



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 239 592 A5

4(51) C 07 C 123/00 C 07 C 149/18
 C 07 C 131/00 C 07 C 149/273
 C 07 C 127/15 C 07 C 149/42
 C 07 C 147/02 C 07 D 303/22
 C 07 C 147/14 C 07 D 317/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

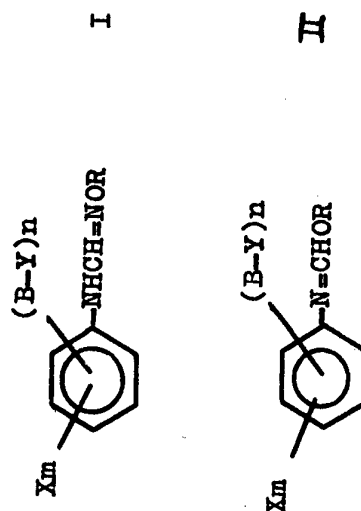
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 277 961 0	(22)	13.07.84	(44)	01.10.86
(31)	127825/1983	(32)	15.07.83	(33)	JP
	187004/1983		07.10.83		
	187005/1983		07.10.83		
	29504/1984		21.02.84		
	29505/1984		21.02.84		
	29506/1984		21.02.84		
	35020/1984		25.02.84		
	69129/1984		09.04.84		

- (71) siehe (73)
 (72) Hayakawa, Koichi; Nishikawa, Hiroaki; Hashimoto, Sho, JP
 (73) Nippon Soda Company, Limited, No. 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP

(54) Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze oder Komplexe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie Salzen oder Komplexen davon, die als Wirkstoff in insektiziden und/oder akariziden Mitteln zur Anwendung kommen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze oder Komplexe, die eine starke fungizide Wirkung, insbesondere gegen chemisch resistente Fungi aufweisen. Erfindungsgemäß wird über ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel I verfügt, worin die Substituenten, die in der Beschreibung enthaltene Bedeutung besitzen. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I werden beispielsweise durch die Umsetzung von Formel II mit RONH_2 hergestellt. Die Bedeutung der Substituenten ist der Beschreibung zu entnehmen. Formeln I und II



Ausscheidung aus 64 212/11

AP C 07 C/265 268 7

65 548/11

Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze oder Komplexe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie Salzen oder Komplexen davon.

Die neuen Verbindungen, deren Salze oder Komplexe können in einem inerten Trägermaterial oder Lösungsmittel als insektizides und/oder akarizides Mittel in der Landwirtschaft verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Kultur von Pflanzen in der Landwirtschaft und beim Ackerbau werden die verschiedensten vorbeugend wirkenden Chemikalien verwendet, um eine Beschädigung der Pflanzen und Ernten durch Pilze, Insekten und/oder Milben zu verhindern, manchmal sind jedoch die vorbeugenden Wirkungen dieser Chemikalien nicht ausreichend, oder die Pflanzen und Ernten werden durch die Phytotoxizität der Chemikalien verdorben, die einen stark giftigen Einfluß auf Menschen, Tiere oder Fische haben, so daß eine große Anzahl der vorbeugend wirkenden Chemikalien nicht die gewünschte Wirkung hat und es außerdem nicht wirtschaftlich ist, diese Chemikalien für Pflanzen anzuwenden.

Es ist daher äußerst notwendig, vorbeugend wirkende chemische Stoffe zu finden, die diese Nachteile nicht aufweisen und

-2-

welche sicher ohne Nebenwirkungen eingesetzt werden können. Unter Berücksichtigung der weiter oben beschriebenen Nachteile wurden zahlreiche Verbindungen untersucht, und als Resultat wurden die Verbindungen der Formel I gefunden, die eine überlegene fungizide Wirkung auf die verschiedensten durch Pilze verursachten Krankheiten bei Pflanzen haben.

Formamidoxim-Derivate, die anstelle des Restes R in der Formel I ein Wasserstoffatom aufweisen, wurden in der US-PS Nr. 4 237 168 offenbart, jedoch wurde in der Beschreibung nicht auf die fungizide Aktivität dieser Verbindungen hingewiesen, und es wurde einzig die insektizide Aktivität der Verbindungen genannt.

Seit etwa 1970 wurden weltweit bekannt, vorbeugend wirkende Fungizide zur Verwendung im Acker- und Gartenbau entwickelt, nämlich die sogenannten fungizid wirksamen Benzimidazolthiophanate, welche Benomyl [Methyl-1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamate], Fuberidazol [2-(2-Furyl)-benzimidazol], thiabendazol [2-(4-Thiazolyl)benzimidazol], Carbendazim [Methyl-benzimidazol-2-yl-carbamate], Thiophanate-methyl [1,2-Bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol] und Thiophanate [1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzol] und ähnliche umfassen. Diese Verbindungen weisen eine überlegene Wirksamkeit bei der Vernichtung der verschiedensten Krankheitskeime auf, so können z. B. Parasiten bei landwirtschaftlichen Pflanzen und Ernten sowie im Gartenbau vernichtet werden, wodurch die Ernten erhöht werden; die genannten Verbindungen werden nachfolgend als "benzimidazolthiophanate" bezeichnet.

Falls man Pflanzen und Ernten mit den weiter oben genannten fungizid wirksamen Verbindungen kontinuierlich während

längerer Zeit auf dem gleichen Feld besprüht, so werden die auf diese Weise behandelten Pilze gegen die Benzimidazolthiophanate resistent (derartige resistente Fungi werden nachfolgend als "chemisch resistente Fungi" bezeichnet; die Resistenz wird zunehmen, und die vorbeugende Wirkung sowie die fungizide Wirksamkeit wird abnehmen, so daß man die fungizid aktiven Verbindungen praktisch nicht mehr verwenden kann.

In solchem Fall wird der Bauer bzw. der Verwender derartiger Fungizide gezwungen werden, andere wirksame Fungizide zu verwenden, um chemisch resistente Pilze, falls vorhanden, zu vernichten.

Es ist leider bedauerlich, daß man bisher keine überlegenen fungizid wirksamen Verbindungen, die mit den Benzimidazolthiophanaten vergleichbar sind, auf dem Markt erhalten konnte, um entsprechende vorbeugende Maßnahmen zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten durchzuführen.

Unter Berücksichtigung der weiter oben beschriebenen Nachteile wurde eine große Anzahl neuer Verbindungen synthetisiert, und man bewertete ihre fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi, da anzunehmen ist, daß hohe selektive fungizide Aktivitäten gegenüber chemisch resistenten Fungi eine hohe vorbeugende Wirkung bei Pflanzen erwarten läßt, und zwar dann, wenn chemisch resistente Fungi vorherrschend sind.

Ziel der Erfindung

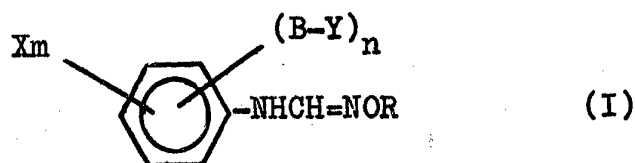
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung neuer Formamidoxim-Derivate sowie deren Salze und Komplexe, die eine starke fungizide Wirkung, ins-

besondere gegen chemisch resistente Fungi aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen aufzufinden, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen und als Wirkstoff in fungiziden Mitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel



zur Verfügung gestellt, worin X gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy-carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy-carbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl, Alkylcarbamoyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Ring sowie gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die durch Cyano, Hydroxy, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy-carbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl

-5-

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Amino, Hydroxyimino, Alkoxyimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxycarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; und -B- ist -O-, -S-, -SO-, SO_2 - oder

$\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, wobei R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet; und Y die gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, die durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido und/oder einem Sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Ring substituiert sein können; und ein Teil von $\{B-Y\}_n$ einen bi-substituierten modifizierten Rest $\{B-Y\}$ bedeutet, welcher Alkylendioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_\ell-\text{O}(\text{CH}_2)_l-$ oder $-\text{O}-(\text{CH}_2)_\ell-\text{O}-\text{CO}-$ bedeutet, wobei ℓ und l , eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind; und m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 sind, mit der Maßgabe, daß $0 \leq m + n \leq 5$ und der weiter oben angegebene Substituent "eins" nehmen, außer dem bi-substituierten modifizierten -B-Y-Typ-R_est $\{B-Y\}$, welcher "zwei" nimmt, und

R einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann. Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze der Verbindungen der Formel I mit einer organischen oder anorganischen Säure sowie auch die Komplexe mit einem Metallsalz.

-6-

Die Verbindungen der Formel I, welche mindestens einen -B-Y-Rest enthalten (solche Verbindungen werden nachfolgend hier als "B-Y-Verbindungen" bezeichnet), besitzen eine selektive vorbeugende Wirkung gegenüber Pflanzenkrankheiten, welche durch chemisch resistente Pilze verursacht wurden. In anderen Worten kann gesagt werden, daß man Verbindungen entdeckt hat, die gegenüber chemisch resistenten Fungi eine selektive fungizide Aktivität aufweisen.

Im Gegensatz zu der hohen fungiziden Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi zeigt die B-Y-Verbindung kaum eine vorbeugende Wirkung gegenüber nachteiligen Krankheiten, die durch Pilze, die gegenüber den Benzimidazol-thiophanaten sensitiv sind, verursacht werden (solche Pilze werden nachfolgend als "chemisch sensitive Fungi" bezeichnet), wie in den nachfolgenden Tests gezeigt wird. Es sollte daher festgestellt werden, daß die B-Y-Verbindung eine hohe sensitive Selektivität in bezug auf die fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Fungi besitzt.

In bezug auf die Intensität der selektiven fungiziden Aktivität auf chemisch resistente Fungi der B-Y-Verbindung, so weist diejenige Verbindung, welche einen -B-Y-Rest in 3- und/oder 4-Stellung der Phenylgruppe aufweist, eine sehr hohe selektive fungizide Aktivität auf, diejenige Verbindung jedoch, die einen B-Y-Rest nur in 2-Stellung besitzt, scheint eine eher schwache Aktivität aufzuweisen. Für den Fall, daß -B- Sauerstoff bedeutet, würde die selektive Aktivität im Vergleich mit der entsprechenden B-Y-Verbindung, die einen Rest -B- besitzt, der von Sauerstoff verschieden ist, zunehmen.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen bei der praktischen Anwendung, wo chemisch resistente Fungi und chemisch sensi-

-7-

tive Fungi gemischt auf Pflanzen verbreitet sind, wurden zahlreiche Kombinationen von B-Y-Verbindungen mit Benzimidazol-thiophanaten (anschließend als "gemischte Chemikalien" bezeichnet) untersucht, um die vorbeugende Wirkung gegenüber verschiedenen Krankheiten von Pflanzen, im Vergleich zu einer einzelnen Verbindung dieser Kombination, untersucht, und die unerwartete, überlegene Wirksamkeit einer solchen Kombination für die Verhinderung von Pflanzenkrankheiten, verursacht durch entweder chemisch resistente Fungi oder chemisch sensitive Fungi oder eine Mischung davon (nachfolgend als "gemischte Fungi" bezeichnet), wurde entdeckt und bestätigt.

Daher kann jetzt festgestellt werden, daß fast unheilbare Pflanzenkrankheiten, die durch eine Infektion mit gemischten Fungi verursacht wurden, jetzt durch Anwendung gemischter Fungizide, die eine solche Kombination von zwei spezifischen Arten aktive Bestandteile enthalten, die weiter oben gezeigt wurde, nämlich die "gemischten Chemikalien" vollständig heilbar sind.

Außerdem war es äußerst überraschend, daß gemischte Chemikalien eine unerwartet überlegene Wirksamkeit für die Vernichtung chemisch resistenter sowohl als auch chemisch sensitiver Fungi aufweisen. So zum Beispiel haben gemischte Chemikalien eine 5 bis 10mal höhere Aktivität gegenüber jeder der beiden Arten von Pilzen, bezogen auf die Aktivität von B-Y-Verbindungen gegenüber chemisch resistenten Fungi und die Aktivität von Benzimidazol-thiophanat gegenüber chemisch sensitiven Fungi.

Die gemischten Chemikalien der vorliegenden Erfindung zeigen ihre überlegene fungizide Aktivität unter den ver-

schiedensten Bedingungen bei der praktischen Anwendung im Acker- und Gartenbau.

Zum Beispiel können *Cercospora beticola* bei Rüben, *Cercospora arachidicola* und Blattflecken, *Cercospora personata* bei Erdnüssen, *Sphaerotheca fuliginea*, *Mycosphaerella melonis*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Botrytis cinerea* und *Cladosporium cucumerinum* bei Gurken, *Botrytis cinerea* und *Cladosporium fulvum* bei Tomaten, *Botrytis cinerea*, *Corynespora melongenae* und *Erysiphe cichoracearum* bei Auberginen, *Botrytis cinerea* und *Sphaerotheca humuli* bei Erdbeeren, *Botrytis alli* und *Botrytis cinerea* bei Zwiebeln, *Erysiphe cichoracearum* beim Tabak, *Sclerotinia sclerotiorum* und *Botrytis cinerea* bei kleinen Bohnen, *Podosphaera leucotricha*, *Venturia inaequalis* und *Sclerotinia mali* bei Äpfeln, *Phyllactinia kakicola*, *Gloeosporium kaki* und *Cercospora kaki* bei Kaki-Pflaumen, *Sclerotinia cinerea* bei Pfirsichen und Kirschen, *Botrytis cinerea*, *Uncinula necator* oder *Glomerella cingulata* bei Trauben, *Venturia nashicola* bei Birnen, *Pestalotia theae* und *Colletotrichum theae-sinensis* bei Teepflanzen, *Elsinoe fawcetti*, *Penicillium italicum* und *Penicillium digitatum* bei Orangen, *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, *Pseudocercospora herpo-trichoides* und *Fusarium nivale* bei Gerste, *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* bei Weizen und Ähnliches vernichtet werden.

Außerdem, wie weiter oben erwähnt, machte sich der Anwender (der Bauer oder Gärtner) mit den verschiedensten Schwierigkeiten, die bei der Verhinderung des Auftretens chemisch resistenter Fungi eintreten, bekannt und er war nicht imstande den Krankheiten, verursacht durch chemisch resistente Fungi oder durch eine Mischung aus chemisch resistenten Fungi und chemisch sensitiven Fungi, nämlich den gemischten Fungi, stattgefundenen Verletzungen von Pflanzen und Ernten vorzubeugen.

-9-

Seit etwa 1980 waren im Handel Fungizide erhältlich, die cyclische Imid-Verbindungen enthielten, wie z. B. N-(3',5'-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboxyimid, 3-(3',5'-Dichlorphenyl)-2-isopropylcarbamoyleimidazolidin-2,4-dion oder 3-(3',5'-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyloxazolidin-2,4-dion.

Die cyclischen Imid-Derivate weisen eine hohe fungizide Aktivität gegenüber chemisch resistenten Pilzen als auch gegenüber chemisch sensitiven Pilzen auf. Insbesondere besitzen sie eine überlegene fungizide Aktivität gegenüber *Botrytis cinerea* bei Trauben oder Gemüse und *Sclerotinia cinerea* bei Pfirsichen oder Kirschen.

Was die Verletzungen durch Krankheit betrifft, so konnte der Anwender gewisse Erfolge bei der Vorbeugung chemisch resistenter Fungi durch Verwendung von Fungiziden, welche cyclische Imid-Verbindungen enthielten, erzielen. Es traten jedoch auch Pilze auf, die gegenüber den cyclischen Imid-Verbindungen resistent waren, und daher wurde die Wirkung solcher Fungizide in bezug auf Pilzverletzungen bei Pflanzen verschlechtert.

Unter Berücksichtigung des weiter oben angeführten Sachverhaltes wurden vier Arten kombinierter Fungi *Botrytis cinerea* für den Test übernommen, um die fungizide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber kombinierten Fungi zu bestätigen. Es handelt sich um die folgenden vier Kombinationen von Pilzen: Pilze, die gegenüber Benzimidazolthiophanaten sensitiv und gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen ebenfalls sensitiv sind (nachfolgend als "BT/S & CI/S" bezeichnet), Pilze, die gegenüber Benzimidazolthiophanaten sensitiv und gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen resistent sind (hier als "BT/S & CI/R" bezeichnet), Pilze,

die gegenüber Benzimidazol-thiophanaten resistent sind und sich gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen sensitiv verhalten (nachfolgend als "BT/R & CI/S" bezeichnet) und Pilze, die sowohl gegenüber Benzimidazol-thiophanaten als auch gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen resistent sind (nachfolgend als "BT/R & CI/R" bezeichnet) (hier kollektiv als "kombinierte Fungi" bezeichnet).

Als Resultat wurde gefunden, daß die Verbindungen der vorliegenden Erfindung eine extrem hohe selektive fungizide Aktivität gegenüber Pilzen, die BT/R-Eigenschaften besitzen und eine extrem hohe fungizide Aktivität gegenüber kombinierten Pilzen, die BT/R-Eigenschaften aufweisen, besitzen, unabhängig davon, ob sich die Pilze gegenüber cyclischen Imid-Verbindungen und anderen fungizid wirksamen Verbindungen resistent oder sensitiv verhalten.

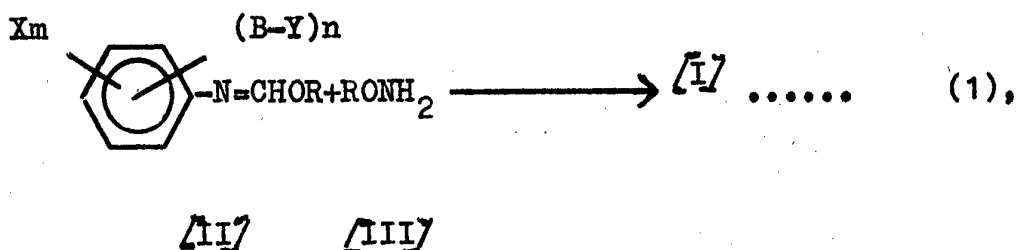
Im Gegensatz zu den weiter oben angeführten Tatsachen weisen die B-Y-Verbindungen ebenfalls in bezug auf Pflanzenkrankheiten, wie z. B. bei dem Reis-Brand, bei flaumigem Mehltau von Gurken und ähnlichen Krankheiten, eine vorbeugende Wirkung auf, unabhängig davon, ob die Pilze, welche die Krankheiten verursachen, gegenüber Benzimidazol-thiophanaten resistent oder sensitiv sind.

Des weiteren besitzen die Verbindungen der Formel I eine insektizide und/oder akarizide Aktivität, um Insekten, wie z. B. Armeewürmer, Aphids species oder Grüner Reis-Laubhüfer etc. sowie auch Milben, wie z. B. die doppelt gefleckte Spinnmilbe usw., zu vernichten.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I, wobei diese

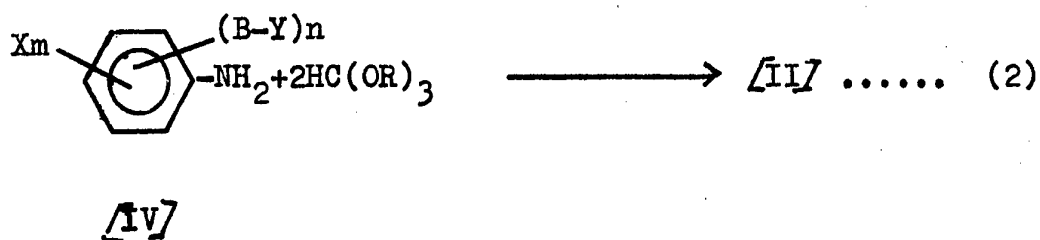
Verfahren durch die nachfolgenden Zeichnungen schematisch dargestellt sind.

A)



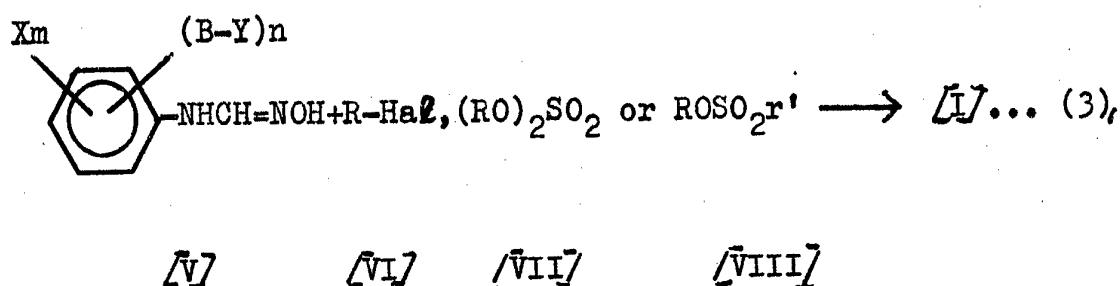
worin R Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Formimide der Formel II werden mit Hydroxyaminen der Formel III in einem inerten organischen Lösungsmittel umgesetzt. Als inerte organische Lösungsmittel kann man ein polares Lösungsmittel verwenden, wie z. B. einen niederen Alkohol, Ether, Ester, halogenierte Kohlenwasserstoffe usw. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur in einem Bereich von Zimmertemperatur bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt und man arbeitet etwa 0,1 bis etwa 1,0 Stunden lang. Die Formimide der Formel II können nach der folgenden Reaktionsgleichung (2) hergestellt werden, in welcher ein Anilin, welches dem Formimidat entspricht, mit einem ortho-C₁-C₄-Alkylformiat umgesetzt wird.



(Nachfolgend als "Verfahren zur Herstellung von Zwischenverbindungen" bezeichnet)

B)



worin Hal Halogen bedeutet und r' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, das durch Methyl substituiert sein kann.

Die Ausgangsverbindungen der Formel V können in Übereinstimmung mit mutatis mutandis nach dem Herstellungsverfahren erhalten werden, worin R Wasserstoff für den Fall der Verbindungen der Formel V.

Die Verbindung der Formel V wird mit einer Halogenverbindung einer Sulfatverbindung oder einer Sulfatverbindung der Formel VI, VII, VIII umgesetzt.

Im allgemeinen wird die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Bindemittels für Säuren bei einer Temperatur ausgeführt, die in einem Bereich von 0 °C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels liegt und man arbeitet etwa 0,5 bis 3 Stunden lang.

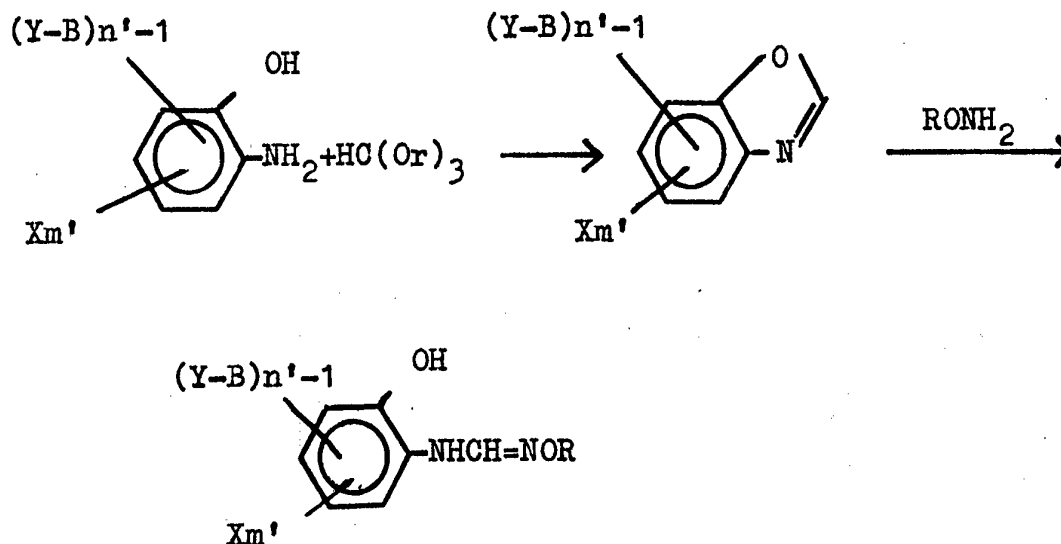
Als inerte organische Lösungsmittel kann man polare organi-

-13-

sche Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Chloroform, Toluol usw. verwenden.

Als Bindemittel für die Säure kann man z. B. eine organische oder anorganische Base verwenden, wie z. B. Natriumhydrid, Triethylamin, Pyridin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder ähnliche.

Des weiteren kann man bei dem Verfahren zur Herstellung der Zwischenverbindungen und in den nachfolgenden Herstellungsverfahren, falls das Ausgangsmaterial der Formel IV den Substituenten OH in 2- oder 6-Stellung des Phenylrings aufweist, die Reaktionen in diesem Verfahren teilweise gemäß den folgenden Gleichungen ausführen:



Für die Herstellung der organischen oder anorganischen Säureadditionsweise der erfindungsgemäßen Verbindungen oder der Metallsalzkomplexe der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann man die entsprechende Verbindung mit einer organischen oder anorganischen Säure oder einem Metallsalz in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Ether, Aceton, Acetonitril, Benzol usw., umsetzen, wobei man bei Zimmertemperatur arbeitet und das Salz oder den Komplex als Niederschlag erhält.

Als anorganische Säure kann man Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder ähnliche verwenden und als organische Säuren können Essigsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, 1,5-Naphthalin-disulfonsäure, Picrinsäure, Phenylphosphonsäure oder ähnliche Säuren eingesetzt werden.

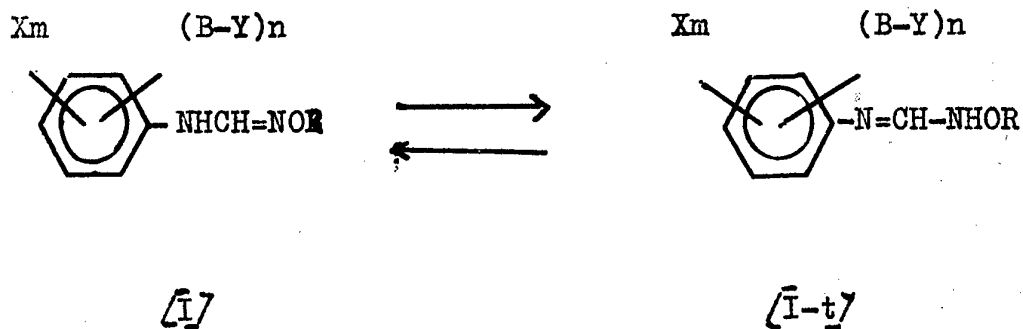
Für den Fall der Bildung eines Metallsalzkomplexes kann das Kation, Aluminium, Silizium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Quecksilber, Blei oder ein ähnliches Metall sein und als Gegenanion verwendet man vorzugsweise das Anion von Chlor, Brom, Jod, Sulfonsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kohlenstoffsäure, Oxalsäure, Zitronensäure oder einer ähnlichen Säure.

Die chemische Struktur der Verbindungen wird durch die Resultate der IR-Spektralanalyse, der NMR-Analyse und/oder der Massen-Analyse sowie anderen Analysen, falls notwendig, bestimmt.

Das Mol-Verhältnis der Säure oder des Metallsalzes zu der

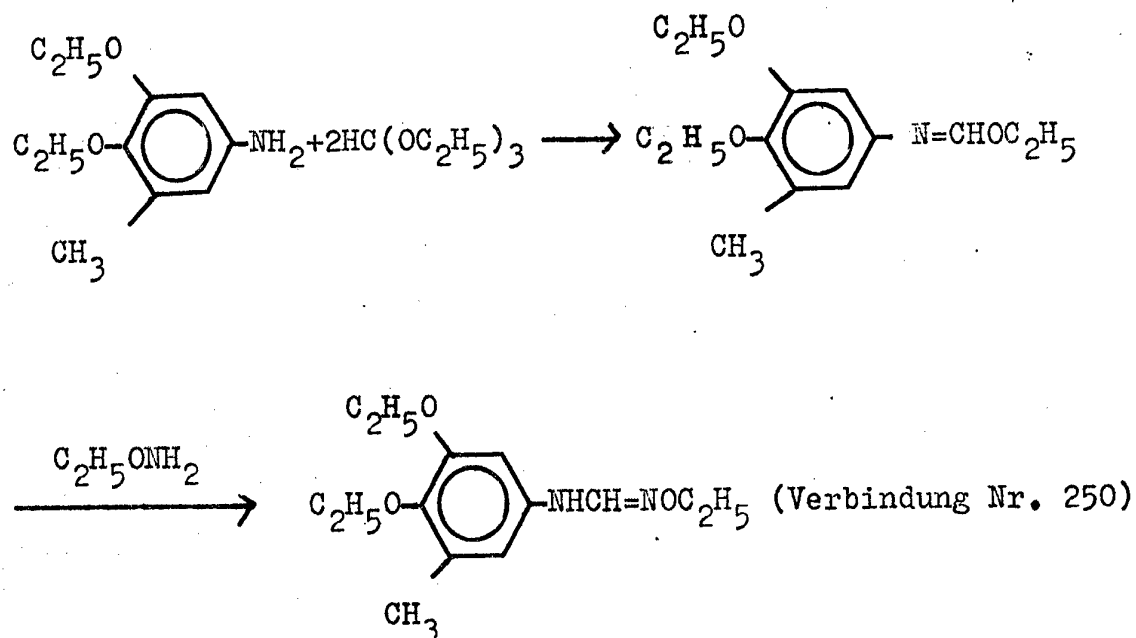
erfindungsgemäßen Verbindung in dem Salz oder in dem Komplex wird durch Elementaranalyse oder durch eine andere Methode bestimmt, bei welcher man das Salz oder den Komplex in Wasser auflöst, die dissoziierte freie Verbindung der Formel I abfiltriert und das zurückgebliebene Filtrat einer Chelat-Titration, einer Neutralisations-Titration oder einer Oxydations-Reduktions-Titration unterwirft, um das genannte Mol-Verhältnis der Säure oder des Metallsalzes zu bestimmen.

Die Verbindungen der Formel I weisen die folgenden tautomeren Formen auf, wie es durch die Formel I und I-t gezeigt ist, und jede Verbindung entspricht ihrer tautomeren Struktur und sollte aus dem "E-Isomer" und "Z-Isomer" bestehen; die vorliegende Erfindung umfaßt also auch alle isomeren Formen sowie Mischungen davon.



Ausführungsbeispiel

In den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

2,6 g 3,4-Diethoxy-5-methylanilin, 3,9 g Ortho-Ethylformiat und 30 ml Ethylacetat werden unter Rühren gemischt, und man erhitzt dann die erhaltene Lösung auf eine Temperatur von 70 bis 80 °C. Das durch die Umsetzung freigewordene Ethanol wird als azeotrope Mischung mit Ethylacetat bei atmosphärischem Druck abdestilliert.

Am Ende der Destillation erhöhte man die Reaktionstemperatur auf 100 °C und anschließend wurde die Destillation bei der gleichen Temperatur unter Hitzen und unter Rühren etwa 1 Stunde lang fortgesetzt.

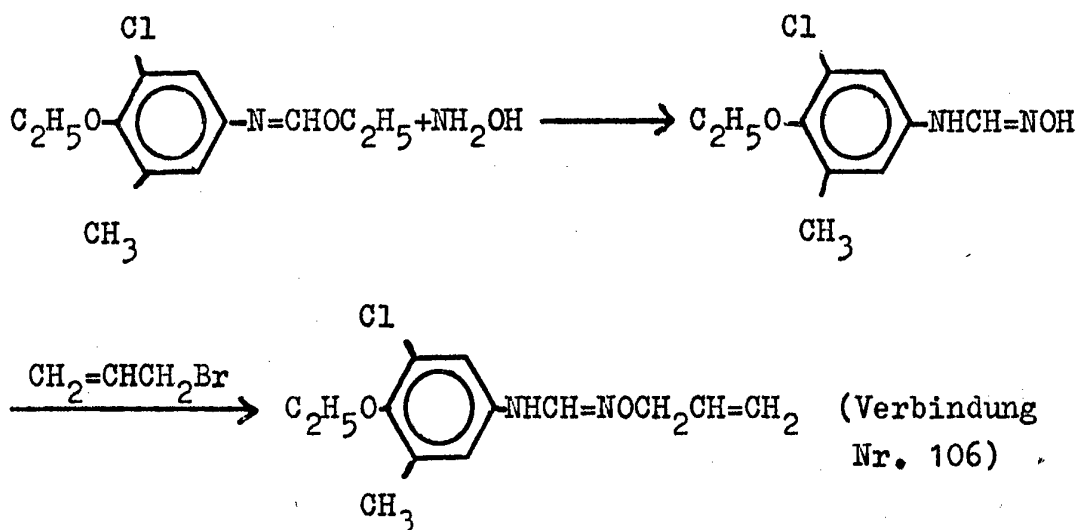
-17-

Anschließend wurde die überschüssige Menge an Ortho-Ethylformiat unter reduziertem Druck bei 15 bis 20 mm/Hg und einer Badtemperatur von 50 bis 60 °C abdestilliert und man erhielt 3,2 g der rohen Zwischenverbindung Ethyl-N-(3,4-diethoxy-5-methylphenyl)-formimidat als Rückstand.

Diese rohe Zwischenverbindung wurde in 20 ml Chloroform aufgelöst und man gab dann 1,95 g einer wäßrigen Lösung, welche 45 % Ethoxyamin enthielt, zu der Lösung bei Zimmertemperatur unter Rühren hinzu. Nachdem man 1 Stunde lang gerührt hatte, wurde die erhaltene Lösung mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Chloroform von dem Filtrat der getrockneten Lösung abfiltriert.

Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle wurden durch Umkristallisation aus einem gemischten Lösungsmittel, das aus n-Hexan und Ethylacetat (9 : 1 v/v) bestand, gereinigt und man erhielt 2,8 g der gewünschten Verbindung, nämlich N-(3,4-Diethoxy-5-methylphenyl)-N'-ethoxy-formamidin, das einen Schmelzpunkt von 89 bis 91 °C aufwies.

Beispiel 2



-18-

1,1 g Hydroxyamin-Hydrochlorid wurden in 10 ml erwärmtem Methanol aufgelöst. Man stellte eine Natriummethylatlösung her, indem man 0,36 g metallisches Natrium in 10 ml Methanol bei Zimmertemperatur auflöste. Diese Lösung gab man tropfenweise zu der ersten Lösung, um diese zu neutralisieren.

Die erhaltene Lösung wurde auf eine Temperatur von etwa 5 °C abgekühlt und das Natriumchlorid wurde abfiltriert.

Man vermischte das Filtrat mit 3,1 g der rohen Zwischenverbindung, nämlich mit Ethyl-N- (3-chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-formimidat, die aus 2,4 g 3-Chlor-4-ethoxy-5-methylanilin hergestellt wurde, und zwar nach einem ähnlichen Verfahren, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, und die erhaltene Mischung wurde bei Zimmertemperatur etwa 2 Stunden lang gerührt.

Dann wurde das Methanol abdestilliert und man erhielt 2,9 g der rohen Zwischenverbindung, nämlich N-(3-Chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-N'-hydroxy-formamidin.

Diese Zwischenverbindung wurde in 20 ml N,N-Dimethylformamid aufgelöst und man gab 1,6 g Triethylamin zu dieser Lösung.

Dann wurde die erhaltene Lösung bei Zimmertemperatur gerührt und man gab 1,9 g Allylbromid hinzu und es wurde anschließend noch 3 Stunden lang kontinuierlich gerührt.

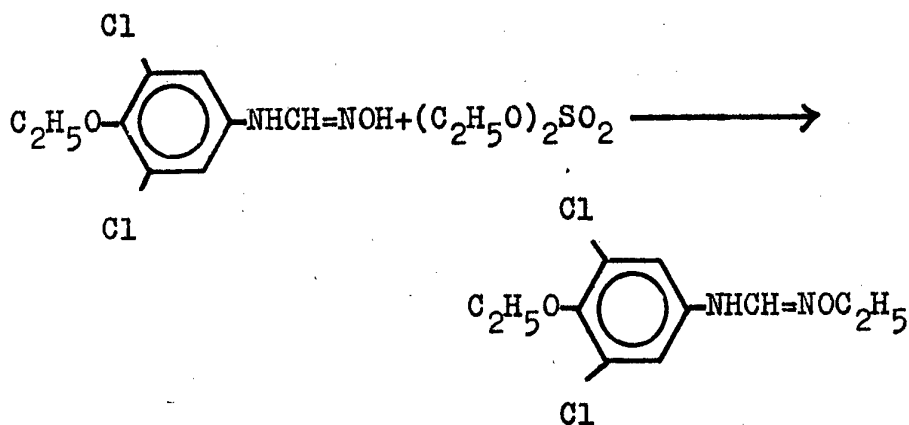
Man gab die Reaktionslösung in 100 ml Eiswasser und es wurde mit Ethylacetat extrahiert.

Die extrahierte Lösung wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend destillierte man Ethylacetat ab. Der erhaltene Rest wurde durch Silicagel-

-19-

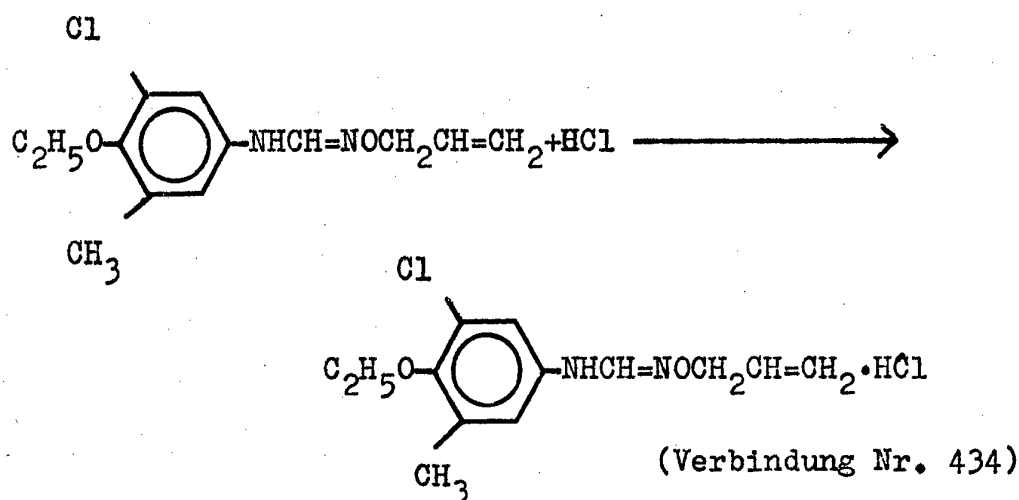
Kolonnen-Chromatographie gereinigt und man erhielt 2,0 g der gewünschten Verbindung, nämlich N-(3-Chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-N'-allyloxy-formamidin. Diese Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 81 bis 83 °C.

Beispiel 3



(Verbindung Nr. 7)

Zu einer Mischung aus 2,0 g Kaliumcarbonat und 3,5 g N-(3,5-Dichlor-4-ethoxyphenyl)-N'-hydroxy-formamidin in 25 ml N,N-Dimethylformamid gab man 2,4 g Diethylsulfat. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur eine Stunde lang gerührt und anschließend 2 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 90 °C. Dann gab man die Mischung in Eiswasser und extrahierte mit Ethylacetat. Der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und man dampfte unter reduziertem Druck ein. Der Rückstand wurde durch Silikagel-Kolonnen-Chromatographie gereinigt und man erhielt 2,4 g N-(3,5-Dichlor-4-ethoxyphenyl)-N'-ethoxy-formamidin. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 119,5 bis 120,5 °C.

Beispiel 4

1,0 g N-(3-Chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-N'-allyloxy-formamidin wurde in 15 ml Chloroform gelöst und zu dieser Lösung gab man eine überschüssige Menge Chlorwasserstoffsäure in Gasform bei Zimmertemperatur und Rühren. Es schieden sich sofort Kristalle aus.

Diese Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und dann trocknete man sie im Vakuum, wobei man 1,0 g der gewünschten Verbindung erhielt, nämlich N-(3-Chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-N'-allyloxy-formamidin . Hydrochlorid. Die Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 122 bis 123,5 °C unter Zersetzung.

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechneter Wert	51,16 %	5,94 %	9,18 %
gefundener Wert	51,04 %	6,01 %	9,31 %

Analyse für das Molverhältnis der Chlorwasserstoffsäure:

Etwa 0,2 g N-(3-Chlor-4-ethoxy-5-methylphenyl)-N'-allyloxy-formamidin-Hydrochlorid wurden genau balanciert und in 30 ml destilliertes Wasser gegeben.

Das destillierte Wasser wurde bei einer Temperatur von 50 °C 30 Minuten lang gerührt und das Chlorwasserstoffsalz dissoziierte. Man trennte das dissoziierte freie Material und es wurde durch Filtration gesammelt und anschließend mit 70 ml destilliertem Wasser gewaschen. Man sammelte das Filtrat in einer Meßflasche von 100 ml Inhalt und man gab zusätzlich destilliertes Wasser hinzu, damit ein Gesamtvolumen von 100 ml erreicht wurde. Durch Schütteln erhielt man eine klare Lösung.

Die Wasserlösung wurde in einer Pipette von 25 ml Inhalt gesammelt und man neutralisierte, indem man mit einer wäßrigen Lösung, welche 0,01 normales Natriumhydroxid enthielt, titrierte. Dabei konnte man die Menge der Chlorwasserstoffsäure analysieren.

Dieses freie Material, welches man durch Filtration erhielt, wurde getrocknet und anschließend identifizierte man es mit Hilfe eines IR-Spektrums.

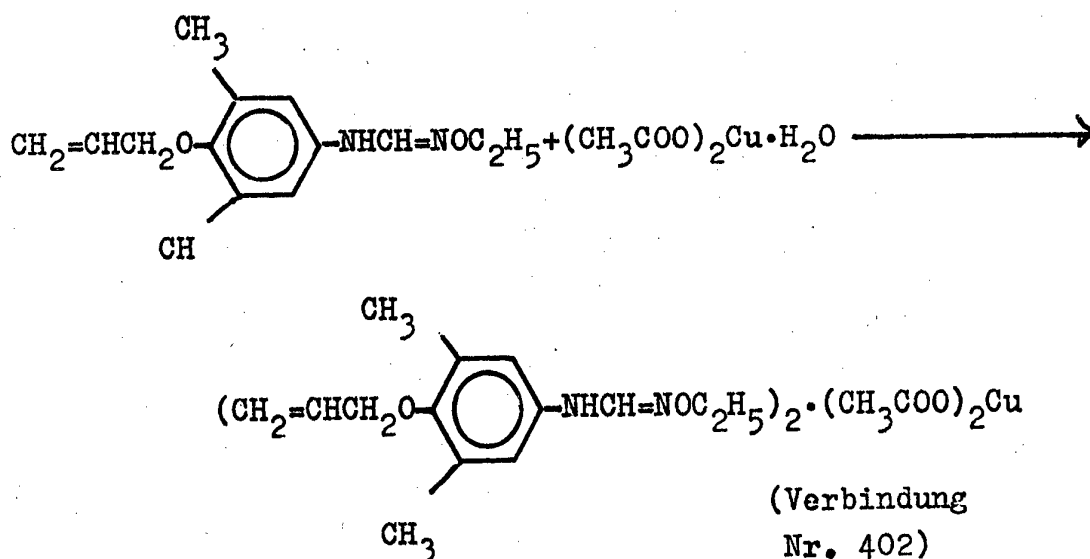
Menge der gesammelten Probe = Xg

Chlorwasserstoffmenge in der gesammelten Probe, gemessen durch Neutralisationstiteration = Y Mol

$$\text{Molverhältnis von HCl (j)} = \frac{X - Y \times 36,5}{258,5} : Y$$

-22-

X	Y	n
0,20984 g	0,0006702 Mol	1,03
0,21272 g	0,0006569 Mol	1,07

Beispiel 5

1,7 g N-(4-Allyloxy-3,5-dimethylphenyl)-N'-ethoxyformamidin löste man in 20 ml Aceton und zu dieser Lösung gab man 1,4 g hydratisiertes Kupfer(II)-acetat bei Zimmertemperatur unter Rühren, Sofort, nachdem eine klare Lösung erhalten wurde, rührte man kontinuierlich bei Zimmertemperatur und Kristalle wurden etwa innerhalb der ersten 10 Minuten ausgefällt.

Diese Kristalle wurden filtriert und dann im Vakuum getrocknet, wobei man 2,1 g der gewünschten Verbindung erhielt, nämlich N-(4-Allyloxy-3,5-dimethylphenyl)-N'-ethoxyformamidin-Kupfer(II)-acetat. Die Verbindung lag in Form hellgrüner Kristalle vor und hatte einen Schmelzpunkt von 159 bis 160 °C.

Elementaranalyse:

	C	H	N
berechneter Wert	56,67 %	6,84 %	8,24 %
gefundenener Wert	56,14 %	6,72 %	8,09 %

Analyse für das Molverhältnis von Kupfer(II)-acetat:

Etwa 0,16 g N -(4-Allyloxy-3,5-dimethylphenyl)-N'-ethoxy-formamidin.Kupfer(II)-acetat wurden genau balanchiert und in 30 ml destilliertes Wasser gegeben. Man rührte die erhaltene wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 50 °C etwa 30 Minuten lang, wobei das Salz dissoziierte.

Das dissoziierte freie Material wurde von der Lösung abgetrennt, es wurde durch Filtration gesammelt und genügend mit 70 ml destilliertem Wasser gewaschen. Man sammelte das Filtrat in einer Meßflasche von 100 ml Inhalt und man gab zusätzlich destilliertes Wasser hinzu, so daß das Gesamtvolumen 100 ml betrug. Durch Schütteln erhielt man eine klare Lösung.

Die wäßrige Lösung wurde in einer Pipette von 25 ml Inhalt gesammelt und man führte unter Verwendung einer 0,01 N EDTA Standard-Lösung nach bekanntem Verfahren eine chelatometrische Titration durch, wobei man die Menge des Kupfers analysierte.

Das freie Material, das durch Filtration erhalten wurde, wurde getrocknet und es wurde mittels eines IR-Spektrums identifiziert.

Menge der gesammelten Probe = Xg

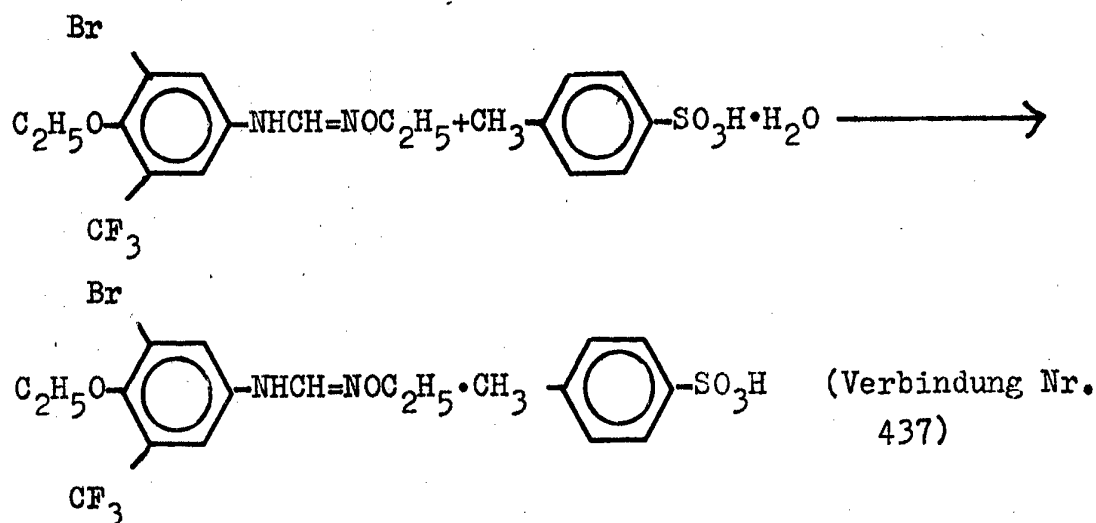
-24-

Kupfermenge in der Probe, gemessen durch Chelat-titration
= Y Mol

Molverhältnis des Kupfer(II)-acetats (j) = $\frac{X-Y \times 181,5}{248} : Y$

X	Y	n
0,16037 g	0,0002311 Mol	2,07
0,16059 g	0,0002260 Mol	2,13

Beispiel 6



Man löste 1,6 g N-(3-Brom-4-ethoxy-5-trifluormethyl-phenyl)-N'-ethoxy-formamidin in 30 ml Ethylether und man gab zu dieser Lösung bei Zimmertemperatur unter Rühren 0,86 g hydratisierte p-Toluolsulfonsäure. Man erhielt sofort eine klare Lösung und man rührte kontinuierlich bei Zimmertemperatur. Nach etwa 3 Minuten schieden sich Kristalle aus.

-25-

Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und man trocknete sie im Vakuum, wobei man 2,3 g der gewünschten Verbindung erhielt, nämlich N-(3-Brom-4-ethoxy-5-trifluormethylphenyl)-N'-ethoxy-formamidin.p-Toluolsulfonat. Die Verbindung lag in Form von weißen Kristallen vor und hatte einen Schmelzpunkt von 146 bis 147,5 °C.

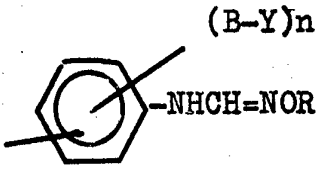
Elementaranalyse:

	C	H	N
berechneter Wert	56,67 %	6,84 %	8,24 %
gefundener Wert	56,14 %	6,72 %	8,09 %

Nach den weiter oben beschriebenen Verfahren kann jede erfindungsgemäße Verbindung, die unter die allgemeine Formel I fällt, hergestellt werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Ver-
bin-
dung
Nr.



(B-Y)n

physikalische
Eigenschaften
() Fp. °C

	← B-Y)n	Xm	R	
1	4-OC ₂ H ₅	-	C ₂ H ₅	n _D ²⁷ 1.5550
2	4-OCH ₂ C≡CH	-	"	(61~63)
3	4-OCF ₃	-	"	n _D ^{27.5} 1,4920
4	4-OCH ₂ CH ₂ F	-	"	n _D ^{20.5} 1,5562
5	4-OCH ₃	3,5-Cl ₂	"	(119~120)
6	4-OC ₂ H ₅	"	CH ₃	(103~105)
7	"	"	C ₂ H ₅	(119,5 ~ 120,5)
8	"	"	C ₃ H ₇ ⁿ	(92~93)
9	"	"	C ₃ H ₇ ⁱ	(100~102)
10	"	"	C ₄ H ₉ ⁿ	(52~54)
11	"	"	C ₄ H ₉ ⁱ	(91~93)
12	"	"	C ₅ H ₁₁ ⁿ	(77~78)
13	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(102 ~ 103)
14	"	"	CH ₂ C≡CH	(98~100)
15	"	"	CH ₂ CH ₂ Cl	(85~86.5)
16	"	"	CH ₂ CH=CHCl (trans)	(79 ~ 81)
17	"	"	CH ₂ CH=CHCl (cis)	(112~113)
18	"	"	CH ₂ OCH ₃	(90~94)

Fortsetzung

19	$4-\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{n}}$	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	(88,5~91,5)
20	$4-\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{i}}$	"	"	(102~105)
21	$4-\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{n}}$	"	"	(95~98)
22	$4-\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{i}}$	"	"	(84~85,5)
23	$4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	"	(101,5~103,5)
24	"	"	C ₃ H ₇ ⁿ	(105~106,5)
25	$4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	"	C ₂ H ₅	(119~120,5)
26	$4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	"	(86~87)
27	$4-\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	"	"	(123~126)
28	$4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	"	"	(127,5~128)
29	$4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	"	CH ₃	(131~133)
30	"	"	C ₂ H ₅	(136,5~137,5)
31	"	"	C ₃ H ₇ ⁿ	(126~128)
32	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(129~132)
33	"	"	CH ₂ C≡CH	(131~132,5)
34	"	"	CH ₂ CH ₂ F	(125~126)
35	"	"	CH ₂ CF ₃	(83~85)
36	"	"	CH ₂ OCH ₃	(145~149)
37	"	"	CH ₂ OC ₂ H ₅	(94~96)
38	"	"	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	(101~102)
39	"	"	CH ₂ SCH ₃	(133~135)

Fortsetzung

40	$4\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3,5-Cl	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	(134~136)
41	$4\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	"	C_2H_5	(123,5~124)
42	$4\text{-OCH}_2\text{Cl}$	"	"	(130~132)
43	$4\text{-OCH}_2\text{F}$	"	"	(132~133)
44	4-OCHF_2	"	"	(152,5~153,5)
45	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	"	"	(93~95)
46	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	"	CH_3	(133~136,5)
47	"	"	C_2H_5	(143~145,5)
48	"	"	C_3H_7^1	(89~91)
49	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	(132,5~133,5)
50	"	"	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	(135~136)
51	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	(143~144)
52	"	"	CH_2OCH_3	(99,5~101,5)
53	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	(80,5~82)
54	$4\text{-OCH}_2\text{CF}_3$	"	C_2H_5	(144~145)
55	$4\text{-OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	"	"	(61~67)
56	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	"	"	(77~78)
57	$4\text{-OCH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	"	"	(130,5~136)
58	$4\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$	"	"	(101~103)
59	$4\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$	"	"	(138,2~138,5)
60	$4\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CHF}$	"	"	(94~99)
61	$4\text{-OCHFCH}=\text{CH}_2$	"	"	(121~123)

(Fortsetzung)

62	$4\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CI}$	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	(149~154)
63	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	"	(110~114)
64	$4\text{-OCH}_2\text{OCH}_3$	"	"	(90~91.5)
65	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"	"	(65,3~66,1)
66	$4\text{-OCH}_2\text{CN}$	"	"	(146~149)
67	$4\text{-OCH}_2\text{COCH}_3$	"	"	(87~90)
68	$4\text{-OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"	"	(80~84)
69	$4\text{-OCHCOOC}_2\text{H}_5$ CH ₃	"	"	(51~53)
70	$4\text{-OCH}_2\text{-}$ 	"	"	(72~75)
71	$4\text{-OCH}_2\text{-}$ 	"	"	(91~94)
72	$4\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	"	"	(101,5~102)
73	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	"	"	(82~83.5)
74	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	"	"	(80~81)
75	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	"	"	(60~61)
76	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCONH}_2$	"	"	(190~193)
77	$4\text{-OC}_2\text{H}_5$	3-Cl, 5-F	"	(71~73)
78	$4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-Br, 5-Cl	CH ₃	(112,5~114)
79	$4\text{-OC}_2\text{H}_5$	"	C ₂ H ₅	(124~125)
80	"	"	CH ₂ C≡CH	(114,5~116)
81	"	3,5-Br ₂	C ₂ H ₅	(122~125)
82	"	3,5-I ₂	"	(137,5~138,5)

Fortsetzung

83	4-OCH ₂ CH=CH ₂	3-Br, 4-F	C ₂ H ₅	(64~65)
84	"	3-Br, 5-Cl	"	(118~119)
85	"	3,5-Br ₂	"	(125,5~127,5)
86	4-OCH ₂ C≡CH	3,5-F ₂	CH ₃	(100~102)
87	"	"	C ₂ H ₅	(68~71)
88	"	3-Cl, 5-F	CH ₃	(84,5~85,5)
89	"	"	C ₂ H ₅	(92~93)
90	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(82,5~83)
91	"	3-Br, 5-F	CH ₃	(80~82)
92	"	"	C ₂ H ₅	(99,5~101)
93	"	"	CH ₂ C≡CH	(98,5~100)
94	"	"	CH ₂ CH ₂ Cl	(66,5~68)
95	"	3-Br, 5-Cl	CH ₃	(149,5~151)
96	"	"	C ₂ H ₅	(141~142)
97	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(139~140)
98	"	3,5-Br ₂	C ₂ H ₅	(142~145)
99	4-OCH ₂ CH ₂ F	"	"	(161,5~163,5)
100	4-OCH ₂ CF ₃	3-Br, 5-Cl	CH ₂ CH=CH ₂	(148,5~150)
101	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	3-Br, 5-F	C ₂ H ₅	(78~79)
102	4-OCH ₂ CN	"	"	(89~91)
103	4-OCH ₂ C≡CH	4-F, 5-CH ₂ CH=CH ₂	"	(n _D ²⁵ 1,5524)
104	4-OC ₂ H ₅	3-Cl, 5-CH ₃	CH ₃	(106~108)
105	"	"	C ₂ H ₅	(97,5~98,5)
106	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(81~83)

Fortsetzung

107	4-OC ₂ H ₅	3-Cl, 5-CH ₃	CH ₂ C≡CH	(100~101)
108	"	"	CH ₂ CH ₂ Cl	(58~59)
109	4-OCH ₂ CH=CH ₂	"	C ₂ H ₅	(65~67)
110	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(75~79)
111	4-OCH ₂ CF ₃	"	"	(106~107)
112	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	"	"	n _D ¹⁷ 1,6615
113	4-OCH ₂ CN	"	"	(84~86)
114	4-OCH ₂ C≡CH	3-Cl, 5-C ₂ H ₅	"	n _D ^{18.5} 1,5737
115	"	3-Cl, 5-C ₃ H ₇ ⁿ	"	n _D ^{20.5} 1,5679
116	4-OC ₂ H ₅	3-Cl, 5-C ₃ H ₇ ⁱ	"	(67,5~69,5)
117	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(53~55)
118	"	3-Cl, 5-CH ₂ CH=CH ₂	"	(52~54)
119	"	3-Cl, 5-CF ₃	CH ₃	(112~115)
120	"	"	C ₂ H ₅	(112,5~113,5)
121	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-C ₂ H ₅	"	(82~84)
122	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(54~56)
123	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-C ₃ H ₇ ⁿ	C ₂ H ₅	(104,5~106,5)
124	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(53,5~54,5)
125	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-C ₃ H ₇ ⁱ	"	(55~59)
126	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(66~68)
127	"	3-Br, 5-CH ₂ Cl	"	(98~99)
128	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-CF ₃	"	(86,5~88,5)
129	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(123~124)
130	4-OCH ₂ CN	"	"	(118,5~119,5)

Fortsetzung

131	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-CH=CH ₂	C ₂ H ₅	(77~78)
132	"	3,5-(CH ₃) ₂	"	(96~97)
133	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(81,5~82,5)
134	"	"	CH ₂ C≡CH	(86,5~87,5)
135	"	3,5-(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	(69~71)
136	"	3,5-(C ₃ H ₇ ⁱ) ₂	"	(83~84)
137	"	3,5-(C ₄ H ₉ ^t) ₂	"	(81~83)
138	"	3,5-(CF ₃) ₂	"	(119 119,5)
139	4-OCH ₂ CH=CH ₂	3,5-(CH ₃) ₂	"	(44~45)
140	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(42~49)
141	"	3-C ₂ H ₅ , 5-CH ₃	"	n _D ^{20,5} 1,5620
142	"	3,5-(C ₂ H ₅) ₂	"	n _D ²¹ 1,5535
143	"	3,5-(C ₃ H ₇ ⁱ) ₂	"	n _D ²³ 1,5470
144	"	3,5-(C ₄ H ₉ ^t) ₂	"	n _D ^{21,5} 1,5424
145	"	3,5-(CF ₃) ₂	CH ₃	(103~104)
146	"	"	C ₂ H ₅	(114~116)
147	4-OCH ₂ CH ₂ F	3,5-(CH ₃) ₂	"	(80~87)
148	"	3,5-(C ₂ H ₅) ₂	"	n _D ²¹ 1,5358
149	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	3,5-(CH ₃) ₂	"	n _D ^{14,5} 1,5508
150	4-OCH ₂ C≡CH	3-F, 5-CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	n _D ^{23,7} 1,5396
151	"	3-F, 5-CH ₂ SCH ₃	"	n _D ^{23,8} 1,5713
152	"	3-F, 5-COCH ₃	"	(95~97)
153	"	3-F, 5-COOCH ₃	"	n _D ²⁵ 1,5573

Fortsetzung

154	$4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$3-\text{F}, 5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{NOC}_2\text{H}_5$	C_2H_5	(69~72)
155	"	$3-\text{Cl}, 5-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	(94~95)
156	"	$3-\text{Cl}, 5-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	"	(57~60)
157	"	$3-\text{Cl}, 5-\text{COCH}_3$	"	(102~104)
158	"	$3-\text{Cl}, 5-\text{COOCH}_3$	"	(106~107,5)
159	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH}_2\text{OH}$	"	(100~102)
160	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	"	(89~92)
161	$4-\text{OC}_2\text{H}_5$	"	"	(62,5~63,5)
162	$4-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	"	(78,5~79,5)
163	$4-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	"	CH_3	(86~88)
164	"	"	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	(83,5~84,5)
165	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	"	(85~86)
166	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	"	$n_D^{17,5} 1,5645$
167	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH}_2\text{OCH} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	"	$n_D^{21} 1,5432$
168	"	$3-\text{Br}, 5-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$	"	(112~113)
169	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	"	$n_D^{25,5} 1,5817$
170	"	$3-\text{Br}, 5-\text{CHO}$	"	(137~139)
171	"	$3-\text{Br}, 5-\text{COOH}$	"	(163~168)

Fortsetzung

172	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-COOCH ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	(64~65)
173	4-OCH ₂ CH=CH ₂	"	C ₂ H ₅	n _D ^{25,6} ₁ ,5838
147	4-OCH ₂ C≡CH	3-Br, 5-COOCH ₃	CH ₃	(148~149)
175	"	"	C ₂ H ₅	(114~115)
176	"	"	CH ₂ C≡CH	(103~104)
177	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	"	C ₂ H ₅	(97~99)
178	4-OCH ₂ C≡CH	3-Br, 5-CN	"	(136~137)
179	"	3-Br, 5-CONH ₂	"	(195~187)
180	"	3-Br, 5-CONHC ₂ H ₅	"	(121~123)
181	"	3-Br, 5-CH=NOH	"	(137~139)
182	"	3-Br, 5-CH=NOC ₂ H ₅	"	(116~118)
183	"	3-Br, 5-CH=CHCN (trans)	"	(130~132)
184	"	3-Br, 5-CH=CHCN (cis)	"	(103~105)
185	"	3-Br, 5-CH=CHCOOCH ₃	"	(135~137)
186	"	3-Br, 5-CH ₂ SCH ₃	"	n _D ^{22,5} ₁ ,6119
187	"	3-Br, 5-CH ₂ ^O ↑ SCH ₃	"	n _D ²⁴ ₁ ,6135
188	"	3-CH ₃ , 5-CH ₂ OCH ₃	CH ₂	n _D ^{27,3} ₁ ,5605
189	"	"	C ₂ H ₅	n _D ^{26,4} ₁ ,5577
190	"	3-CH ₃ , 5-CH ₂ SCH ₃	"	n _D ^{27,4} ₁ ,5801
191	"	3-CH ₃ , 5-COOCH ₃	"	(59~61)
192	"	3-C ₃ H ₇ ¹ , 5-CH ₂ OCH ₃	"	n _D ^{26,5} ₁ ,5424
193	"	3-C ₃ H ₇ ¹ , 5-CH ₂ SCH ₃	"	n _D ^{26,5} ₁ ,5655

Fortsetzung

194	4-OCH ₂ C≡CH	3-C ₃ H ₇ ⁱ , 5-COOCH ₃	C ₂ H ₅	n _D ^{27,5} 1,5466
195	"	3-CF ₃ , 5-CH ₂ OCH ₃	"	(62~64,5)
196	"	3-CF ₃ , 5-CH ₂ SCH ₃	"	"
197	"	3-CF ₃ , 5-COOCH ₃	"	(79~80)
198	4-OC ₂ H ₅	3-CH ₃	"	n _D ²⁶ 1,5438
199	"	3-C ₂ H ₅	"	(43~45)
200	"	3-C ₃ H ₇ ⁿ	"	n _D ¹⁸ 1,5380
201	"	3-C ₃ H ₇ ⁱ	"	n _D ¹⁸ 1,5375
202	"	3-CF ₃	"	(91,5~93,5)
203	"	2-CH ₃	"	n _D ²² 1,5464
204	4-OCH ₂ C≡CH	3-F	"	n _D ²⁶ 1,5477
205	4-OC ₂ H ₅	"	"	n _D ^{19,5} 1,5483
206	4-OCH ₂ C≡CH	3-Cl	"	(65,5~68)
207	"	3-Br	"	(74~76)
208	"	3-CH ₃	"	n _D ^{16,5} 1,5674
209	"	3-CF ₃	"	n _D ¹⁷ 1,5197
210	"	3-COOH	"	(176~181)
211	"	3-COOCH ₃	"	(105~106)
212	"	3-CONH ₂	"	(182~185)
213	"	3-CONHC ₂ H ₅	"	(94~95)
214	"	3-CH=NOC ₂ H ₅	"	n _D ²⁴ 1,5615
215	"	3-CH ₂ OH	"	(75~78)
216	4-OCH ₂ CH ₂ F	3-Cl	"	(60,5~62)
217	"	3-CH ₃	"	(60~62)
218	"	2-CH ₃	"	n _D ^{21,5} 1,5440

Fortsetzung

219	4-OCF ₃	3-Cl	C ₂ H ₅	(51~55)
220	4-OCH ₂ CF ₃	3-CF ₃	"	(101~102)
221	4-OCH ₂ CN	3-CH ₃	"	n _D ^{17,5} 1,5690
222	4-OC ₂ H ₅	2,3-(CH ₃) ₂	"	(56~57)
223	"	2,5-(CH ₃) ₂	"	(72~73)
224	4-OCH ₂ C≡CH	2,3-Cl ₂	"	(104~105)
225	"	2,6-Cl ₂	"	(62~66)
226	4-OCH ₂ C≡CH	2,6-(CH ₃) ₂	"	(78~80)
227	4-OCH ₂ CH ₂ F	2,3-(CH ₃) ₂	"	(69~72)
228	"	2,5-(CH ₃) ₂	"	(86,5~88)
229	4-OC ₂ H ₅	2-F, 3,5-Cl ₂	"	(76~80)
230	"	2-Cl, 3,5-(CH ₃) ₂	"	(70~72)
231	"	2,3,5-(CH ₃) ₃	"	(46~51)
232	4-OCH ₂ C≡CH	2,3,5-Cl ₃	"	(155~158)
233	"	2-CH ₃ , 3,5-Cl ₂	"	(142~143)
234	"	2,3,6-(CH ₃) ₃	"	(75~76)
235	4-OC ₂ H ₅	2,3,5,6-(CH ₃) ₄	"	(56~59)
236	4-OCH ₂ C≡CH	2,3,5,6-Cl ₄	"	(114~117)
237	3,4-(OCH ₃) ₂	-	"	n _D ²⁷ 1,5642
238	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂	-	"	n _D ²⁸ 1,5483
239	3,4-(OC ₃ H ₇ ⁿ) ₂	-	"	(48~50)
240	3,4-(OC ₃ H ₇ ⁱ) ₂	-	"	n _D ²¹ 1,5308
241	3,4-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	-	"	n _D ²² 1,5590

-37-

Fortsetzung

242	3-OC ₂ H ₅ , 4-OCH ₂ C≡CH	-	C ₂ H ₅	(84~85)
243	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	-	"	(79~80)
244	3-OCH ₃ , 4-OC ₂ H ₅	5-Cl	"	(121~122)
245	"	5-Br	"	(131~132,5)
246	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂	5-Cl	"	(110~111)
247	3-OCH ₂ C≡CH, 4-OC ₂ H ₅	"	CH ₃	(86~87)
248	"	"	C ₂ H ₅	(58~59)
249	3-OCH ₃ , 4-OC ₂ H ₅	5-CH ₃	"	(106~107)
250	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂	"	"	(89~91)
251	3,4-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	5-Br	"	(52~53,5)
252	"	5-CH ₃	"	n _D ^{16,5} 1,5560
253	3-OCH ₃ , 4-OCH ₂ C≡CH	5-Cl	"	(78~79)
254	"	5-Br	"	(109~110)
255	3-OC ₂ H ₅ , 4-OCH ₂ C≡CH	5-Cl	"	(87~88,5)
256	3-OC ₃ H ₇ ⁿ , 4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(81~82)
257	3-OCH ₂ CH=CH ₂ , 4-OCH ₂ C≡CH	"	CH ₃	(57~58,5)
258	"	"	C ₂ H ₅	(70~71)
259	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	5-F	CH ₃	(86~88)
260	"	"	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1,5491
261	"	"	CH ₂ C≡CH	(97~98,5)
262	"	5-Cl	CH ₃	(71~73)
263	"	"	C ₂ H ₅	(78~79)
264	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	(86~87,5)

Fortsetzung

265	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	5-Cl	CH ₂ C≡CH	(68,5~70,5)
266	"	"	CH ₂ OCH ₃	(84~86)
267	"	5-Br	C ₂ H ₅	(84~85)
268	3-OCH ₃ , 4-OCH ₂ C≡CH	5-CH ₃	"	(82,5~83,5)
269	3-OC ₂ H ₅ , 4-OCH ₂ C≡CH	"	"	(53~56)
270	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	"	"	n _D ¹⁸ 1,5600
271	"	5-COOH	C ₂ H ₅	(100~103)
272	"	5-COOCH ₃	"	(64~66)
273	"	5-COOC ₂ H ₅	"	(80~81)
274	"	5-COOCH ₂ CH=CH ₂	"	(79~80)
275	"	5-COOCH ₂ C≡CH	"	n _D ^{24,5} 1,5704
276	"	5-CONH ₂	"	(160~161)
277	"	5-CONHC ₂ H ₅	"	(74~77)
278	2,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	-	C ₂ H ₅	(49,5~51,5)
279	2,4-(OC ₂ H ₅) ₂	3,5-Cl ₂	"	(101~102)
280	2,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	"	"	(153~157)
281	3,5-(OCH ₃) ₂ , 4-OC ₂ H ₅	-	"	(93~95)
282	5-OCH ₃ , 3,4-(OC ₂ H ₅) ₂	-	"	(75~76,5)
283	3,4,5-(OC ₂ H ₅) ₃	-	"	n _D ^{14,5} 1,5521
284	5-OCH ₃ , 3,4-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	-	"	n _D ²² 1,5515
285	3,5-(OCH ₃) ₂ , 4-OCH ₂ C≡CH	-	"	n _D ¹⁶ 1,5560

Fortsetzung

286	5-OCH ₃ , 3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	-	C ₂ H ₅	n _D ^{17,5} ₁ ,5659
287	3,4,5-(OCH ₂ C≡CH) ₃	-	"	(63 65)
288	2-OCH ₃	-	"	n _D ²⁴ ₁ ,5607
289	2-OC ₂ H ₅	-	"	n _D ^{27,5} ₁ ,5425
290	2-OC ₃ H ₇ ⁿ	-	"	n _D ²⁶ ₁ ,5414
291	2-OC ₃ H ₇ ⁱ	-	"	n _D ³⁰ ₁ ,5259
292	2-OCH ₂ CH=CH ₂	-	"	n _D ²⁶ ₁ ,5491
293	2-OCH ₂ C≡CH	-	"	n _D ^{26,5} ₁ ,5613
294	2-OCH ₂ CH ₂ F	-	"	(46,5 48,5)
295	2-OC ₂ H ₅	5-Cl	"	(77~79)
296	"	3,5-Cl ₂	"	(111,9~112,3)
297	"	3,5-(CH ₃) ₂	"	(65~68)
298	"	3,5-Cl ₂ , 4-F	"	(111~113)
299	"	3,5-Cl ₂ , 4-CH ₃	"	(113~114)
300	2-OC ₃ H ₇ ⁿ	3,5-Cl ₂	"	(77~78)
301	2-OCH ₂ C≡CH	"	"	(142,5 145,5)
302	"	4,6-Cl ₂	"	(58~63)
303	"	3,5-Cl ₂ , 4-F	"	(139~140)
304	"	3,5-(CH ₃) ₂	"	(108~110)
305	2-OCH ₂ CH ₂ F	"	"	(100~101)
306	3-OC ₂ H ₅	-	"	n _D ^{23,5} ₁ ,5590
307	3-OC ₂ H ₅	5-F	"	n _D ^{18,5} ₁ ,5467
308	"	4-Cl, 6-F	"	(59,5~60,5)
309	3-OCH ₂ CH=CH ₂	"	"	(61~63,5)

Fortsetzung

310	3-OCH ₂ C≡CH	4-Cl, 6F	C ₂ H ₅	(100 ~ 101,5)
311	3-OCH ₂ CH ₂ F	-	"	n _D ²⁰ ₁ ,5598
312	2,3,4-(OCH ₃) ₃	-	"	(68 ~ 70)
313	2,5-(OC ₂ H ₅) ₂	-	"	n _D ²⁴ ₁ ,5339
314	2,6-(OCH ₃) ₂	-	"	n _D ^{27,5} ₁ ,5518
315	3,5-(OCH ₃) ₂	-	"	n _D ²⁵ ₁ ,5739
316	-	-	"	n _D ^{23,5} ₁ ,5670
317	-	2-Cl	"	n _D ²³ ₁ ,5680
318	-	3-Cl	"	n _D ²⁵ ₁ ,5754
319	-	4-Cl	"	(94,5 ~ 95,5)
320	-	2,3-Cl ₂	"	(84 ~ 85)
321	-	2,4-Cl ₂	"	(85,5 ~ 86,5)
322	-	2,5-Cl ₂	"	(109 ~ 110,5)
323	-	2,6-Cl ₂	"	n _D ²⁵ ₁ ,5774
324	-	3,4-Cl ₂	"	(105 ~ 106)
325	-	3,5-Cl ₂	CH ₃	(110 ~ 112)
326	-	"	C ₂ H ₅	(103 ~ 106)
327	-	"	C ₃ H ₇ ⁿ	(82,5 ~ 84,5)
328	-	"	C ₃ H ₇ ⁱ	(91 ~ 95)
329	-	"	C ₄ H ₉ ⁿ	(66,5 ~ 67,5)
330	-	"	C ₁₂ H ₂₅ ⁿ	(68 ~ 72)
331	-	"	CH ₂ CH=CH ₂	(89 ~ 92)
332	-	"	CH ₂ C≡CH	n _D ^{21,5} ₁ ,5959
333	-	3,5-Br ₂	C ₂ H ₅	(139 ~ 141)

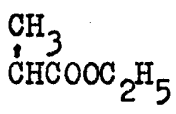
Fortsetzung

334	-	3,5-(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	n _D ²⁵ 1,5590
335	-	3,5-(CF ₃) ₂	"	(99 ~ 100,5)
336	-	3-CF ₃	"	n _D ²³ 1,5111
337	-	3-Cl, 2-F	"	(50 ~ 51)
338	-	2-CH ₃ , 3-NO ₂	"	(58 ~ 59)
339	-	4-Cl, 2-CH ₃	"	(35 ~ 36)
340	-	2,4,5-F ₃	"	(78 ~ 79)
341	-	2,4,6-F ₃	"	n _D ¹⁸ 1,5033
342	-	2,3,4-Cl ₃	"	(96 ~ 99)
343	-	2,4,5-Cl ₃	"	(158 ~ 159)
344	-	2,4,6-Cl ₃	CH ₃	(92 ~ 96)
345	-	"	C ₂ H ₅	(80 ~ 82)
346	-	"	C ₃ H ₇ ⁿ	(33 ~ 37)
347	-	3,4,5-Cl ₃	C ₂ H ₅	(170 ~ 171)
348	-	3,5-Cl ₂ , 4-F	"	(108,5 ~ 111)
349	-	3,5-Cl ₂ , 4-CH ₃	"	(134 ~ 138)
350	-	3,5-Cl ₂ , 4-C ₂ H ₅	"	(137,0 ~ 139,5)
351	-	3,5-Cl ₂ , 4-C ₄ H ₉ ⁿ	"	(109 ~ 110,5)
352	-	3,5-Cl ₂ , 4-CH ₂ OCH ₃	"	(129 ~ 130)
353	-	3,5-Cl ₂ , 4-CH ₂ OC ₂ H ₅	"	(120 ~ 124)
354	-	3,5-Cl ₂ , 4-CN	"	(255 ~ 258)
355	4-SH	3,5-Cl ₂	"	(167 ~ 169)
356	4-SC ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	"	(108,5 ~ 109,5)

Fortsetzung

357	4-SCH ₂ C≡CH	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	(136~137,5)
358	4-SCH ₂ CH ₂ F	3,5-Cl ₂	"	(144,5~146)
359	4- $\overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{\text{SC}}}$ H ₅	3,5-Cl ₂	"	(138~142)
360	4-SO ₂ C ₂ H ₅	"	"	(128~133)
361	4-NHC ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	"	n _D ^{22,5} 1,6045
362	4-NHCH ₂ CH ₂ F	3,5-Cl ₂	"	(74~77)
363	4-N(C ₂ H ₅) ₂	3,5-Cl ₂	"	(83~85)
364	-	3,5-Cl ₂ , 4-I	"	(193~195)
365	-	2,3,5,6-F ₄	"	n _D ^{18,5} 1,4892
366	-	2,3,5,6-Cl ₄	"	(80~83)
367	-	2,3,5-Cl ₃ , 4-C ₄ H ₉ ⁿ	C ₂ H ₅	(127~131)
368	-	2,4-Br ₂ , 3,5-(CH ₃) ₂	"	(139~140)
369	3,4-(-OCH ₂ O)-		"	n _D ²⁸ 1,5780
370	3,4-(- $\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{OCHO}}}$ -)		"	n _D ^{26,5} 1,5468
371	4,5-(-OCH ₂ OCH ₂ -)	3-Cl	"	(109~111)
372	"	3-CH ₃	"	(77~78)
373	4,5-(-OCH ₂ $\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{OC}}}$ -)	3-Cl	"	(213~215)
374	"	3-CH ₃	"	(173~175)
375	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	(143~147)

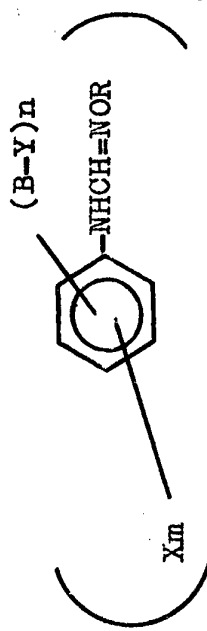
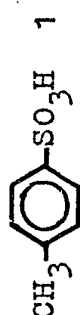
Fortsetzung

376	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-CH-CH ₂ 	C ₂ H ₅	n _D ^{26,5} 1,5723
377	4-OCH ₂ C≡CH	3,5-Cl ₂	CH ₂ CN	(114~119)
378	"	3-Cl, 5-CH ₂ OCH ₃	CH ₃	(57~59)
379	4-OCH ₂ CN	3-Br, 5-CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	(135~137)
380	3,4-(OCH ₂ C≡CH) 5-CH ₂ OCH ₂		"	n _D ^{27,5} 1,5520
381	"	5-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	"	n _D ²⁸ 1,5589
382	"	5-CH ₂ OCH ₂ C≡CH	"	
383	"	5-CH ₂ CN	"	(122~124)
384	"	5-CH=CH ₂	"	n _D ^{26,5} 1,5845
385	"	5-CH ₂ SCH ₃	"	n _D ²⁷ 1,5872
386	"	5-CH=NOCH ₃	"	(86~88)
387	"	5-CH=NOH	"	(131~133)
388	"	5-CN	"	(120,5~122)
389	"	2-COOCH ₃	"	(67~69)
390	3-OCH=C=CH ₃ , 4-OC ₂ H ₅	5-Cl	"	(54~55)
391	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	2,5-(CH ₃) ₂	"	(74~75)
392	2,4,5-(OCH ₃) ₃	-	"	(40~42)
393	-	3,5-Cl ₂	CH ₂ OCH ₃	(103~104)
394	-	"		(85~86)
395	-	2,6-(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	(47,5~48,5)

-44-

Fortsetzung

396	-	3,5-(COOC ₃ H ₇ ⁱ)	C ₂ H ₅	n _D ²¹ 1,5248
397	-	3,5-Cl ₂ , 2,4-F ₂	"	(122~122,5)
397 -1	-	2-COOCH ₃	"	(46~47)
397 -2	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	5-CH ₂ OH	"	n _D ²⁷ 1,5755
397 -3	3-OCH ₂ C=CH, 4-OCH ₃	5-CH ₂ OCH ₃	"	n _D ²⁷ 1,5534
397 -4	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	5-CH ₂ OCOCH ₂ C≡CH	"	n _D ²⁷ 1,5438
397 -5	-	2,3,5-Cl ₃	-	(110~111)
397 -6	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂	-	C ₃ H ₇ ⁱ	n _D ^{28,5} 1,5372
397 -7	3,4-(OCH ₂ C≡CH) ₂	-	"	n _D ²⁸ 1,5600
397 -8	5-OCH ₂ C≡CH	4-Cl, 2-F	CH ₃	(121~122)
397 -9	"	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	(144~145)

Ver- bin- dung Nr.	(B-Y)n	Xm	R	Z	j	•	Z	physika- lische Eigen- schaften () Fp. °C
								
398	4-OC ₂ H ₅	3-CH ₃	C ₂ H ₅	(COOH) ₂	1			(104~108) Zers.
399	"	3-C ₂ H ₅	"	"	"			(100~103) Zers.
400	"	3,5-(CH ₃) ₂	"	HCl	"			(128,5~130,5) Zers.
401	"	3,5-(C ₃ H ₇ ⁱ) ₂	"	HBr	"			(167~168) Zers.
402	4-OCH ₂ CH=CH ₂	3,5-(CH ₃) ₂	"	(CH ₃ COO) ₂ Cu	2			(159~160)
403	"	"	"	CH ₃ -  -SO ₃ H	1			(72~74)
404	"	"	"	(COOH) ₂	1			(107~109) Zers.
405	"	"	"	HCl	"			(163~166) Zers.
406	"	"	"	SiCl ₄	4			(166~169) Zers.
407	4-OC ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	"	HCl	1			(123~126) Zers.

Fortsetzung

408	4-OC ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	CuCl ₂	2	(203 ~ 206)
409	"	"	"	ZnCl ₂	"	(225 ~ 226)
410	"	"	"	H ₃ PO ₄	3	(132 ~ 134) Zers.
411	"	"	"	(COOH) ₂	1	(110 ~ 115) Zers.
412	"	"	"	MnCl ₂	2	(126 ~ 130)
413	"	"	"	AlCl ₃	3	(159 ~ 162)
414	4-OCH ₂ CH=CH ₂	"	"	HCl	1	(138 ~ 140) Zers.
415	"	"	"	CuCl ₂	2	(160 ~ 161)
416	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	HCl	1	(139 ~ 143) Zers.
417	"	"	"	CuCl ₂	2	(170 ~ 173)
418	"	"	"	(CH ₃ COO) ₂ Cu	"	> 300
419	"	"	"	HBr	1	(181 ~ 183) Zers.
420	"	"	"	AlCl ₃	3	(144 ~ 145,5)
421	"	"	"		1	(86 ~ 88)

Fortsetzung

422	4-OCH ₂ C≡CH	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	SiCl ₄	4	(131~133)
423	"	"	CH ₂ CH=CH ₂	HCl	1	(130~132,5) Zers.
424	"	"	"	CuCl ₂	2	(144,5~145,5)
425	"	3,5-Br ₂	C ₂ H ₅	HCl	1	(147,5~148,5) Zers.
426	"	"	"	CuCl ₂	2	(> 300)
427	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	3,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	"	"	(177~178)
428	"	"	"	$-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$		
429	4-OCH ₂ CF ₃	"	"	HCl	1	(138~139) Zers.
430	"	"	"	CuCl ₂	2	(180~183)
431	4-OCH ₂ CH=CH ₂	3-Br, 5-F	"	(CH ₃ COO) ₂ Cu	"	(178~180)
432	4-OCH ₂ C≡CH	"	"	HCl	1	(161~164) Zers.
433	4-OCH ₂ CH ₂ Cl	"	"	(COOH) ₂	"	(100~104) Zers.
434	4-OC ₂ H ₅	3-Cl, 5-CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	HCl	"	(122~123,5) Zers.
435	"	"	C ₂ H ₅	(COOH) ₂	"	(124~127) Zers.
436	"	3-Br, 5-CF ₃	"	H ₃ PO ₃	3	(107~111) Zers.

Fortsetzung

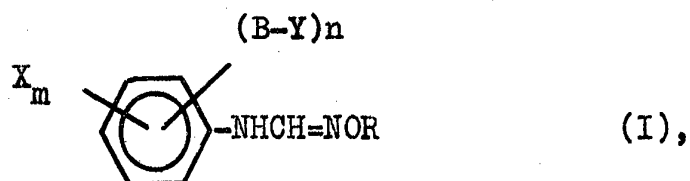
437	4-OC ₂ H ₅	3-Br, 5-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ - 	1	(146~147,5)
438	"	"	"	SiCl ₄	4	(121~125) Zers.
439	"	"	"	(COOH) ₂	1	(130~132) Zers.
440	4,5-(OC ₂ H ₅) ₂	3-Cl	"	CH ₃ - 	"	(75~78) Zers.
441	4-OCH ₂ C≡CH, 5-OCH ₃	3-Br	"	(CH ₃ COO) ₂ Cu	2	(153~157)
442	4,5-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	"	"	-CH ₃ - 	1	(72~75)
443	4,5-(OCH ₂ C≡CH) ₂	"	"	"	"	(35~38)
444	3,4-(OC ₂ H ₅) ₂ , 5-OCH ₃	-	"	H ₃ PO ₄	3	(90~91) Zers.
445	"	-	"	CH ₃ - 	1	(75~77)
447	-	3,5-Cl ₂	"	HCl	"	(109~111,5) Zers.
448	-	"	"	(COOH) ₂	"	(98~101) Zers.
449	-	"	"	H ₃ PO ₄	3	(133~134) Zers.
450	-	2,3-Cl ₂	"	HCl	1	(85~87) Zers.
451	-	2,4-Cl ₂	"	"	"	(81~83) Zers.
452	-	3,5-Cl ₂	CH ₂ CH=CH ₂	"	"	(209~213) Zers.

Fortsetzung

453	-	3,5-Cl ₂	CH ₂ CH=CH ₂	(COOH) ₂	1	(184~185) Zers.
454	4-OCH ₂ C≡CH	"	C ₂ H ₅	"	"	(128~130) Zers.
455	-	2,3-Cl ₂	"	CuCl ₂	2	(196~197)
456	-	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CuCl ₂	2	(217~217,5)
457	-	3,5-Cl ₂	"	"	"	(181,5~182)
458	-	"	"	AlCl ₃	3	(107,5~108,5)
459	4-OCH ₂ C≡CH	3-C ₃ H ₇ ⁱ , 5-COOCH ₃	"	CH ₃ -  -SO ₃ H	1	(67~72)
460	4-OCH ₂ CH=CH ₂	3-Br, 5-CH ₂ OCH ₃	"	HCl	"	(142~146) Zers.
461	4-OCH ₂ C≡CH	3-Br, 5-COOCH ₃	CH ₃	(CH ₃ COO) ₂ Cu	2	(180~183) Zers.

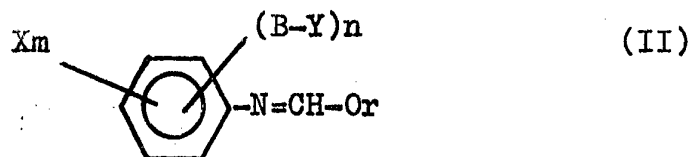
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Formamidoxim-Derivaten



gekennzeichnet dadurch, daß man nach der Variante A eine Verbindung der Formel

VARIANTE A)



mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, wobei die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

X bedeutet gleiche oder verschiedene Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Alkoxy carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl, Alkyl-

carbamoyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen sauerstoff enthaltenden heterocyclischen Ring sowie gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die durch Cyano, Hydroxy, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy-carbonyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, durch Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Amino, Hydroxyimino, Alkoxyimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein können; und

-B- ist -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder

$\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, worin R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt; und

Y bedeutet entweder Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkyl-carbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkyl-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido oder einen heterocyclischen Rest, welcher Sauerstoff enthält, substituiert sein können; und

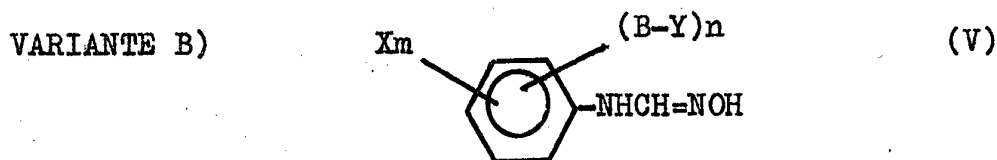
ein Teil von $\langle \text{B-Y} \rangle_n$ bedeutet, einen bi-substituierten modifizierten Rest $\langle \text{B-Y} \rangle$, welcher Alkylendioxy mit

-52-

1 bis 3 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,
 $-O-(CH_2)_\ell -O(CH_2)_{\ell'}$ oder $-O-(CH_2)_\ell -O-CO-$, wobei ℓ und ℓ' eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind; und m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen, mit der Maßgabe, daß $0 \leq m + n \leq 5$ und der weiter oben angegebene Substituent "eins" nehmen, außer dem bi-substituierten modifizierten -B-Y-Typ-Rest $\{B-Y\}$, welcher "zwei" nimmt; und

R bedeutet einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, welche durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; und

R bedeutet Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und nach der Variante B eine Verbindung der Formel



mit einer der folgenden Verbindungen R-Halogen (VI), $(RO)_2SO_2$ (VII) oder $ROSO_2R'$ (VIII) umgesetzt, worin die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

X, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind, bedeutet Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carboxy, Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Carbamoyl, Alkylcarbamoyl mit 2 bis

6 Kohlenstoffatomen, ein heterocyclischer Ring, welcher Sauerstoff enthält oder ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, welcher durch Cyano, Hydroxy, Halogen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkinyloxy-carbonyloxy mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Amino, das mit Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, Hydroxyimino, Alkoxyimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann; und

R'

-B- ist -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder $\text{-}\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-}$, wobei R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet; und Y bedeutet Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Substituenten, die aus der Gruppe gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind, welche durch Halogen, Cyano, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkyl-carbonyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkylcarbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ureido und ein heterocyclischer Rest, welcher Sauerstoff enthalten kann, substituiert sein können; und ein Teil von -(B-Y)_n bedeutet einen bi-substituierten modifizierten Rest -(B-Y) , welcher Alkylendioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, das durch Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, $\text{-O-(CH}_2\text{)}_\ell\text{-o(CH}_2\text{)}_{\ell'}$ oder $\text{-O-(CH}_2\text{)}_\ell\text{-O-CO-}$, wobei ℓ und ℓ' eine

ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen; und m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß $0 \leq m + n \leq 5$ und der weiter oben angegebene Substituent "eins" nehmen, außer dem bi-substituierten modifizierten -B-Y-Typ-Rest $\leftarrow B-Y \rightarrow$, welcher "zwei" nimmt; und

R einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher durch Halogen, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann;

Hal ist Halogen und

r' ist Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, das durch Methyl substituiert sein kann.