptyl-(2)-N-methylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ -
 hydrazid;
 Trimethylstannylessigsäure-1-(8-hydroxyoktyl)-2,2-bis $\lceil$ 2-
 (4-n-propoxyphenyl-2-(N-n-butyl-N-4-fluorphenylamino-karbo-
 nyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-(4-hydroxybutyl)-2,2-bis $\lceil$ 2-
 (N-oktadekyl-4-hexylphenylaminokarbonyloxy)zyklopropylen $\rceil$ -
 hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-methyl-2,2-bis $\lceil$ 2-n-dekyl-
 2-(4-n-butoxyphenylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-2,2-bis $\lceil$ 2-(N-methyl-4-n-
 pentyloxykarbonylphenylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-2,2-bis $\lceil$ 2-(n-methyl-4-äthyl-
 sulfonylphenylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 6'-Trimethylstannylhexansäure-1-methyl-2,2-bis $\lceil$ 2-(N-methyl-
 4-n-butylsulfonylphenylaminokarbonyloxy)äthyl $\rceil$ hydrazid;
 Trimethylstannylessigsäure-1-methyl-2-(1-zyklopropyl)-äthyl-
 idenhydrazid;

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 41 -

Trimethylstannylessigsäure-1-n-propyl-2- $\angle$ 1-(1-methyl-1-phenyl-äthyl)propyliden /hydrazid;
 Trimethylstannylessigs-äure-1-n-oktyl-2-(2-äthyl-1-n-oktyl-3-phenyl-2-propenyliden)hydrazid;
 Trimethylstannylessigsäure-(4-n-oktyloxyphenylmethylen)-hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(1-naphthoxy)äthyliden-hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2- $\angle$ (2-benzyloxy-äthyliden) /hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2-(4-N,N-di-n-butylaminophenylmethylen)hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2- $\angle$ 2-(n-heptyl-karbonylamino)äthyliden /hydrazid;
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2- $\angle$ 2-(1-naphthyl-karbonylamino)äthyliden /hydrazid; u n d
 3'-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyl-2-(zyklopropyliden)-hydrazid.

Die im vorstehenden Abschnitt aufgeführten 50 Verbindungen sind sämtlich Analoge der in Tabelle I angegebenen Verbindungen und können hergestellt werden, indem die letzteren Verbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet und mit geeigneten Reaktionspartnern zur Reaktion gebracht werden, um eines oder mehrere von den verbleibenden reaktionsfähigen Wasserstoffatomen zu ersetzen, die an die benachbarten beiden Stickstoffatome gebunden sind oder sich an den Teilen befinden, die an diese Stickstoffatome gebunden sind. Als Beispiele für geeignete Reaktionspartner, die jedoch den Gegenstandsbereich der Erfindung nicht einschränken sollen, sind ungesättigte alpha-, beta- Karbonylverbindungen zu nennen,

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 42 -

zum Beispiel Akrylsäure und Alkylakrylate oder Akrylnitrile, Vinylsulfone, Alkylhalogenide, Azyhalogenide, Aroylhalogenide, Oxirane, Akr-olein oder Vinylsulfone vom Alkyl- oder Aryltyp. Weitere Beispiele sind Äthylakrylat, Butylakrylat, Benzolsulfonyläthylen, Methylvinylketon, Oktylvinylketon, Phenylvinylketon, Methyljodid, Oktylbromid, Oktadekylbromid, 8-Bromoktanol, Azetylchlorid, Nonanoylchlorid, Benzoylchlorid, Äthylenoxid, 1,2-Epoxyoktan und Zyklohexenoxid.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen, in denen ein oder beide Wasserstoffatome des Stickstoffs an der Hydrazidgruppe substituiert sind, werden beschrieben in P.A.S. Smith, Chemistry of Open Chain Nitro Compounds (Chemie der offenkettigen Nitroverbindungen), Bd. I, S. 141 und 146, und Bd. II, S. 179, W. A. Benjamin Inc., New York 1966 und in The Chemistry of Amides (Chemie der Amide), Hrsg. Jacob Zabicky, S. 553, John Wiley & Sons, New York, 1970.

Die Verbindungen nach der Erfindung besitzen ungewöhnlich gute Insektizideigenschaften, insbesondere gegen die Ordnung Lepidoptera. Die Larvenstadien der Heliothis virescens (Tabakblütenraupe) und Heliothis zea (Baumwollsamensraupe) verursachen beträchtlichen Schaden an Baumwolle. Die Verbindungen nach der Erfindung unterscheiden sich von früheren, für die Insektenbekämpfung vorgeschlagenen zinnorganischen Verbindungen dadurch, daß sie eine hohe Wirksamkeit bei geringen Einsatzmengen und geringer oder völlig fehlender Phytotoxizität aufweisen.

Die Verbindungen nach der Erfindung sind besonders brauchbar für die Bekämpfung derjenigen Larven der Lepidoptera und

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 43 -

Larven und ausgewachsenen Tiere der Coleoptera, die sich von Pflanzenblättern ernähren. Die Verbindungen werden am besten durch Aufsprühen auf das befallene Blattwerk der angegriffenen Pflanzen angewendet. Die beobachtete Wirkung ist ein Aufhören des Insektenfraßes kurz nach der Anwendung, gefolgt vom Tode des Insekts.

Die zum Schutz der Pflanzen angewendeten Mengen müssen unterhalb des Wertes gehalten werden, der eine Schädigung der Pflanze bewirkt, müssen aber die Schädlinge wirksam bekämpfen. Unter Geländebedingungen sind mit Erfolg Mengen zwischen 70 bis 560 g/ha (1 oz. und 8 oz) aktiver Substanz in einer ausreichenden Menge Wasser eingesetzt worden, um eine Deckung des Blattwerks zu erreichen.

Die Verbindungen haben eine mäßige Restlebensdauer auf dem Blattwerk. Wenn der Befall durch den jeweiligen Schädling fort dauert, können wiederholte Anwendungen auf das Blattwerk in geeigneten Zeitabständen notwendig sein, um die Kultur zu schützen.

Es ist bekannt, daß in Gebieten, wo Insektizide wiederholt über eine Reihe von Jahren angewendet worden sind, gewisse Insektenarten immer schwerer zu bekämpfen waren. Man hat jedoch festgestellt, daß die gleichen Insektenarten bei Anwendung der Verbindungen nach der Erfindung auf das Blattwerk der Wirtspflanze leicht abgetötet werden.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Insektizide kann auf mehrere Arten erfolgen. Bei praktischen Anwendungen können die erfindungsgemäßen Verbindungen allein

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 44 -

oder aufgelöst oder suspendiert in geeigneten Trägersubstanzen wie Wasser, Alkoholen, Ketonen, Phenolen, Toluol oder Xylolen verwendet werden. Wahlweise können ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel und/oder indifferente Verdünnungsmittel den Rezepturen zugesetzt werden, um die Handhabung zu erleichtern. Die Rezepturen können die Form von Staub, körnigen Substanzen, benetzbaren Pulvern, Pasten, emulgierbaren Konzentraten, Aerosolen, Wasserlösungskonzentraten oder wasserlöslichen festen Substanzen haben. Zum Beispiel können die erfindungsgemäßen Verbindungen als Staub angewendet werden, wenn sie pulverförmigen festen Trägersubstanzen beigemischt oder von diesen absorbiert sind, wie zum Beispiel verschiedenen Mineralsilikaten, beispielsweise Glimmer, Talk, Pyrophyllit und Tonen, oder als Flüssigkeiten oder Sprays, wenn sie in einer flüssigen Trägersubstanz enthalten sind, wie zum Beispiel in Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel wie Azeton, Benzol oder Kerosin oder dispergiert in einem geeigneten Medium, das kein Lösungsmittel ist, beispielsweise in Wasser. Die Verbindungen nach der Erfindung können mit oberflächenaktiven Dispersionsmitteln gemischt werden (siehe zum Beispiel US-PS Nr. 2 547 724, Spalten 3 und 4), und zwar mit oder ohne ein organisches Lösungsmittel, als Konzentrate für den späteren Zusatz von Wasser zur Herstellung von wässrigen Suspensionen der Chemikalien in der gewünschten Konzentration. Die Verbindungen nach der Erfindung können pulverförmigen festen Trägersubstanzen wie Mineralsilikaten zusammen mit einem oberflächenaktiven Dispersionsmittel beigemischt werden, so daß ein benetzbares Pulver gewonnen wird, oder sie können mit Wasser geschüttelt werden, um eine Suspension einer erfindungsgemäßen Verbindung und der pulverförmigen festen Trägersubstanz in Wasser zur Anwendung in dieser Form herzustellen.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 46 -

Beispiel 13-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid

3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid, eine der Ausgangsverbindungen, die für die Darstellung der N-substituierten Triorganostannylhydrokarbylkarbonsäurehydrazide nach der Erfindung verwendet wurde, wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens dargestellt:

Eine Mischung aus 8,0 g (0,030 Mol) 2-(Äthyloxykarbonyl)-äthyltrimethylstannan und 5 ml 95 %igen Hydrazins (0,15 Mol) in 10 ml Äthanol wurde zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei reduziertem Druck entfernt. Die Destillation des Rohprodukts lieferte 5,26 g 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid, Verbindung 148 von Tabelle I (in der die Schmelzpunkte und Siedepunkte der verschiedenen dargestellten Verbindungen aufgeführt sind). Das (reine) Infrarotspektrum des Destillats zeigte die folgenden charakteristischen Absorptionen: 3300 cm^{-1} (N-H), 1660 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(-C-N)} \end{smallmatrix}$ und 760 cm^{-1}

(-Sn(CH₃)₃). Ein Gaschromatogramm der Probe zeigte ein einziges Maximum in einer vom Handel bezogenen Säule von 189 mm x 3,2 mm, die mit 10 % Silikonkautschuk auf silanierter Diatomeenerde gepackt war. Das Kernresonanzspektrum (CDCl₃) zeigte die folgenden Protonenabsorptionen: ein breites Singulett bei 7,52 delta (1H, N-H); ein Singulett bei 3,88 delta (2H, NH₂); ein Triplett mit dem Zentrum bei 2,35 delta (2H, -COCH₂); ein Triplett mit Zentrum bei 0,98 delta (2H, CH₂-Sn); und ein Singulett bei 0,06 delta (9H, Sn(CH₃)₃), flankiert von den J(^{117/119}Sn-CH₃)-Dubletts.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 47 -

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wurden zwei weitere Analoge der Verbindung von Beispiel 1 dargestellt; diese Verbindungen sind in Tabelle I als Verbindungen 146 und 147 aufgeführt.

Beispiel 2

3-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyläthylidenhydrazid

4,0 g (0,016 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid von Beispiel 1 und 5,0 ml (0,068 Mol) analysenreines Azeton wurden in einen einhalsigen 50 ml-Kolben gebracht, der mit einem Rührwerk ausgestattet war. Der Kolben wurde verstöpselt und die Lösung wurde dann etwa 15 Minuten lang umgerührt, wonach die Reaktionsmischung fest wurde. Durch Rekristallisation der lufttrockenen festen Substanz aus einem Azeton-Wasser-Gemisch, das 50 Gewichtsteile Azeton enthielt, erhielt man 3,8 g 3-Trimethylstannylpropionsäure-1-methyläthylidenhydrazid, Verbindung 1 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte die charakteristischen Banden bei 3200 und 3050 cm^{-1} für N-N und bei 1655 und 1550 cm^{-1} für Carbonylabsorption von $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH-} \end{array}$.

Die Kohlenstoff-Zinn-Bindung war durch Infrarotabsorptionsbanden bei 760, 522, 515 und 503 cm^{-1} charakterisiert. Die kernresonanzspektroskopische Analyse ließ darauf schließen, daß die Verbindung als tautomere Mischung in CDCl_3 -Lösung existiert, wobei eine Form über die andere dominiert. Die Kernresonanzspektren des dominanten Isomers zeigten: ein breites Singulett bei 8,38 delta (1H, N-H); ein Triplett mit Zentrum bei 2,82 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$); zwei 3-Protonen-Singulett bei 1,82 delta und 1,92 delta ($-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_2)_2$); ein

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 48 -

Triplett mit Zentrum bei 1,02 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{Sn}$); ein Singulett bei 0,06 delta (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletts.

Unter Anwendung des Verfahrens und der Apparatur, die im vorstehenden Abschnitt beschrieben wurden, wurden weitere Säurehydrazide dargestellt, wobei Zylohexanon, Azetophenon bzw. 1,3-Diphenyl-2-propanon als Ausgangsketon verwendet wurden, um 3-Trimethylstannylpropionsäure-zylohexylidenhydrazid, Verbindung 2 von Tabelle I, 3'-Trimethylstannylpropionsäure-(1-phenyläthyliden)hydrazid, Verbindung 14 von Tabelle I; und 3'-Trimethylstannylpropionsäure-(1,3-diphenyl-2-propyliden)-hydrazid, Verbindung 23 von Tabelle I, zu gewinnen.

Beispiel 3

3-Trimethylstannylpropionsäure-phenylmethylenhydrazid

In der in Beispiel 2 beschriebenen Weise wurden 3,0 g (0,012 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid mit 1,5 ml (0,015 Mol) Benzaldehyd in 2,0 ml Äthanol zur Reaktion gebracht. Rekristallisation des festen Produkts aus 95 %igem Äthanol ergab 3,6 g 3-Trimethylstannylpropionsäure-phenylmethylenhydrazid, Verbindung 3 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte N-H-Absorptionen bei 3100 cm^{-1} und eine Carbonylbande bei 1670 cm^{-1} . Die Kohlenstoff-Zinn-Bindung lieferte charakteristische Absorptionen bei 770, 540, 520 und 505 cm^{-1} . Die kernresonanzspektroskopische Analyse (CDCl_3) zeigte: das Singulett bei 10,43 delta (1H, N-H); ein verbreitertes Singulett bei 7,87 delta (1H, $-\text{N}=\text{CHPh}$); die aromatischen Protonen bildeten zwei komplexe Banden, 2H-ortho mit Zentrum bei 7,64 delta und 3H meta und para mit

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 49 -

Zentrum bei 7,38 delta; ein Triplett mit Zentrum bei 2,99 delta (2H, COCH₂); ein Triplett mit Zentrum bei 1,11 delta (2H, SnCH₂); und ein Singulett bei 0,14 delta (9H, Sn(CH₃)₃), flankiert von den J(^{117/119}Sn-CH₃)-Dubletts.

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wurden die Verbindungen 4-13, 15-22, 24-39, 128 und 129 von Tabelle I dargestellt, indem ein Trialkylstannylpropionsäurehydrazid mit dem geeigneten Aldehyd zur Reaktion gebracht wurde.

Beispiel 4

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-[(phenylamino)karbonyl]-hydrazid

Eine Lösung, die 2,51 g (0,01 Mol 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) enthielt, wurde in einem dreihalsigen Glaskolben gebracht, der mit einem Kondensator, einem Rührwerk und einem Tropftrichter ausgestattet war. 1,2 g (0,01 Mol) Phenylisocyanat wurden der Lösung bei Zimmertemperatur unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre sehr langsam zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 Minuten lang umgerührt und dann zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, wonach das Lösungsmittel THF unter reduziertem Druck ausgetrieben wurde. Die entstehende kristalline feste Substanz wurde aus einer wässrigen Äthanollösung kristallisiert, die 50 Volumenprozent Äthanol enthielt, wodurch 3,55 g (Ausbeute von 96 %) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-[(phenylamino)karbonyl]-hydrazid, Verbindung 41 von Tabelle I, gewonnen wurden. Das Infrarotspektrum zeigte die folgenden charakteristischen

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 50 -

Absorptionen: 3280 und 3200 cm^{-1} (N-H), 1695 und 1650 cm^{-1} (Karbonyl) und 750 und 690 cm^{-1} (Aromat). Das Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte die folgenden Absorptionen: Multipletts mit Zentrum bei 9,36 delta und 8,25 delta (N-H); Multipletts mit Zentrum bei 7,50 delta und 7,25 delta (5H, aromatische Protonen); ein Triplett mit Zentrum bei 2,42 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$); ein Triplett mit Zentrum bei 0,90 delta (2H, CH_2Sn); und ein Singulett bei 0,01 delta (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletten. Der spätere Austausch mit D_2O zeigte, daß unter den Phenylbanden eine N-H-Absorption verdeckt war.

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wurden weitere Verbindungen dargestellt, die Analoge der Verbindung 41 sind, wobei die geeigneten Reagentien verwendet wurden. Diese Verbindungen sind in Tabelle I als Verbindungen 40, 42 - 58, 93 und 127 aufgeführt.

Beispiel 5

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2/ (phenylamino)thioxomethyl/-hydrazid

Eine Lösung von 2,51 g (0,01 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid in 40 ml 95 %igen Äthanol wurde in einen dreihalsigen Kolben gebracht, der mit einem Kondensator, einem Rührwerk und einem Tropftrichter ausgestattet war. 1,36 g (0,01 Mol) Phenylisothiozyanat wurden sehr langsam bei Zimmertemperatur zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 Minuten lang umgerührt und während der nächsten zwei Stunden allmählich erhitzt und dann unter Rückfluß gekühlt. Das Äthanol wurde abdestilliert und das entstehende Produkt wur-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 51 -

de aus einer wäßrigen Äthanollösung, die 50 Volumenprozent Äthanol enthielt, rekristallisiert und ergab 3,65 g (Ausbeute von 94 %) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(phenylamino)thiosomethylhydrazid, Verbindung 59 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum zeigte die folgenden charakteristischen Absorptionen: 3150 und 3050 cm^{-1} (N-H); 1675 und 1670 cm^{-1} (C=O) sowie 740 und 690 cm^{-1} (Aromatisch). Das Kernresonanzspektrum (CD_3COCD_3) zeigte die folgenden Absorptionen: ein Singulett bei 9,17 delta (N-H); ein Multiplett mit Zentrum bei 7,35 delta (5H, aromatische Protonen); ein Triplett mit Zentrum bei 2,58 delta ($-\text{CH}_2\text{CO}$); ein Triplett mit Zentrum bei 0,94 delta (CH_2-Sn) und ein Singulett bei 0,08 delta (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletten.

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wurden weitere analoge Verbindungen der Verbindung 59 unter Verwendung geeigneter Reagentien dargestellt. Diese Verbindungen sind in Tabelle I als Verbindungen 60 - 68 und 130 aufgeführt.

Beispiel 6

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(benzoyl)hydrazid

Eine Lösung von 2,51 g (0,01 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) und 10 ml Triäthylamin wurde in einen dreihalsigen Kolben gebracht, der mit einem Kondensator, einem Rührwerk und einem Tropftrichter ausgestattet war. 1,41 g (0,01 Mol) Benzoylchlorid, das in 10 ml wasserfreiem THF aufgelöst war, wurde der Lösung allmählich unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre zugesetzt. Die entstehende trübe Mischung wurde bei Zimmertemperatur 30 Minuten lang umgerührt und dann allmählich bis

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 52 -

auf 40 °C erwärmt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und die feste Substanz durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck verdampft und ergab ein festes Rohprodukt, das aus einer wäßrigen Äthanollösung mit 50 Volumenprozent Äthanol rekristallisiert wurde und 3,3 g (Ausbeute von 93 %) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(benzoyl)hydrazid, Verbindung 89 von Tabelle I, in Form von weißen Nadeln ergab. Das Infrarotspektrum zeigte die folgenden charakteristischen Absorptionen: 3150 und 3100 cm^{-1} (N-H); 1680 und 1640 cm^{-1} (C=O); und 760 und 705 cm^{-1} (aromatisch). Das Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte die folgenden Absorptionen: Dubletten mit Zentrum bei 10,03 delta und 9,50 delta (2H, N-H); Multipletts mit Zentrum bei 7,83 delta und 7,38 delta (5H, aromatische Protonen); ein Triplett mit Zentrum bei 2,50 delta ($-\text{CH}_2\text{CO}$); ein Triplett mit Zentrum bei 0,98 delta ($-\text{CH}_2\text{Sn}$) und ein Singulett bei 0,04 delta (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletten.

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens wurden weitere analoge Verbindungen der Verbindung 89 dargestellt, wobei geeignete Reagentien verwendet wurden. Diese Verbindungen sind in Tabelle I als Verbindungen 69 - 88, 92, 94 und 131 aufgeführt.

Beispiel 7

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-karboxybenzoyl)hydrazid

Eine Lösung von 3,55 g (0,024 Mol) Phthalsäureanhydrid in 25 ml Tetrahydrofuran wurde innerhalb eines Zeitraumes von 25 Minuten tropfenweise einer Lösung von 6,0 g (0,024 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid und 10 ml trockenem

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 53 -

Tetrahydrofuran in einem einhalsigen 100 ml-Kolben, der mit einem magnetischen Rührstab ausgestattet war, zugesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels mit Hilfe eines rotierenden Verdampfers blieben 9,4 g eines festen 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-karboxybenzoyl)-hydrazids, Verbindung 95 von Tabelle I, zurück. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte die charakteristischen breiten Absorptionen für Karboxyl-OH von 3500 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} . Die verbreiterten Karbonylbanden wurden bei 1710 cm^{-1} (Karbonsäure) und 1660 und 1610 cm^{-1} (Hydrazid) gefunden. Die Kohlenstoff-Zinn-Bindung ergab charakteristische Absorptionen bei 760 , 520 und 505 cm^{-1} . Das Kernresonanzspektrum (DMSO-d_6) zeigte die folgenden Absorptionen: ein sehr breites Maximum bei $12,90\text{ delta}$ (1H, COOH); zwei Singulets bei $10,08$ und $9,91\text{ delta}$ (2H, N-H); zwei komplexe Multipletts mit Zentrum bei $7,80\text{ delta}$ und $7,60\text{ delta}$ (4H, aromatisch); ein Triplett mit Zentrum bei $2,42\text{ delta}$ (2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$); ein Triplett mit Zentrum bei $0,94\text{ delta}$ (2H, $-\text{CH}_2\text{Sn}$) und ein Singulett bei $0,09\text{ delta}$ (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletten.

Beispiel 8

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-karboxybenzoyl)hydrazid, Natriumsalz

Die Verbindung aus Beispiel 7 wurde durch Verrühren einer wäßrigen Aufschlämmung von 4,6 g (0,012 Mol) von Verbindung 95 mit einer äquimolaren Menge Natriumbikarbonat in ihr Natriumsalz umgewandelt. Die Reaktionsmischung wurde bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde lang und bei 50°C eine Stunde lang verrührt. Die Reaktionsmischung wurde bei vermindertem Druck filtriert. Der Rückstand bestand aus 2,7 g

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 54 -

einer weißen festen Substanz, dem Natriumsalz von 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-karboxybenoyl)hydrazid, Verbindung 96 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte die Karboxylat- $(-\text{COO}^-)$ -Funktion als eine starke Bande bei 1400 cm^{-1} . Das Kernresonanzspektrum (DMSO-d_6) bestand aus: zwei komplexen Multipletts mit Zentrum bei 7,61 delta und 7,36 delta (4H, aromatisch); einem Triplet mit Zentrum bei 2,41 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); einem Triplet mit Zentrum bei 0,94 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{Sn}$) und einem Singulett bei 0,08 delta (9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletts.

Beispiel 9

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis(2-hydroxypropyl)-hydrazid

Eine Lösung, die 125 g (0,50 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid in 300 ml wäßriger Äthanollösung mit 50 Volumenprozent Äthanol enthielt, wurde in einen dreihalsigen Kolben gebracht, der mit einem Kondensator, einem Rührwerk und einem Tropftrichter ausgestattet war. 90 ml (1,3 Mol) Propylenoxid wurden bei Zimmertemperatur langsam zugesetzt und die Reaktionsmischung wurde 8 Stunden lang verrührt und danach 8 Stunden lang auf 40°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann unter vermindertem Druck bei 80°C ausgetrieben. Das zähflüssige Produkt wurde zwei Stunden lang bei $60 - 80^\circ\text{C}$ unter Vakuum (13,3 Pa) getrocknet, um die letzten Spuren von Äthanol und Wasser zu entfernen, und ergab 181 g (Ausbeute von 98,5 %) einer zähen Flüssigkeit, 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis(2-hydroxypropyl)hydrazid, Verbindung 140 von Tabelle I. Das (reine) Infrarotspektrum zeigte die folgenden Absorptionen: 3350 cm^{-1} (OH); 3200 cm^{-1}

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 55 -

(N-H) und 1650 cm^{-1} (C=O).

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt ausführlich beschriebenen Verfahrens wurden weitere analoge Verbindungen der Verbindung 140 dargestellt, wozu geeignete Reagenzien verwendet wurden. Diese Verbindungen sind in Tabelle I als Verbindungen 133 - 139 und 141 - 144 aufgeführt.

Beispiel 10

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis[2-methyl-2-(phenylaminokarbonyloxy)äthyl]-hydrazid

Eine Lösung, die 147 g (0,40 Mol) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis(2-hydroxypropyl)hydrazid (Verbindung 140 aus Beispiel 9) in 350 ml trockenem Tetrahydrofuran enthielt, wurde in einen dreihalsigen Kolben gebracht, der mit einem Kondensator, einem Rührwerk und einem Tropftrichter ausgestattet war. 9,6 g (0,80 Mol) Phenylisocyanat in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden bei Zimmertemperatur unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre langsam zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten lang umgerührt und danach 4 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt (70°C). Das Lösungsmittel wurde dann unter vermindertem Druck entfernt und man erhielt 240 g (Ausbeute von 99 %) einer dicken zähen Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur einen glasartigen Festkörper bildete, 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis[2-methyl-2-(phenylaminokarbonyloxy)äthyl]-hydrazid, Verbindung 105 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum zeigte die folgenden Absorptionen: 3250 und 3190 cm^{-1} (N-H); 1700 und 1650 cm^{-1} (C=O); 760 und 695 cm^{-1} (aromatisch). Das Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte: ein breites Singulett bei

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 56 -

7,52 delta (N-H); ein Multiplett mit Zentrum bei 4,96 delta (CHOCO); ein Multiplett mit Zentrum bei 3,24 delta (C-CH₂N); ein Triplett mit Zentrum bei 2,27 delta (-CH₂CO-); ein Multiplett mit Zentrum bei 0,98 delta (-CH₂-Sn) und ein Singulett bei 0,10 delta (9H, Sn(CH₃)₃), flankiert von den J(^{117/119}Sn-CH₃)-Dubletten.

Unter Anwendung des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrens und der geeigneten intermediären Hydrazidalkohole, die nach dem Verfahren von Beispiel 9 hergestellt wurden, wurden weitere Analoge dargestellt. Diese Analoge sind in Tabelle I als Verbindungen 100 - 104, 106 - 126 und 132 aufgeführt.

Beispiel 11

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-hydroxyzyklohexyl)-hydrazid

10 g (0,040 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid, 4,1 g (0,042 Mol) Zyklohexenoxid und 50 ml wässrige Äthanol-lösung mit 80 Volumenprozent Äthanol wurden in einem einhal-sigen 125 ml-Kolben gebracht, der mit einem Rückflußkonden-sator und einem Rührstab ausgestattet war. Die Reaktions-mischung wurde 69 Stunden lang unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre auf Rückflußtemperatur erhitzt. Flüchtige Stoffe wurden unter vermindertem Druck entfernt. Etwa 2 ml nichtreagiertes Ausgangshydrazid wurden durch Destillation bei 0,133 Pa aus dem Produkt entfernt. Das zähflüssige Öl, das im Destillationskolben langsam auskristallisierte, war 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-hydroxyzyklohexyl)-hydrazid, Verbindung 99 von Tabelle I. Das (reine) Infrarot-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 57 -

spektrum zeigte die folgenden Absorptionen: 3280 und 3060 cm^{-1} (-OH und N-H); 1640 und 1530 cm^{-1} (-C=O); 1065 cm^{-1} (C-O) und 760 cm^{-1} (Sn-CH₃). Das Kernresonanzspektrum (CDCl₃) zeigte die folgenden Absorptionen: ein breites Dublett mit Zentrum bei 7,52 delta (1H, N-H); ein Multiplett mit Zentrum bei 4,56 delta (1H, OH); eine komplexe Bande mit Zentrum bei 3,20 delta (1H, CHO); ein Triplet mit Zentrum bei 2,38 delta (CH₂CO), das eine komplexe Bande mit Zentrum bei 2,54 delta (CH-N) überlappte; die Gesamtintensität entsprach 3 Protonen; eine komplexe Einhüllende, die von 0,95 bis 2,0 delta reichte (Ring CH₂) und ein Triplet mit Zentrum bei 0,99 delta (CH₂-Sn) enthielt; Gesamtintensität 10 Protonen; und ein Singulett bei 0,06 delta (9H, SnCH₃)₃, flankiert von den J(^{117/119}Sn-CH₃)-Dubletts.

Beispiel 12

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-hydroxyzyklohexyl)-2-(phenylaminokarbonyl)hydrazid

1,36 g (0,11 Mol) Phenylisozyanat wurden einer Lösung von 4,0 g (0,011 Mol) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-hydroxyzyklohexyl)hydrazid (Verbindung 99 von Beispiel 11) in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht umgerührt und das feste Produkt wurde dann filtriert; die Rekrystallisation der festen Substanz lieferte 2,9 g 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(2-hydroxyzyklohexyl)-2-(phenylaminokarbonyl)hydrazid, Verbindung 98 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte die folgenden Absorptionen: 3400 cm^{-1} , sehr breit (O-H und N-H); 1660 und 1525 cm^{-1} (C=O) und 750, 520 und 505 cm^{-1} (Sn-CH₃). Das Kernresonanzspektrum (CDCl₃) zeigte: breite Singuletts bei

9. 1. 1980.

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 58 -

9,96 delta, 9,23 delta, 8,45 delta und 8,26 delta (NH und OH); eine komplexe Bande mit Zentrum bei 7,25 delta (aromatische Protonen); breite Banden mit Zentrum bei 4,74 delta, 4,55 delta, 4,00 delta und 3,04 delta (OH-, CHN- und CHO-Protonen des Zyklhexanringes); ein Multiplett mit Zentrum bei 2,57 delta (CH_2CO); eine komplexe Bande mit Maxima bei 1,85 delta, 1,65 delta und 1,20 delta (Ring CH_2); ein Multiplett mit Zentrum bei 0,98 delta (Sn-CH_2); und ein Singulett bei 0,09 delta ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117-119}\text{Sn-CH}_3)$ -Doubletts.

Beispiel 13

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2- $\angle$ 2-(4-t-butylphenylsulfonyl)-äthyl /hydrazid

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2- $\angle$ 1-(4-t-butylphenylsulfonyl)-äthyl /hydrazid

2,67 g (0,012 Mol) 4-t-Butylphenylvinylsulfon wurden in einen einhalsigen 100 ml-Kolben mit rundem Boden gegeben, der eine verrührte Lösung von 3,0 g (0,012 Mol) 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid und 50 ml 95 %igem Äthanol enthielt. Die Reaktionslösung wurde 5 Tage lang bei Zimmertemperatur verrührt, danach 1,5 Stunden lang auf 60 °C erhitzt und dann 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, wobei 5,7 g eines zähflüssigen Öls zurückblieben, einer Mischung aus 60 % 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2- $\angle$ 2-(4-t-butylphenylsulfonyl)äthyl /hydrazid, Verbindung 149A von Tabelle I, und 40 % 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2- $\angle$ 1-(4-t-butylphenylsulfonyl)äthyl /hydrazid, Verbindung 149B von Tabelle I. Das (reine) Infrarotspektrum zeigte die folgenden Absorp-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 59 -

tionen: 3300 cm^{-1} (N-H); 1660 cm^{-1} (C=O); 1310, 1290 und 1145 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$); und 755 cm^{-1} (Sn-CH₃). Die Kernresonanzspektren (CDCl₃) von A und B zeigten die folgenden gemeinsamen Absorptionen: ein Multiplett mit Zentrum bei 7,87 delta (aromatische Protonen, ortho bis $t\text{-C}_4\text{H}_9$); ein Singulett bei 7,51 delta (NH); ein Triplet mit Zentrum bei 2,34 delta ($-\text{CH}_2\text{CO}$); ein Singulett bei 1,36 delta ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) und ein Triplet mit Zentrum bei 0,96 delta ($\text{CH}_2\text{-Sn}$); Verbindung A zeigte die folgenden Kernresonanz-Absorptionen: ein komplexes Multiplett mit Zentrum bei 3,28 delta ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$) und ein Singulett bei 0,05 delta, flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn-CH}_3)$ -Dubletts. Verbindung B zeigte die folgenden Kernresonanz-Absorptionen: ein Quadruplett (? - orig.: quartet) mit Zentrum bei 3,70 delta ($-\text{SO}_2\text{CH}$); ein Dublett mit Zentrum bei 1,23 delta ($\text{SO}_2\text{-C-CH}_3$); und ein Singulett bei 0,07 delta ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$)₂, flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn-CH}_3)$ -Dubletts.

Beispiel 14

2,6-Dimethyl-4-(2'-trimethylstannyläthylkarbonylamino)morpholin

36,7 g (0,10 Mol) 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2,2-bis-(2-hydroxypropyl)hydrazid, Verbindung 140 aus Beispiel 9, wurden eine Stunde lang in einem 125 ml-Kolben auf 150 - 170 °C erhitzt. Die entstehende Flüssigkeit wurde dann unter Vakuum destilliert und ergab 30 g eines ölartigen Materials mit einem Siedepunkt von 140 - 143 °C bei 53,2 Pa. Umdestillieren des Öls unter Vakuum ergab 28 g (Ausbeute von 80 %) einer farblosen Flüssigkeit, 2,6-Dimethyl-4-(2'-trimethylstannyläthylkarbonylamino)morpholin, Verbindung 145 aus Ta-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 60 -

belle I. Das (reine) Infrarotspektrum zeigte die folgenden Absorptionen: 3350 cm^{-1} (NH) und 1650 cm^{-1} $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{N}-) \end{matrix}$ Das

Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte: ein breites Singulett bei 5,13 delta (1H, NH); zwei breite Singuletts mit Zentrum bei 4,48 delta bzw. 4,17 delta (je 1H, $-\text{CH}-\text{O}$); ein Multiplett mit Zentrum bei 2,72 delta (4H, $-\text{NCH}_2-$); ein Triplet bei 2,33 delta $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-) \end{matrix}$ ein Multiplett bei 1,23 delta (6H, CH_3-C); ein Triplet bei 0,98 delta (2H, $\text{CH}_2\text{Sn}-$) und ein Singulett bei 0,21 delta (9H, CH_3-Sn), flankiert von den $J(^{117}/^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubledds.

Beispiel 15

Hexahydro-1,3,5-tris(2-trimethylstannyläthylkarbonylamino)-1,3,5-triazin

Einer Lösung von 5,0 g 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid in 50 ml 50 %igem wäßrigem Äthanol wurden 5,5 g einer 40 %igen wäßrigen Formaldehydlösung zugesetzt. Nachdem 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur umgerührt wurde, bildete sich am Boden des Reaktionskolbens ein ölartiges Produkt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das entstehende zähflüssige Produkt wurde unter Vakuum destilliert und ergab ein dickes zähes Produkt, Hexahydro-1,3,5-tris(2-trimethylstannyläthylkarbonylamino)-1,3,5-triazin, mit einem Siedepunkt von $120 - 126^\circ\text{C}$ bei 13,3 Pa, Verbindung 150 von Tabelle I. Eine Molekulargewichtsmessung mittels Dampfdruckosmometrie ergab Übereinstimmung mit der zugeschriebenen Struktur. Das berechnete Molekulargewicht betrug 788,7, das gemessene Molekulargewicht war 777,0. Das (reine) Infrarotspektrum zeigte die folgenden Absorptionen: 3100 cm^{-1} (NH); 1650 cm^{-1} $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{N}-) \end{matrix}$

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 61 -

Das Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte: ein breites Maximum bei 4,67 delta (1H, NH); ein breites Singulett bei 3,97 delta (2H, $\text{NCH}_2\text{N-}$); ein Multiplett mit Zentrum bei 0,97 delta (2H, $-\text{CH}_2\text{Sn-}$); und ein Singulett bei 0,08 delta (9H, CH_3Sn), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletts.

Beispiel 16

3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(3-trimethylstannylpropanoyl)hydrazid

Aus dem Destillationsrückstand eines Präparats von mehreren Mol 3-Trimethylstannylpropionsäurehydrazid (Verbindung 148 von Beispiel 1) wurde ein festes Material zurückgewonnen. Die feste Substanz wurde aus wäßrigem Äthanol rekristallisiert und ergab 3'-Trimethylstannylpropionsäure-2-(3-trimethylstannylpropanoyl)hydrazid, Verbindung 97 von Tabelle I. Das Infrarotspektrum (KBr-Scheibe) zeigte die folgenden Absorptionen: 3220 und 3040 cm^{-1} (N-H); 1685 und 1630 cm^{-1} (C=O); 755 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{-Sn}$). Das Kernresonanzspektrum (CDCl_3) zeigte: ein verbreitertes Singulett bei 9,24 delta (2H, NH); ein Multiplett mit Zentrum bei 2,46 delta (4H, $\text{CH}_2\text{C=O}$); ein Multiplett mit Zentrum bei 1,0 delta (4H, CH_2Sn) und ein Singulett bei 0,08 delta (18H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), flankiert von den $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ -Dubletts.

Beispiel 17

Die Wirksamkeit von zinnorganischen Verbindungen nach der Erfindung als Insektizide wurde nach den folgenden Verfahren getestet:

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 62 -

A) Test an Moskitolarven

Rezepturen wurden durch Auflösen von 30 mg einer zinnorganischen Verbindung in 10 ml Azeton hergestellt. Diese Lösung wurde mit Wasser auf 1 ppm verdünnt. Zwei aliquote Teile von 25 ml wurden in Reagenzgläser gefüllt und dazu wurden 10 bis 25 im vierten Stadium befindliche Larven des Gelbfiebermoskitos, *Aedes aegypti* (Linnaeus) hinzugefügt. Die Reagenzgläser wurden 72 Stunden lang in Dunkelheit aufbewahrt. Am Ende dieser Zeitspanne wurde die prozentuale Vernichtung ermittelt. Die prozentuale Vernichtung wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$\% \text{ Vernichtung} = \frac{\text{Anzahl der toten Larven} \times 100}{\text{Gesamtzahl der Larven}}$$

B) Kontakttest für Blattläuse

Durch Auflösen einer zinnorganischen Verbindung in einer geringen Menge Azeton und Zusatz eines geeigneten Benetzungsmittels wurden Testrezepturen zum Sprühen bei einer Konzentration von 1000 ppm hergestellt. Typischerweise wurden 0,6 g der zinnorganischen Verbindung in 10 ml Azeton aufgelöst (oder suspendiert), es wurden zwei Tropfen des Benetzungsmittels Triton-X100 (Warenzeichen) (entsprechend Oktylphenoxy-polyäthoxyäthanol mit 9 - 10 Mol-% Poläthylenoxid) zugesetzt, und diese Mischung wurde in 300 ml Wasser suspendiert, um eine Suspension von 6000 ppm herzustellen. Ein aliquoter Teil wurde dann mit Wasser weiter auf eine Konzentration der zinnorganischen Verbindung von 1000 ppm verdünnt.

Acht bis zehn Tage alte Gerstesämlinge, die zu jeweils 10

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 63 -

Pflanzen in einem Becher von 373 g (12 Unzen) Inhalt (1 Unze = 31,1 g) gezogen wurden, wurden zwei Tage vor der Behandlung mit Maisblattläusen *Rhopalosiphum maidis* (Fitch) besetzt. Mit jeder Rezeptur wurden 2 Becher durch Besprühen mit einem Sprühzerstäuber behandelt, wobei die Pflanzen auf einer Drehscheibe rotierten. Nach der Behandlung wurden die Pflanzen 5 Tage lang im Gewächshaus aufbewahrt. Am Ende dieser Zeitspanne wurde die prozentuale Vernichtung der Blattläuse auf der Basis der Verringerung der Populationsdichte im Vergleich zur unbehandelten Pflanze, die als Kontrolle verwendet wurden, geschätzt.

C) Würmertest des Insektizidrückstands nach einem Tag

Die Testverbindungen wurden wie im Blattlauskontakttest, Abschnitt B, hergestellt, wurden aber mit Wasser weiter auf 500 ppm verdünnt.

In dem Test wurde Baumwolle im zweiten Primärblattstadium verwendet, wobei die Pflanzen in Töpfen von 373 g (12 Unzen) Inhalt (1 Unze = 31,1 g) unter Gewächshausbedingungen bei 21 - 24 °C gezogen wurden. Für jeden Prüfling wurde eine Pflanze pro Topf (zwei Primärblätter) verwendet; für jede Konzentration der geprüften zinnorganischen Verbindung wurden zwei Prüflinge verwendet.

Die Pflanzen wurden unter Verwendung eines kleinen Zerstäubers mit den Dispersionen besprüht, so daß das Blattwerk gründlich eingeweicht wurde.

Einen Tag nach der Behandlung wurde auf die obere Fläche der

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 64 -

behandelten Blätter ein kreisförmiger Fleck Insektenleim aufgebracht und auf diese Eingrenzung wurden ausgewachsene Würmer der Art *Tetranychus urticae* Koch gesetzt.

Sechs Tage nach der Besetzung mit Würmern wurden die Pflanzen untersucht, um die Zahl der auf den Blättern verbliebenen ausgewachsenen lebenden Würmer festzustellen. Die prozentuale Vernichtung wurde durch Vergleich der ermittelten Anzahl der lebenden Würmer mit der auf den Kontrollpflanzen festgestellten Anzahl geschätzt.

D) Fütterungstest mit Tabakblütenraupen

Die Testrezepturen wurden wie in dem Blattlauskontakttest, Abschnitt B mit einer Konzentration von 1000 ppm hergestellt. Zwei Zehntel Milliliter der verdünnten Rezepturen wurden auf die Oberfläche von 5 Gramm einer synthetischen Nährmischung pipettiert, die in teilweise gefüllten Zellen einer Plastegeleeschale enthalten war. Mit jeder chemischen Verdünnung wurden jeweils 5 Zellen behandelt. Die Nährmischung war eine modifizierte Vanderzant-Nährmischung, die aus Weizenkeimen, Sojamehl, Agar, Zucker, Salzen, Vitaminen, Konservierungsmitteln und Wasser bestand. Die Geleeschalen besaßen 50 Hohlräume pro Blatt, wobei jeder Hohlraum ein Fassungsvermögen von etwa 2,5 x 4,0 x 1,5 cm hatte.

Nach der Behandlung wurde in jede Zelle eine im dritten oder frühen vierten Stadium befindliche Larve der Tabakblütenraupe, *Heliothis virescens* (Fabricius) gesetzt. Die Schalen wurden dann mit einer Plastefolie und einem steifen Kunststoffblatt abgedeckt und in einem Inkubator auf einer Temperatur von 27 °C gehalten.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 65 -

Nach Ablauf einer Woche wurden die Schalen untersucht und die prozentuale Vernichtung wurde ermittelt und nach der Abbott'schen Formel (siehe H) in bezug auf eine natürliche Sterblichkeit in den Kontrollproben korrigiert. Die Schalen wurden eine weitere Woche lang aufbewahrt und es wurden alle Abnormitäten in der Entwicklung der überlebenden Tiere festgestellt.

E) Test mit Baumwollkapselwürmern

Die Rezepturen wurden wie im Blattlauskontakttest, Abschnitt B, mit einer Konzentration von 1000 ppm hergestellt. Es wurden 12 bis 14 Tage alte Baumwollsämlinge verwendet, die in 373 g (12-Unzen) Töpfen (1 Unze = 31,1 g) gezogen wurden. Mit jeder Rezeptur wurden zwei Töpfe durch Besprühen mit einem Zerstäuber behandelt, wobei die Töpfe auf einer Drehscheibe rotierten. In jedem Topf wurden nach der Behandlung 5 ausgewachsene Baumwollkapselwürmer, *Anthonomus grandis* Boheman, gesetzt und darin festgehalten, indem die Töpfe mit einem umgedrehten Styrolschaumbecher abgedeckt wurden. Nach einer Standzeit von 5 Tagen im Gewächshaus wurden die überlebenden Würmer gezählt, um die prozentuale Vernichtung zu ermitteln, die nach der Abbott'schen Formel in bezug auf eine natürliche Sterblichkeit bei den Kontrollpflanzen korrigiert wurde.

F) Beuteltest mit südlichen Maiswurzelraupen

Larven der südlichen Maiswurzelraupe, *Diabrotica undecimpunctata howari* Barber, wurden im dritten Stadium im Alter von etwa einer Woche verwendet.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 66 -

Die Chemikalien wurden in Wasser mit einer Konzentration von 100 ppm zusammengestellt. 5 ml einer Lösung von 100 ppm wurden auf ein doppeltes Papierhandtuch pipettiert, das in einen Kunststoffbeutel von 1,136 l (1 quart) Fassungsvermögen eingelegt wurde. Die Beutel wurden etwa 18 Stunden lang aufbewahrt, bevor sie mit 5 Larven besetzt wurden. Zwei 5 Tage alte Maissämlinge wurden etwa eine Stunde lang in dem chemischen Präparat eingeweicht und dann in den Plastbeutel gelegt. Die Beutel wurden geschlossen und sechs Tage lang einer Temperatur von 27 °C ausgesetzt. Nach sechs Tagen wurden die lebenden Larven ermittelt und die prozentuale Vernichtung, korrigiert nach der Abbott'schen Formel, wurde berechnet.

G) Test des Insektizidrückstands nach einem Tag mit Tabakblütenraupen auf Baumwolle

Die Testrezepturen wurden durch Auflösen von 25 mg zinnorganischer Verbindung nach der Erfindung in einem ml Azeton hergestellt, wobei ein Tropfen Emulphor 719, Warenzeichen eines handelsüblichen oberflächenaktiven Dispersionsmittels (Polyoxyäthyliertes Pflanzenöl) zugesetzt wurde, und in 50 ml Wasser suspendiert, so daß eine Konzentration von 500 ppm (Millionstel Teile) erreicht wurde. Aliquote Teile der Lösung wurden weiter mit destilliertem Wasser auf eine Konzentration von 100 ppm verdünnt. Es wurden Töpfe verwendet, die fünf Wochen alte Baumwollsämlinge enthielten. Mit jeder verdünnten Rezeptur wurden jeweils vier Pflanzen behandelt, wobei die Lösung mit einem Zerstäuber aufgebracht wurde. Am nächsten Tag wurde eine im dritten Stadium befindliche Larve der Tabakblütenraupe, *Heliothis virescens* (Fabricius) auf jede Pflanze gesetzt und durch ein darübergerlegtes Mullnetz

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 67 -

eingeschlossen. Die prozentuale Vernichtung der Raupen wurde nach fünf Tagen im Gewächshaus ermittelt.

Nach Anwendung der Sprühlösungen wurden Pflanzen weitere zwei Wochen lang im Gewächshaus aufbewahrt und es wurden dann Beobachtungen der Phytotoxizität vorgenommen.

H) Abbott'sche Formel

Korrigierte prozentuale Sterblichkeit =

$$\frac{\% \text{ lebende Tiere in der Kontrollprobe} - \% \text{ lebende Tiere in der behandelten Probe}}{\% \text{ lebende Tiere in der Kontrollprobe}} \times 100$$

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Tests sind in der untenstehenden Tabelle II dargestellt, wobei die Verbindungsnummern denjenigen in der obigen Tabelle I entsprechen. Wie aus den in Tabelle II dargestellten Ergebnissen ersichtlich ist, zeigen die zinnorganischen Hydrazidverbindungen nach der Erfindung eine gute bis ausgezeichnete Insektizid-Aktivität für eine Vielzahl verschiedener Insekten.

213 095

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 68 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
1	30	100	100	100
2	0	90	100	100 (2 wks)
3	100	40	100	100
4	100	20	100	100
5	100	0	100	100
6	100	20	100	100
7	100	0	80	100
8	100	50	80	100
9	100	15	75	100
10	100	0	70	100
11	16	40	90	100
12	100	80	95	100
13	100	90	100	100
14	100	60	100	100
15	100	50	90	100
16	100	40	50	100
17	100	100	90	100
18	100	100	90	100
19	100	90	90	100
20	100	100	100	100
21	100	30	40	100
22	7	50	75	100
23	100	0	0	100
24	100	50	40	100
25	91	10	50	100
26	88	80	0	60

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 69 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
27	100	50	90	100
28	100	70	0	100
29	100	50	25	100
30	78	80	100	100
31	100	20	25	100
32	0	30	100	100
33	100	30	100	100
34	100	0	30	100
35	60	0	30	0
36	100	30	100	100
37	75	0	20	0
38	0	0	0	100
39	100	100	100	100
40	100	70	60	100
41	100	90	80	100
42	100	0	50	100
43	0	70	40	100
44	0	60	100	100 (2 wks)
45	0	20	0	0
46	0	30	25	100
48	40	0	25	100
49	0	20	25	100
50	0	0	90	100
51	0	0	80	100
52	0	40	80	40
53	100	50	50	100

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 70 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
54	72	0	25	100
55	33	40	25	100
56	100	20	50	100
57	77	30	50	100
58	0	0	50	100
59	100	80	100	100
60	0	100	100	100
61	0	90	100	100 (2 wks)
62	0	93	100	100
63	0	100	100	100
64	0	0	90	75
65	100	80	100	100
66	42	60	100	100
67	56	50	100	100
68	70	0	75	100
69	0	90	100	100 (2 wks)
70	0	90	90	0
71	50	40	0	100 (2 wks)
72	0	90	80	100
73	0	90	90	100
74	0	100	90	100
75	100	20	40	100
77	15	0	0	100
78	40	0	25	100
79	8	0	25	100
80	0	50	50	60

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 71 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
81	0	50	0	100 (2 wks)
82	0	30	0	100
83	52	50	0	100
84	100	30	25	100
85	30	30	25	100
86	0	50	95	100
87	0	60	25	100
88	100	0	90	100
89	0	90	50	100 (2 wks)
90	100	0	40	100
91	0	0	90	100
92	100	70	60	100
93	0	60	60	100
94	100	10	0	100
95	0	80	80	100
96	0	90	75	50
97	55	40	25	100
98	100	30	0	100
99	80	95	100	40
100	88	100	30	100
101	0	0	0	0
102	82	90	75	100 (2 wks)
103	100	50	25	100 (2 wks)
104	34	30	25	100 (2 wks)
105	100	25	25	100
106.	100	100	60	100

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 72 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
107	0	0	0	0
108	0	60	90	100 (2 wks)
109	100	40	0	100
110	0	30	25	0
111	0	97	100	100 (2 wks)
112	100	40	25	100
113	100	40	25	100
114	100	40	25	100
115	100	90	50	100
116	100	70	90	100
117	100	40	25	100 (2 wks)
118	100	0	85	100
119	92	30	25	100
120	0	20	0	80 (2 wks)
121	8	20	25	100 (2 wks)
122	15	50	50	100 (2 wks)
123	100	60	25	100
124	100	40	30	100
125	58	50	25	100 (2 wks)
126	100	0	25	100
127	0	40	0	2
128	0	0	0	40
129	0	0	0	6
130	0	60	0	0
131	0	0	25	1
132	0	0	0	2

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 73 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
133	0	100	30	100
134	0	100	80	40
135	0	90	20	80
136	0	100	90	100 (2 wks)
137	95	40	80	0
138	50	20	25	0
139	6	40	25	40
140	0	100	90	20
141	0	100	100	0
142	0	90	100	100
143	76	100	95	100 (2 wks)
144	15	90	40	0
145	0	100	50	100
146	100	60	50	40
147	0	100	100	100 (2 wks)
148	0	100	100	100
149	100	80	60	100
150	100	90	95	100
151	100	40	100	100
152	100	0	50	100
153	100	70	25	100
154	100	95	100	100
155	100	83	100	100
156	100	70	20	100
157	0	0	0	40
158	0	25	0	20

213 695

9. 1. 1980.

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 74 -

Tabelle II

Ver- bin- dungs- Nr.	Moskito- larven 1 ppm	Blattläuse 1000 ppm	Würmer 500 ppm	Tabakblüten- raupennähr- mischung 1000 ppm
159	5	20	0	0
160	0	0	0	0
161	100	0	0	0
162	0	0	0	0
163	0	0	0	0

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
1	80	68	0	0
2	70	68	64	0
3	90, 100	100	100	0
4	67	100	100	0
5	56	100	100	0
6	56	0	100	0
7	44	67	100	0
8	71	71	100	0
9	71	100	100	0
10	43	42	100	0
11	57	0	100	0
12	57	71	100	0

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55550 11

- 75 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
13	85	42	100	0
14	85	42	100	0
15	43	0	72	0
16	71	27	100	0
17	80	40	100	0
18	90	80	100	60
19	80	0	100	0
20	80	50	100	3
21	100	0	100	0
22	100	60	100	0
23	100	66	100	0
24	89	0	100	0
25	100	0	100	0
26	100	20	63	0
27	78	20	100	0
28	78	0	100	0
29	67	0	100	6
30	100	58	75	0
31	100	0	100	0
32	100	47	100	0
33	100	16	100	0
34	100	0	100	0
35	100	0	25	0

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 76 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizi- tät gegen Baumwolle nach 2 Wochen 100 ppm
36	100	20	100	0
37	100	0	0	0
38	33	0	0	0
39	100	100	100	40
40	100	100	100	0
41	80	100	100	0
42	43	0	100	0
43	71	37	100	0
44	40	0	-	-
45	28	0	0	0
46	67	20	100	0
47	67	20	100	0
48	78	0	100	0
49	67	20	100	0
50	67	0	100	0
51	78	0	100	0
52	40	0	-	-
53	71	42	50	0
54	43	0	75	0
55	57	0	100	0
56	71	71	50	0
57	43	42	100	0
58	71	42	75	0

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 77 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
59	50	68	100	0
60	50	16	75	6
61	44	60	100	6
62	67	47	100	0
63	85	100	100	0
64	85	100	44	0
65	71	100	100	0
66	57	100	100	0
67	57	71	100	0
68	71	71	100	0
69	100	74	100	0
70	100	0	75	20
71	100	0	25	0
72	100	66	75	0
73	100	0	100	20
74	89	0	50	3
75	100	66	75	0
76	100	0	100	0
77	89	0	25	0
78	89	37	100	0
79	100	47	25	0
80	100	40	0	0
81	100	0	25	0
82	67	60	0	0

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 78 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
83	89	20	25	0
84	90	0	50	0
85	90	0	50	0
86	71	71	100	0
87	85	64	100	0
88	78	0	100	0
89	78	20	100	0
91	71	0	72	0
92	85	42	100	0
93	71	42	50	0
94	89	60	0	0
95	67	100	75	0
96	71	71	0	0
97	90	20	100	0
98	75	0	66	0
99	100	0	50	0
100	50	-	100	0
101	70	53	0	0
102	70	-	50	0
103	71	0	0	0
104	14	0	33	0
105	89	50	100	0
106	80	-	50	0

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 79 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
107	38	-	0	0
108	88	100	100	0
109	88	-	50	0
110	80	6	0	0
111	90	-	100	6
112	100	-	75	0
113	40	79	100	0
114	60	50	75	0
115	40	75	25	0
116	60	50	75	0
117	43	0	75	0
118	44	20	100	0
119	60	16	29	0
120	20	53	-	-
121	80	0	0	0
122	90	-	100	0
123	80	-	100	0
124	70	0	100	0
125	60	0	-	-
126	75	14	-	-
127	30	-	-	-
128	-	0	-	-
129	-	0	-	-
130	22	0	-	-

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 80 -

Tabelle II% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baumwolle nach 2 Wochen 100 ppm
131	0	0	-	-
132	20	-	-	-
133	90	-	29	0
134	80	-	0	0
135	70	-	29	0
136	90	-	29	0
137	60	100	0	0
138	30	0	0	0
139	30	-	-	-
140	80	-	0	20
141	60	0	-	-
142	88	0	75	6
143	70	18	0	0
144	60	0	0	0
145	100	-	0	0
146	40	-	-	-
147	50	79	50	0
148	63	-	0	0
149	90	100	100	0
150	80	100	100	0
151	100	0	-	-
152	100	0	75	10
153	67	0	75	6
154	100	78	100	100

213 695

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 81 -

Tabelle II

% Kontrolle

Ver- bin- dungs- Nr.	Baumwoll- kapsel- wurm 1000 ppm	Südliche Maiswurzel- raupe 100 ppm	Tabakblüten- raupe, Baum- wolle 100 ppm	Phytotoxizität gegen Baum- wolle nach 2 Wochen 100 ppm
155	100	0	25	3 +)
156	33	0	75	3
157	0	20	-	-
158	87	0	-	-
159	20	0	-	-
160	0	0	-	-
161	0	20	-	-
162	0 (a (6000 PPM)	0	-	-
163	-	20	-	-

+) 0 at 100 PPM

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 82 -

Erfindungsanspruch

1. Insektizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß es neben einem Verdünnungsmittel oder einem Trägerstoff eine insektizid wirksame Menge eines N-substituierten Triorganostannylhydrokarbylkarbonsäurehydrazids der Formel $R_3SnACONR^1X$ enthält, in welcher R C_1-C_4 Alkyl, C_3-C_6 Cycloalkyl oder C_6-C_{10} Aryl ist; A ist C_1-C_5 Alkylen oder C_8 Aralkylen; R^1 ist Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, C_7-C_9 Aralkyl, C_2-C_{12} Alkanoyl, C_7-C_{11} Aroyl, oder C_1-C_{12} Alkyl, substituiert mit Hydroxy, Cyano, C_1-C_{14} Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 Alkylsulfonyl, C_6-C_{10} Arylsulfonyl, C_1-C_4 Alkanoyl, C_6-C_{10} Aroyl oder C_5-C_6 2-Hydroxycycloalkyl; und X ist $-NR^2R^3$, $-N=CR^4R^5$, $-NR^6COR^7$ oder $-NR^8CYNR^9R^{10}$, wobei Y bivalenter Sauerstoff oder Schwefel ist; R^2 und R^3 können gleich oder verschieden sein und sind Wasserstoff, vorausgesetzt daß eines von R^2 und R^3 kein Wasserstoff ist, oder sie sind 2-Hydroxycyclohexyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{17} Alkyl, wobei die Substituenten gleich oder verschieden und sie Hydroxy sind, C_6-C_{10} Aryl, C_1-C_4 Alkoxy, C_7-C_{11} Alkoxyaryloxy, Tetrahydropyranyloxy, Phenylsulfonyläthyl, Phenyl substituiert mit Halogen, C_1-C_{18} Alkyl, C_6-C_{10} Aryl, C_1-C_4 Alkoxy oder Phenoxy, oder sie sind $-R^{11}OOCNR^{12}R^{13}$, wobei R^{11} C_3-C_6 Cycloalkylen ist, substituiertes C_2-C_{12} Alkylen, wobei die Substituenten gleich oder verschieden und C_6-C_{10} Aryl, C_1-C_4 Alkoxy, C_7-C_{11} Alkoxyaryloxy oder Tetrahydropyranyloxy sind; R^{12} ist C_1-C_{18} Alkyl, C_3-C_{10} Cycloalkyl, C_6-C_{10} Aryl oder Phenyl, substituiert mit Halogen oder mit C_1-C_8 Alkyl, C_1-C_6 Alkoxy-carbonyl, C_1-C_4 Alkoxy, Trifluormethyl oder

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 83 -

C_1-C_4 Alkylphenylsulfonyl; und R^{13} hat die Bedeutung von R^1 oben; oder R^2 und R^3 sind zusammengebunden und bilden C_4-C_6 Alkylen, C_4-C_6 Oxydialkylen oder Methylenbis-(aminomethylen)-N,N'-bis(2-trimethyläthylcarbonylamino); R^4 und R^5 können dieselben oder verschieden sein, und sind Wasserstoff, vorausgesetzt, daß eines von R^4 und R^5 kein Wasserstoff ist, oder sie sind C_1-C_{11} Alkyl, C_3-C_{10} Cycloalkyl, C_7-C_{12} Bicycloalkenyl, C_7-C_{11} Aralkyl, C_8-C_{10} Arylalkenyl, C_6-C_{10} Aryl, Furyl, Pyridyl, Indolyl, Dihydropyranyl oder Phenyl, substituiert mit C_1-C_8 Alkyl, Hydroxy, Halogen, C_1-C_8 Alkoxy, Methylenedioxy, C_6-C_{10} Aryloxy, Benzyloxy, C_2-C_8 Dialkylamino, C_1-C_8 Alkylamino, C_6-C_{12} Arylamino, Cyano oder Nitro, oder R^4 und R^5 sind zusammengebunden und bilden C_2-C_5 Alkylen; R^6 , R^8 und R^{10} können gleich oder verschieden sein und haben die Bedeutungen von R^1 oben; R^7 ist C_1-C_{17} Alkyl, C_3-C_{10} Cycloalkyl, C_6-C_{10} Aryl, C_8-C_{10} Aralkenyl, Furil, Phenothiazin-10-yl, Trimethylstannyläthyl oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1-C_4 Alkyl, C_6-C_{10} Aryl, C_1-C_4 Alkoxy, Phenylazo, Carboxy, Nitro, Alkalimetallcarboxy oder C_2-C_{12} Alkoxycarbonyl, oder R^7 ist eine Pyridylen-bis-(carbonylamino)gruppe, die zwei $R_3SnACONR^1$ -Gruppen verbinden, wobei R, A und R^1 wie oben definiert sind; R^9 ist C_1-C_{18} Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_3-C_{10} Cycloalkyl, C_6-C_{10} Aryl, C_3-C_8 Alkoxycarbonylalkyl, C_7-C_9 Aralkyl oder Phenyl, substituiert mit Halogen, C_1-C_{12} Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, Nitro, Cyano, Trifluoromethyl oder Alkalimetallsulfo.

2. Insektizides Mittel gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß, R C_1-C_4 Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl ist; A ist C_1-C_5 Alkylen; R^1 , R^6 und R^{10} sind Wasserstoff; R^2 und R^3

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 84 -

können gleich oder verschieden sein und sind Wasserstoff, vorausgesetzt, daß eines von R^2 und R^3 kein Wasserstoff ist, 2-Hydroxycyclohexyl, 4-t-Butylphenylsulfonyläthyl, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8 Alkyl, wobei die Substituenten gleich sind oder verschieden und Phenyl, Methoxy, Methoxyphenoxy oder Tetrahydropyranyloxy, R^{12} ist C_1-C_{18} Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Tolylsulfonyl oder Phenyl, substituiert mit Halogen, Methyl, Trifluoromethyl, Methoxy oder Ethoxycarbonyl, und R^{13} ist Wasserstoff, oder R^2 und R^3 sind zusammengebunden und bilden Oxybis(isopropylen) oder Methylenbis(aminomethylen)-N-N'-bis(2-trimethylstannyläthylcarbonylamino); R^4 und R^5 können gleich oder verschieden sein und sind Wasserstoff, vorausgesetzt, daß eines von R^4 und R^5 nicht Wasserstoff ist, oder sie sind C_1-C_{11} Alkyl, Cyclohexyl, Norbornenyl, Phenyl, Naphthyl, Dihydropyranyl, Furyl, Pyridyl, Indolyl oder Phenyl, substituiert mit Halogen, Hydroxy, C_1-C_8 Alkyl, C_1-C_4 Alkoxy, Phenyl, Methylendioxy, Phenoxy, Benzyloxy, Dimethylamino, Azetamido, Cyano oder Nitro, oder R^4 und R^5 sind zusammengebunden und bilden Pentamethylen; R^7 ist C_1-C_{17} Alkyl, C_3-C_6 Cycloalkyl, Phenyl, Styryl, Furyl, Phenothiazin-10-yl, Trimethylstannyläthyl oder Phenyl, substituiert mit C_1-C_4 Alkyl, Phenyl, Methoxy, Phenylazo, Carboxy, Alkalimetallcarboxy oder Nitro, oder R^7 ist eine Pyridylenbis(carbonylamino)gruppe, die zwei $R_3SnACONR^1$ -Gruppen verbindet, wobei R, A und R^1 wie oben definiert sind; R^8 ist Wasserstoff oder 2-Hydroxycyclohexyl; und R^9 ist C_1-C_{18} Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Butoxycarbonylmethyl, mit Halogen, Methyl, Trifluoromethyl, Methoxy, Nitro oder Natriumsulfo.

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 85 -

3. Insektizides Mittel gemäß Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß R Methyl ist; A ist Äthylen oder Isopropylen; R¹¹ ist Isopropylen; R¹² ist Butyl oder Phenyl; R⁴ ist Wasserstoff oder Benzyl; R⁵ ist Phenyl, Cyanophenyl oder Benzyl; R⁷ ist Cyclopropyl; R⁹ ist Methyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Methoxyphenyl.
4. Insektizides Mittel gemäß Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß es als Wirkstoff eine der folgenden Verbindungen enthält:
- 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2,2-bis[2-methyl-2-(phenylaminocarbonyloxy)äthyl]hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2,2-bis[2-methyl-2-(2-butylaminocarbonyloxy)äthyl]hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2-(cyclopropylcarbonyl)-hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2-[2-(phenylamino)carbonyl]hydrazid,
 - 3'-Methyl-3'-trimethylstannylpropionsäure 2-[2-(phenylamino)carbonyl]hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2-[2-(4-methoxyphenylamino)carbonyl]hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2-[2-(cyclohexylamino)carbonyl]hydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 2-[2-(methylamino)thioxomethyl]hydrazid,
 - 3-Trimethylstannylpropionsäurephenylmethylenhydrazid,
 - 3'-Trimethylstannylpropionsäure 4-cyanophenylmethylenhydrazid,
 - 3-Methyl-3'-trimethylstannylpropionsäurephenylmethylenhydrazid,

213 000

9. 1. 1980

AP C 07 F/213 695

GZ 55 550 11

- 86 -

3'-Trimethylstannylpropionsäure 1,3-diphenyl-2-propylidenhydrazid.

5. Verfahren zur Insektenbekämpfung bei Pflanzen, gekennzeichnet dadurch, daß eine Pflanze mit einer insekten-tötend wirksamen Menge einer Verbindung der Formel $R_3SnACONR^1X$ behandelt wird, wobei R, A, R^1 und X wie in den Punkten 1, 2 oder 3 definiert sind.
6. Verfahren gemäß Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die genannte Pflanze eine Baumwollpflanze ist und die genannten Insekten *Heliothis virescens* und *Heliothis zea* sind.