



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 550 A5

4(51) C 07 C 103/375

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 288 741 3
(31) 720236

(22) 03.04.86
(32) 05.04.85

(44) 08.04.87
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Gajewski, Robert P., US

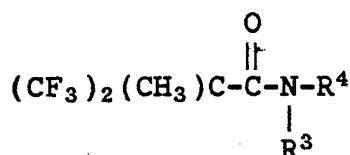
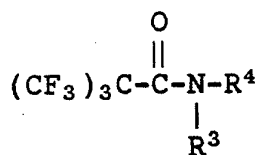
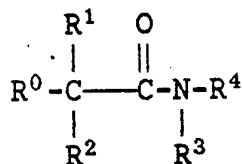
(73) Eli Lilly u. Company, Indianapolis, Indiana, Lilly Corporate Center, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkanoylaniliden

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung neuer Alkanoylanilide, deren Alkanoylgruppe sowohl verzweigt als auch praktisch oder vollständig fluoriert ist, und eine bevorzugte Verbindung dieser Art ist 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid. Diese neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders interessante insektizide und arachnizide Wirksamkeit aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkanoylaniliden der folgenden allgemeinen Formeln I, II und III



worin

R⁰ für

Brom
Chlor oder
Fluor steht,

R¹ für

CF₃,
C₂F₅,
C₃F₇ oder
n-, Iso- oder sec-C₄F₉ steht,

R² für

CF₃, C₂F₅ oder C₃F₇ steht oder, falls R⁰ Fluor ist, R² zusätzlich auch für

-OR_f,

-N(R_f)₂,

-CN

-CF₂-OR_f oder

-CF₂-N(R_f)₂ stehen kann

und jedes R_f unabhängig Perfluorniederalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist oder im Rest -N(R_f)₂ beide Gruppen R_f zusammen mit dem Stickstoffatom Perfluorpyrrolidino, Perfluorpiperidino, Perfluormorpholino oder N-(Trifluormethyl)perfluorpiperazino sein können,

R³ für

Wasserstoff oder Methyl steht und

R⁴ für

Phenyl steht, das folgende Substituenten aufweist:

- (1) eine p-Nitrogruppe oder
- (2) zwei bis fünf unabhängig ausgewählte Gruppen R⁵, worin R⁵ Brom, Chlor oder Fluor ist, oder
- (3) zwei unabhängig ausgewählte Gruppen R⁶, worin R⁶ Iod, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Fluormethyl, Fluorsulfonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Carbomethoxy oder Carboethoxy ist, oder
- (4) zwei Gruppen unter Einschluß einer Gruppe R⁵ und einer Gruppe R⁶ oder
- (5) zwei Gruppen unter Einschluß einer Methylgruppe und einer Gruppe R⁵ oder einer Nitrogruppe oder
- (6) zwei Gruppen unter Einschluß der Methylgruppe und einer Fluorsulfonylgruppe oder
- (7) drei Gruppen unter Einschluß von zwei unabhängig ausgewählten Gruppen R⁵ und einer Gruppe R⁶ oder
- (8) drei Gruppen unter Einschluß von zwei unabhängig ausgewählten Gruppen R⁶ und einer Gruppe R⁵ oder
- (9) drei Gruppen unter Einschluß von zwei Nitrogruppen und einer Trifluormethylgruppe oder
- (10) drei Gruppen unter Einschluß von zwei Nitrogruppen in den Stellungen 2 und 4 und einer C₁-C₄-Alkoxygruppe oder C₁-C₄-Alkylthiogruppe in Stellung 3 oder 5 oder

(11) zwei Gruppen unter Einschluß einer Thiocyanatgruppe und einer Gruppe, die ausgewählt ist aus R^5 , Iod und Nitro, oder

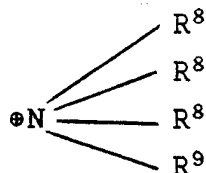
R^4 für

Naphthyl steht, das mit zwei oder drei unabhängig ausgewählten Gruppen R^5 oder R^6 substituiert ist, oder

R^5 für

5-Nitro-2-pyridyl steht,

oder von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen hiervon, worin das Ammonium die folgende Formel hat



worin jeder Substituent R^8 unabhängig Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Benzyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl bedeutet und R^9 für Wasserstoff oder eine Gruppe R^8 steht, wobei die Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen in allen Resten R^8 und R^9 von 12 bis 60 reicht, mit der Ausnahme, daß, falls eine oder mehrere Gruppen R^8 für 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl stehen, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Resten R^8 und R^9 von 6 bis 60 reichen kann, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

(a) ein Amin der Formel HNR^3R^4 , worin R^3 und R^4 wie oben definiert sind, mit einem Alkanoylhalogenid der Formel $(\text{CR}^0\text{R}^1\text{R}^2)\text{COX}$, $(\text{CF}_3)_3\text{CCOX}$ oder $(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\text{CCOX}$ umsetzt, oder

(b) ein Olefin der Formel $\text{CF}_3\text{--CF}=\text{CF}_2$ mit einem Isocyanat der Formel $\text{O}=\text{C}=\text{NR}^4$ in Gegenwart eines Fluorids umsetzt und so eine Verbindung der Formel (I) bildet, worin R^0 Fluor ist, R^1 und R^2 für CF_3 stehen und R^3 Wasserstoff ist, oder

(c) eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III), worin R^3 Wasserstoff ist, methyliert und so die entsprechende Verbindung bildet, worin R^3 Methyl ist, und

(d) gegebenenfalls die jeweilige Verbindung durch Salzbildung in ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Alkanoylanilid der Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1, worin

R^1 für CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 oder $n\text{-C}_4\text{F}_9$ steht,

R^2 für CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 oder $n\text{-C}_4\text{F}_9$ steht, oder, falls R^0 Fluor ist, R^2 zusätzlich auch $-\text{OR}_7$, $\text{N}(\text{R}_7)_2$ oder $-\text{CN}$ sein kann, worin jedes R_7 unabhängig Perfluorniederalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sein kann, und

R^4 wie in Anspruch 1 definiert ist, mit der Maßgabe, daß R^4 nicht die in den Abschnitten (6), (10) oder (11) angegebenen Definitionen haben kann, oder

ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Alkanoylanilid der Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1, worin R^0 Fluor ist, oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ hiervon herstellt.

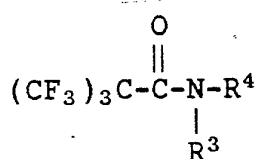
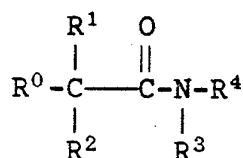
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Alkanoylanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin R^0 Fluor ist, R^1 für CF_3 , C_2F_5 oder $n\text{-C}_3\text{F}_7$ steht und R^3 Wasserstoff ist, oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ hiervon herstellt.

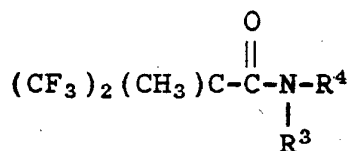
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Alkanoylanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin R^4 für 2-Brom-4-nitriphenyl steht, oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ hiervon herstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid oder ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ hiervon herstellt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung neuer Alkanoylanilide der folgenden allgemeinen Formeln I, II und III





III

worin

 R^0 für

Brom,
Chlor oder
Fluor steht,

 R^1 für

CF_3 ,
 C_2F_5 ,
 C_3F_7 oder
n-, Iso- oder sec- C_4F_9 steht,

 R^2 für

CF_3 , C_2F_5 oder C_3F_7 steht oder, falls R^0 Fluor ist, R^2 zusätzlich auch für

$-\text{OR}_f$,

$-\text{N}(\text{R}_f)_2$,

$-\text{CN}$,

$-\text{CF}_2-\text{OR}_f$ oder

$-\text{CF}_2-\text{N}(\text{R}_f)_2$ stehen kann

und jedes R_f unabhängig Perfluorniederalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist oder im Rest $-\text{N}(\text{R}_f)_2$ beide Gruppen R_f zusammen mit dem Stickstoffatom Perfluorpyrrolidino, Perfluorpiperidino, Perfluormorpholino oder N-(Trifluormethyl)perfluorpiperazino sein können,

 R^3 für

Wasserstoff oder Methyl steht und

 R^4 für

Phenyl steht, das folgende Substituenten aufweist:

- (1) eine p-Nitrogruppe oder
- (2) zwei bis fünf unabhängig ausgewählte Gruppen R^5 , worin R^5 Brom, Chlor oder Fluor ist, oder
- (3) zwei unabhängig ausgewählte Gruppen R^6 , worin R^6 Iod, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Fluormethyl, Fluorsulfonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Carbomethoxy oder Carboethoxy ist, oder
- (4) zwei Gruppen unter Einschluß einer Gruppe R^5 und einer Gruppe R^6 oder
- (5) zwei Gruppen unter Einschluß einer Methylgruppe und einer Gruppe R^5 oder einer Nitrogruppe oder
- (6) zwei Gruppen unter Einschluß der Methylgruppe und einer Fluorsulfonylgruppe oder
- (7) drei Gruppen unter Einschluß von zwei unabhängig ausgewählten Gruppen R^5 und einer Gruppe R^6 oder
- (8) drei Gruppen unter Einschluß von zwei unabhängig ausgewählten Gruppen R^6 und einer Gruppe R^5 oder
- (9) drei Gruppen unter Einschluß von zwei Nitrogruppen und einer Trifluormethylgruppe oder
- (10) drei Gruppen unter Einschluß von zwei Nitrogruppen in den Stellungen 2 und 4 und einer C_1 - C_4 -Alkoxygruppe oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppe oder C_1 - C_4 -Alkylthiogruppe in Stellung 3 oder 5 oder
- (11) zwei Gruppen unter Einschluß einer Thiocyanatgruppe und einer Gruppe, die ausgewählt ist aus R^5 , Iod und Nitro, oder

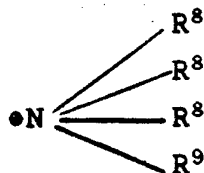
 R^4 für

Naphthyl steht, das mit zwei oder drei unabhängig ausgewählten Gruppen R^5 oder R^6 substituiert ist, oder

 R^5 für

5-Nitro-2-pyridyl steht,

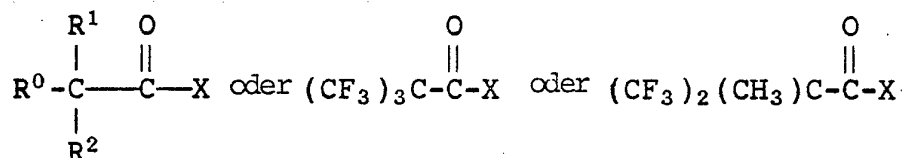
und von Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen hiervon, worin das Ammonium die folgende Formel hat



worin jeder Substituent R^8 unabhängig Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Benzyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl bedeutet und R^9 für Wasserstoff oder eine Gruppe R^8 steht, wobei die Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen in allen Resten R^8 und R^9 von 12 bis 60 reicht, mit der Ausnahme, daß, falls eine oder mehrere Gruppen R^8 für 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 3-Hydroxypropyl stehen, die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in allen Resten R^8 und R^9 von 6 bis 60 reichen kann, und dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) ein Amin der Formel HNR^3R^4 , worin R^3 und R^4 wie oben definiert sind, mit einem Alkanoylhalogenid der Formel $(\text{CR}^0\text{R}^1\text{R}^2)\text{COX}$, $(\text{CF}_3)_3\text{CCOX}$ oder $(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\text{CCOX}$ umsetzt, oder
- (b) ein Olefin der Formel $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$ mit einem Isocyanat der Formel $\text{O}=\text{C}=\text{NR}^4$ in Gegenwart eines Fluorids umsetzt und so eine Verbindung der Formel (I) bildet, worin R^0 Fluor ist, R^1 und R^2 für CF_3 stehen und R^3 Wasserstoff ist, oder
- (c) eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III), worin R^3 Wasserstoff ist, methyliert und so die entsprechende Verbindung bildet, worin R^3 Methyl ist, und
- (d) gegebenenfalls die jeweilige Verbindung durch Salzbildung in ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz $\oplus\text{NR}_8\text{R}_8\text{R}_8\text{R}_9$ überführt.

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II), und (III) ist die obige Verfahrensvariante (a). Sie besteht in einer Umsetzung des geeigneten Alkanoylhalogenids



mit dem gewünschten Anilin, 1-Aminonaphthalin oder 2-Amino-5-nitropyridin der Formel

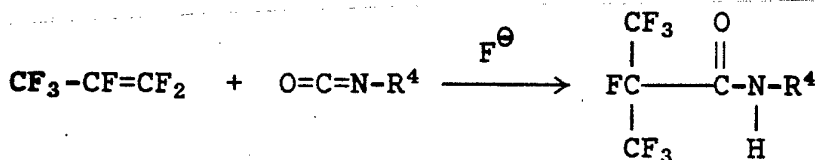


Das Halogenid ist vorzugsweise Fluorid. Zur Durchführung dieser Umsetzung werden die Reaktanten in einem Reaktionslösungsmittel vereinigt. Es können verschiedene Lösungsmittel angewandt werden unter Einschluß von Toluol, Acetonitril, Diethylether, Tetrahydrofuran und halogenierten Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid. Im allgemeinen sind Diethylether und halogenierte Lösungsmittel bevorzugt.

Ein halogeniertes Lösungsmittel kann gelegentlich auch als Lösungsmittel in einer Eintopfreaktion zur Herstellung des Anilinausgangsmaterials dienen, das dann in das erfindungsgemäße Endprodukt überführt wird. Ansonsten handelt es sich hierbei um eine herkömmliche Umsetzung. Dem Reaktionsgemisch wird ein HF-Akzeptor einverleibt, wobei normalerweise Triethylamin verwendet wird. Bei der Umsetzung werden die Reaktanten und der HF-Akzeptor in äquimolaren Mengen verbraucht. Die Reaktion läuft über einen breiten Temperaturbereich ab, wie beispielsweise bei Temperaturen von 10 bis 110°C. Am besten wird die Umsetzung jedoch bei Temperaturen von etwa 20 bis 70°C durchgeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Isolierung des Produkts wird unter Anwendung herkömmlicher Verfahren durchgeführt.

Die bei diesem Reaktionsweg als Ausgangsmaterialien verwendeten Alkanoylhalogenide werden im allgemeinen durch elektrochemische Fluorierung hergestellt, so daß sie oft Isomere enthalten. Erfindungsgemäß braucht man eine Verzweigung in $\pm$ -Stellung zum Carbonyl, so daß oft eine Reinigung der Anilidprodukte wünschenswert ist, um geradkettige Isomere zu entfernen. Dies läßt sich allgemein durch eine selektive Hydrolyse der geradkettigen Carboxanilide und eine Abtrennung des wasserlöslichen Kalium- oder Natriumsalzes des verzweigt-kettigen Carboxanilids vom ausgefallenen Anilin erreichen. Eine solche Arbeitsweise wird durch die später folgenden Beispiele 2, 3, 8 und 13 erläutert.

Für die Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^0 Fluor ist, beide Reste R^1 und R^2 Trifluormethyl sind und R^3 für Wasserstoff steht, ist auch ein anderes Verfahren verfügbar, das jedoch nicht so günstig ist wie das oben beschriebene Verfahren (a). Dieses der Verfahrensvariante (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechende Verfahren besteht darin, daß man ein Olefin, Hexafluorpropen und ein Isocyanat in Gegenwart eines Fluorids, wie KF, NaF oder Caesiumfluorid, wie folgt miteinander umsetzt:

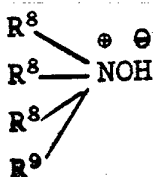


Die Umsetzung wird in einem Reaktionslösungsmittel, wie DMF, DMSO oder Diglym, unter einem Druck von 0,35 bis 2,85 bar durchgeführt. Die Reaktion läuft über einen breiten Temperaturbereich ab, wie beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 70°C. Die Reaktion erfordert 1 Mol Isocyanat, 3 oder mehr Mol KF, NaF oder Caesiumfluorid und 3 bis 10 oder mehr Mol Hexafluorpropen. Die Aufarbeitung ist herkömmlich.

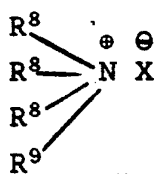
Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III), bei denen R^3 Methyl ist, werden gemäß der Verfahrensvariante (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise aus den entsprechenden Verbindungen hergestellt, worin R^3 für Wasserstoff steht. Diese Methylierungsreaktion wird in einer Weise durchgeführt, wie sie für Methylierungen üblich ist. Als Reagens wird gewöhnlich Methyljodid verwendet, und die Umsetzung wird in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Aceton, und in Anwesenheit einer Base, wie Kaliumcarbonat, durchgeführt.

Es werden äquimolare Mengen der Reaktanten verbraucht, wobei das Methyljodid jedoch vorzugsweise im Überschuß angewandt wird. Die Umsetzung läuft über einen breiten Temperaturbereich ab, wird am besten jedoch bei Raumtemperaturen von etwa 25 bis 35°C durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt nach herkömmlichen Verfahren.

Zur Erfindung gehört auch die Herstellung von Salzen der Stammverbindungen. Diese Salze werden insgesamt nach herkömmlichen Methoden hergestellt, wie sie die Verfahrensvariante (d) der erfindungsgemäßen Verfahrens allgemein zeigt. Zur Herstellung der Natrium- und Kaliumsalze setzt man die entsprechenden Stammverbindungen mit Natrium- und Kaliumhydroxid um. Die Ammoniumsalze können erhalten werden, indem man die Stammverbindung mit einer Verbindung der Formel



umsetzt oder ein Natriumsalz einer erfindungsgemäß erhältlichen Verbindung mit einer Verbindung der Formel



(worin X für Br, Cl oder F steht) zur Reaktion bringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bezüglich der Herstellung typischer Verbindungen durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid (Olefin-Verfahren)

Man gibt Kaliumfluorid (23 g; 0,4 Mol), das man durch starkes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner in einem Porzellantiegel getrocknet und dann pulverisiert hat, zu 200 ml einer DMF-Lösung von 2-Brom-4-nitrophenylisocyanat (6 g; 0,025 Mol). Man gibt das Gemisch in ein Druckgefäß, spült mit einem schwachen Strom an Hexafluorpropen und erhitzt auf 70°C, während man Hexafluorpropen aus einer vorgewogenen Vorratsbombe mit einem Druck von 0,70 bis 1,5 bar zusetzt. Bei Reaktion des Gases kommt es zu einem Druckabfall, und das restliche Hexafluorpropen wird solange intermittierend zugesetzt, bis die Vorratsbombe leer ist. Hierauf wird 2,5 Stunden weiter auf 65°C bis 70°C erhitzt, wobei sich der Druck bei 0,35 bar stabilisiert. Das Reaktionsgefäß wird abgekühlt, und die Lösung wird abgegossen und mit Hexan extrahiert. Die DMF-Lösung wird in Wasser gegossen und filtriert. Man nimmt die festen Produkte in Chloroform auf, trocknet über Natriumsulfat, filtriert, verdampft und chromatographiert über Siliciumdioxidgel unter Verwendung eines Gemisches aus Ethylacetat und Hexan (1:5). Das zuerst kommende Produkt wird gesammelt, und ein H-NMR dieses Produkts zeigt, daß es sich um das gewünschte Produkt handelt. Das Material wird dann über Siliciumdioxidgel chromatographiert, wobei man unter einem Gradienten von 100% Hexan bis 100% Ethylacetat eluiert.

Die obigen Maßnahmen ergeben 1,65 g (Ausbeute 16%) eines wachsartigen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 57 bis 59°C.

Die Identität dieses Produkts wird durch MS, H-NMR und F^{19} -NMR bestätigt.

Analyse für $C_{10}H_4BrF_7N_2O_3$:

Berechnet: C 29,08; H 0,98; N 6,78

Gefunden: C 29,31; H 0,83; N 6,58.

Beispiel 2

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid (Alkanoylfluorid-Verfahren mit Isomerenreinigung)

Man löst 2-Brom-4-nitroanilin (141 g; 0,65 Mol) in 3,5 l Diethylether, trocknet über Natriumsulfat und filtriert. Sodann gibt man unter Rühren Triethylamin (71 g; 0,070 Mol) zu. Es wird ein Gemisch aus 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutyrylfluorid, 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionylfluorid, HF und Inertgasen angewandt. Das Gemisch dürfte 70% chemisch aktive Acylfluoride enthalten, und 100 g dieses Gemisches werden unter einem Kühler aus Trockeneis und Aceton zugesetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht (etwa 17 Stunden) stehen und gibt dann soviel weiteres Gemisch zu, daß die Gesamtmenge 210 g (0,70 Mol) beträgt.

Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, worauf man solange ein Gemisch aus Eis und Salzsäure zugibt, bis die wäßrige Schicht einen sauren pH-Wert hat. Die Wasserschicht wird dekantiert. Man trocknet die Diethyletherschicht über Magnesiumsulfat und verdampft das Lösungsmittel unter Vakuum.

Man nimmt den festen Rückstand in 800 ml Ethanol auf und behandelt unter Rühren mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur mit Kaliumcarbonat. Das Reaktionsgemisch wird zuerst mit 68 g K_2CO_3 , nach 24 Stunden mit weiteren 23 g K_2CO_3 und nach 48 Stunden mit zusätzlichen 12 g K_2CO_3 versetzt und insgesamt 64 Stunden gerührt. Man verdampft das Ethanol unter Vakuum und behandelt die Feststoffe dreimal mit wäßrigem Kaliumcarbonat. Die Lösung wird filtriert, und das Filtrat wird unter 25°C mit Salzsäure angesäuert. Man filtriert das Produkt, wäscht mit Wasser, löst in Methylenchlorid, trocknet und verdampft. Das Gaschromatogramm des Produkts zeigt, daß dieses weniger als 1% geradkettiges Isomeres enthält. Man erhält 178 g (Ausbeute 66%) Produkt mit einem Schmelzpunkt von 66°C.

Analyse für $C_{10}H_4BrF_7N_2O_3$:

Berechnet: C 29,08; H 0,98; N 6,78

Gefunden: C 29,30; H 0,92; N 6,99.

Beispiel 3

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid (Alkanoylfluorid-Verfahren mit Isomerenreinigung)

Ein mit einem Rückflußkühler aus Trockeneis und Aceton und einem Gaseinleit Röhrchen versehener 500 ml Rundhalskolben wird mit 2-Brom-4-nitroanilin (35,84 g; 0,16 Mol), Triethylamin (21,15 g; 0,21 Mol) und 250 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgefäß wird mit Stickstoffe gespült. Als Reaktant wird beim vorliegenden Beispiel das gleiche Gemisch aus Acylfluoriden (54,60 g; 0,18 Mol) verwendet wie beim Beispiel 2. Dieses Gemisch wird in solcher Geschwindigkeit zugegeben, daß es zu einem langsamen Sieden unter Rückfluß kommt. Die Zugabe dauert etwa 90 Minuten, und die erhaltene braune Lösung wird nach beendeter Zugabe noch etwa 1 Stunde gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird zuerst mit 60 ml eines 50:50-Gemisches aus Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung und dann mit 40 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die wäßrigen Schichten werden verworfen.

Die organische Schicht wird mit 150 ml 1n Natriumhydroxid versetzt, worauf man bei atmosphärischem Druck 90 ml flüchtiges Material abdestilliert. Die Lösung wird mit weiteren 100 ml 1n Natriumhydroxid versetzt, worauf man die erhaltene Lösung

solange destilliert, bis die Kopftemperatur auf über den Siedepunkt von Tetrahydrofuran (66°C) gestiegen ist. Die Blasentemperatur wird solange konstant gehalten, bis eine Hochdruckflüssigkeitschromatographie ergibt, daß das geradkettige Produkt durch die basische Lösung hydrolysiert worden ist. Zu diesem Zeitpunkt fällt das erhaltene Anilin aus, und es wird durch Filtration entfernt.

Nach Abkühlenlassen wäscht man das Filtrat einmal mit 150 ml und ein weiteres Mal mit 100 ml Methylenchlorid. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und unter Vakuum gesetzt, um irgendwelche restlichen organischen Lösungsmittel zu entfernen. Sodann gibt man die Lösung in ein Eisbad und erniedrigt den pH-Wert mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure auf 7. Das hierdurch ausfallende gewünschte 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid wird durch Filtration abgetrennt, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Hierdurch erhält man 42,95 g (Ausbeute 86,0%) Produkt, das aufgrund einer HPLC über eine Reinheit von 99,5% verfügt.

Es werden auch weitere erfindungsgemäße Verbindungen unter Anwendung des Alkanoylfluorid-Verfahrens erhaltenen Produkte werden als Isomergemische isoliert, mit Ausnahme der Beispiele 8 und 13, spezielles gesagt ist.

Diese anderen erfindungsgemäßen Verbindungen sind in den folgenden Beispielen aufgeführt. Bei jedem Beispiel wird die Identität des Produkts durch H-NMR bestätigt. Ferner ist auch jeweils die prozentuale Menge am gewünschten verzweigten Isomeren im Produkt angegeben, und zwar bestimmt durch F^{19} -NMR.

Beispiel 4

2'-Cyano-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 100 bis 101°C; Ausbeute 50% (72% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{11}H_4F_7N_3O_3$:

Berechnet: C 36,79; H 1,12; N 11,70;

Gefunden C 37,05; H 1,22; N 11,89.

Beispiel 5

2'-Methyl-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 120 bis 122°C; Ausbeute 22% (93% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{11}H_7F_7N_2O_3$:

Berechnet: C 37,95; H 2,03; N 8,05;

Gefunden: C 38,10; H 1,95; N 8,26.

Beispiel 6

2'(Trifluormethyl)-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 53 bis 54°C; Ausbeute 15% (über 95% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{11}H_4F_{10}N_2O_3$:

Berechnet: C 32,85; H 1,00; N 6,97;

Gefunden: C 32,79; H 1,15; N 7,01.

Beispiel 7

2',3',4',5',6',2,3,3,3-Nonafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 137 bis 142°C; Ausbeute 85% (60% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{10}HF_{12}NO$:

Berechnet: C 31,68; H 0,27; N 3,69;

Gefunden: C 31,42; H 0,23; N 3,89.

Beispiel 8

2'-Chlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 52 bis 53°C; Ausbeute 94% (86% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{10}H_4ClF_7N_2O_3$:

Berechnet: C 32,59; H 1,09; N 7,60;

Gefunden: C 32,82; H 0,97; N 7,63.

Dieses Produkt wird durch Behandlung mit ethanolischem Kaliumcarbonat wie folgt gereinigt. Das Produkt (4 g; 0,0108 Mol) wird in 20 ml 95%igem Ethanol gelöst, und die Lösung wird mit Kaliumcarbonat (1,1 g; 0,008 Mol) versetzt. Das Gemisch wird 5 Tage auf Raumtemperatur gehalten. Sodann wird das Ethanol bei Raumtemperatur verdampft. Hierauf wird Kaliumcarbonat (1,1 g) in 50 ml Wasser bei 40°C unter kräftigem Rühren zugesetzt. Man filtriert das Gemisch und wäscht mit Wasser von 40°C. Man kühlt das Filtrat ab, säuert mit Chlorwasserstoffsäure an, filtriert und trocknet an der Luft, wodurch man 2,8 g (Ausbeute 70%) gereinigtes Produkt erhält, das bei 67°C schmilzt. Durch gaschromatographische Analyse und durch F^{19} -NMR wird bestätigt, daß das Produkt zu über 99% aus verzweigtem Isomeren besteht.

Beispiel 9

2',3',4',6',2,3,3,3-Octafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 104 bis 108°C; Ausbeute 31% (78% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{10}H_2F_{11}NO$:

Berechnet: C 33,26; H 0,56; N 3,88;

Gefunden: C 33,54; H 0,78; N 3,94.

Beispiel 10

2',4',5'-Trichlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 69 bis 72°C; Ausbeute 55% (87% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_3Cl_3F_7NO$:
Berechnet: C 30,60; H 0,77; N 3,57;
Gefunden: C 30,69; H 1,01; N 3,62.
Die gleiche Verbindung wird nochmals hergestellt.
Schmelzpunkt 80 bis 81°C; Ausbeute 67% (91% verzweigtes Isomeres).
Gefunden: C 30,47; H 1,04; N 3,43.

Beispiel 11

2',3',5',6',2,3,3,3-Octafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 94°C bis 99°C; Ausbeute 69% (82% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_2F_{11}NO$:
Berechnet: C 33,26; H 0,56; N 3,88;
Gefunden: C 33,06; H 0,34; N 4,00.

Beispiel 12:

2',3',4',5'-Tetrachlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 82 bis 83°C; Ausbeute 18% (95% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_2Cl_4F_7NO$:
Berechnet: C 28,13; H 0,47; N 3,28;
Gefunden: C 28,35; H 0,52; N 3,30.

Beispiel 13

Man stellt 2',5'-Dichlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid nach dem Olefin-Verfahren her.
Schmelzpunkt 80 bis 82°C; Ausbeute 12% (über 99% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_3Cl_2F_7N_2O_3$:
Berechnet: C 29,80; H 0,75; N 6,95;
Gefunden: C 29,90; H 0,53; N 6,98.
Man stellt 2',5'-Dichlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid auch nach dem Alkanoylfluorid-Verfahren her.
Schmelzpunkt 81°C bis 83°C; Ausbeute 47% (94% verzweigtes Isomeres).
Eine Mikroanalyse ergibt C 30,07; H 0,53; N 6,92.
Dieses Produkt wird durch Behandlung mit Kaliumcarbonat wie im obigen Beispiel 8 beschrieben gereinigt.
Schmelzpunkt 83 bis 85°C; Ausbeute 82% (über 99% verzweigtes Isomeres).

Beispiel 14

2',3'-Dichlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 71 bis 73°C; Ausbeute 32% (99,4% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_4Cl_2F_7NO$:
Berechnet: C 33,55; H 1,13; N 3,91;
Gefunden: C 33,59; H 1,25; N 3,95.

Beispiel 15

N-(5-Nitro-2-pyridyl)-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionamid
Schmelzpunkt 75 bis 77°C; Ausbeute 42% (97% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_9H_4F_7N_3O_3$:
Berechnet: C 32,26; H 1,20; N 12,54;
Gefunden: C 32,19; H 1,00; N 12,45.

Beispiel 16

2',6'-Dichlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 128 bis 134°C; Ausbeute 13% (59% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{10}H_3Cl_2F_7N_2O_3$:
Berechnet: C 29,80; H 0,75; N 6,95;
Gefunden: C 29,84; H 0,97; N 7,09.

Beispiel 17

2'-Methyl-4'-nitro-5'-chlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 114 bis 116°C; Ausbeute 53% (91% verzweigtes Isomeres).
Analyse für $C_{11}H_6ClF_7N_2O_3$:
Berechnet: C 34,53; H 1,58; N 7,32;
Gefunden: C 34,40; H 1,61; N 7,31.

Beispiel 18

2',4',6'-Trichlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 133 bis 135°C; Ausbeute 33% (87% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{10}H_3Cl_3F_7NO$:
 Berechnet: C 30,60; H 0,77; N 3,57;
 Gefunden: C 30,47; N 0,92; N 3,47.

Beispiel 19

3',4',5'-Trichlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 145 bis 146°C; Ausbeute 38% (95% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{10}H_3Cl_3F_7NO$:
 Berechnet: C 30,60; H 0,77; N 3,57;
 Gefunden: C 30,82; H 1,06; N 3,50.

Beispiel 20

2'-Chlor-5'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 68 bis 70°C; Ausbeute 35% (84% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{10}H_4ClF_7N_2O_3$:
 Berechnet: C 32,59; H 1,09; N 7,60;
 Gefunden: C 32,64; H 1,33; N 7,49.

Beispiel 21

2',4'-Dinitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 50 bis 51°C; Ausbeute 21% (85% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{10}H_4F_7N_3O_5$:
 Berechnet: C 31,68; H 1,06; N 11,08;
 Gefunden: C 31,42; H 1,15; N 10,84.

Beispiel 22

2'-Iod-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 107 bis 110°C; Ausbeute 8% (39% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{10}H_4IF_7N_2O_3$:
 Berechnet: C 26,11; H 0,88; N 6,09;
 Gefunden: C 26,28; H 1,11; N 5,90.

Beispiel 23

2'-Cyano-4'-chlor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 90 bis 91°C; Ausbeute 5% (91% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{11}H_4ClF_7N_2O$:
 Berechnet: C 37,90; H 1,16; N 8,04;
 Gefunden: C 38,08; H 1,10; N 7,84.

Beispiel 24

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-tetra-n-propylammoniumsalz
 Man löst 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid (20 g Material, das frei an geradkettigem Isomerem ist; 0,048 Mol) in 200 ml Aceton. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gehalten und mit 2 n Natriumhydroxid (25 ml; 0,05 Mol) sowie Tetra-n-propylammoniumbromid (13,5 g; 0,051 Mol) versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch 45 Minuten, verdampft bei Raumtemperatur und verteilt zwischen Methylenchlorid und Wasser. Die organische Schicht wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft, wodurch man 28,7 g des gewünschten Salzes (Ausbeute 99%) erhält. Die Identität des Produkts wird durch H-NMR bestätigt. Das Produkt wird beim Stehenlassen fest und hat einen Schmelzpunkt von 57 bis 65°C.

Analyse für $C_{22}H_{31}BrF_7N_3O_3$:
 Berechnet: C 44,16; H 5,22; N 7,02;
 Gefunden: C 44,14; H 5,05; N 6,80.

In ähnlicher Weise wird auch eine zweite Herstellung durchgeführt, und die Identität des dabei erhaltenen Produkts wird wiederum durch H-NMR bestätigt.

Ausbeute 9,2 g (91%); Schmelzpunkt 72 bis 75°C.
 Gefunden: C 43,88; H 4,50; N 6,83.

In ähnlicher Weise wird auch eine dritte Herstellung durchgeführt, wobei das Ausgangsanilid jedoch nur 86% des gewünschten 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilids enthält und die restlichen 14% aus dem entsprechenden geradkettigen Isomeren bestehen. Das Produkt dieser Umsetzung ist ein Öl. Die Identität wird durch H-NMR bestätigt.

Gefunden: C 44,02; H 5,07; N 7,02.

In ähnlicher Weise werden auch weitere Salze hergestellt, die im folgenden angegeben sind. Bei jeder Herstellung wird die Identität des Produkts durch H-NMR bestätigt. Das Ausgangsanilid bei diesen Herstellungen und daher auch das entsprechende Salz ist entweder praktisch reines 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid (das als Reinisomeres bezeichnet wird) oder ein Gemisch aus 86% dieser Verbindung und 14% des entsprechenden geradkettigen Isomeren (das als 86% Isomeres bezeichnet wird).

Beispiel 25

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid-Tetraethylammoniumsalz-Monohydrat
Schmelzpunkt 112°C; Ausbeute 60% (Reinisomeres).

Analyse für $C_{18}H_{25}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 38,59; H 4,50; N 7,50;

Gefunden: C 38,85; H 4,25; N 7,48.

Beispiel 26

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Tetra-n-butylammoniumsalz-Monohydrat
Schmelzpunkt 78 bis 80°C; Ausbeute 66% (Reinisomeres).

Analyse für $C_{26}H_{41}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 46,44; H 6,14; N 6,25;

Gefunden: C 46,66; H 6,29; N 6,12.

Beispiel 27

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)-propionanilid-Tetra-n-pentylammoniumsalz-Monohydrat
Herstellung 1:

Schmelzpunkt 55 bis 57°C; Ausbeute 80% (Reinisomeres).

Analyse für $C_{30}H_{49}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 49,45; H 6,73; N 5,77;

Gefunden: C 50,80; H 6,93; N 5,69.

Herstellung 2:

Schmelzpunkt 54 bis 56°C; Ausbeute 76% (86% Isomeres).

Beispiel 28

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Tetra-n-heptylammoniumsalz-Monohydrat
Öl; Ausbeute 50% (Reinisomeres).

Analyse für $C_{38}H_{65}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 54,28; H 7,79; N 5,00;

Berechnet*: C 54,47; H 7,66; N 5,11;

Gefunden: C 56,27; H 8,68; N 4,59.

* = kein Hydrat

Beispiel 29

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Methyltri-n-octylammoniumsalz-Monohydrat
Öl; Ausbeute 70% (86% Isomeres).

Analyse für $C_{35}H_{59}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 52,11; H 7,20; N 5,36;

Gefunden: C 52,63; N 7,39; N 5,26.

Beispiel 30

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Methyltris(C_8 - C_{10})ammoniumsalz-Monohydrat
Öl; Ausbeute 60% (86% Isomeres).

Beispiel 31

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz-Monohydrat
Herstellung 1:

Öl; Ausbeute 18% (Reinisomeres).

Analyse für $C_{29}H_{47}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 48,74; H 6,63; N 5,88;

Gefunden: C 49,03; H 6,39; N 5,78.

Herstellung 2:

Öl; Ausbeute 6% (86% Isomeres).

Gefunden: C 47,54; H 6,09; N 5,90.

Beispiel 32

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz
Schmelzpunkt 45 bis 48°C; Ausbeute 52% (86% Isomeres).

Analyse für $C_{31}H_{49}BrF_7N_3O_3$:

Berechnet: C 51,38; H 6,76; N 5,80;

Gefunden: C 52,03; H 6,67; N 5,67.

Beispiel 33

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Benzyltri-n-butylammoniumsalz-Monohydrat
Öl; Ausbeute 14% (86% Isomeres).

Analyse für $C_{29}H_{39}BrF_7N_3O_4$:

Berechnet: C 49,30; H 5,56; N 5,95.

Gefunden: C 50,21; H 5,96; N 5,64.

Beispiel 34

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Dimethylbis(C₁₈–C₂₂)ammoniumsalz-Monohydrat
Schmelzpunkt 65 bis 70°C; Ausbeute 48% (86% Isomeres).

Beispiel 35

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Dimethylbis(C₁₀–C₁₈)ammoniumsalz
Öl; Ausbeute 42% (Reinisomeres).

Beispiel 36

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Dimethylbis(C₁₄–C₁₈)ammoniumsalz-Monohydrat
Öl; Ausbeute 45% (86% Isomeres).

Beispiel 37

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Tributylammoniumsalz
Schmelzpunkt 58 bis 60°C; Ausbeute 87% (Reinisomeres).

Analyse für C₂₂H₃₁BrF₇N₂O₃:

Berechnet: C 44,15; H 5,18; N 7,02;

Gefunden: C 43,27; H 3,47; N 6,96.

Die folgenden weiteren Beispiele werden unter Anwendung der obigen Verfahren durchgeführt, sofern nichts anderes gesagt ist.

Beispiel 38

4'-Nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 112 bis 115°C; Ausbeute 60% (85% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₀H₅F₇N₂O₃:

Berechnet: C 35,95; H 1,51; N 8,38;

Gefunden: C 36,21; H 1,50; N 8,39.

Beispiel 39

2'-Chlor-5'-(fluorsulfonyl)-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 63 bis 65°C; Ausbeute 33% (87% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₀H₄ClF₈NO₃S:

Berechnet: C 29,61; H 0,99; N 3,45;

Gefunden: C 29,88; H 0,98; N 3,27.

Beispiel 40

N-(4-Nitro-1-naphthyl)-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionamid
Schmelzpunkt 127 bis 128°C; Ausbeute 5% (80% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₄H₇F₇N₂O₃:

Berechnet: C 43,77; H 1,84; N 7,29;

Gefunden: C 43,96; H 1,82; N 7,52.

Beispiel 41

2'-Brom-4'-chlor-6'-cyano-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Öl; Ausbeute 45% (53% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₁H₃BrClF₇N₂O:

Berechnet: C 30,91; H 0,71; N 6,55;

Gefunden: C 31,15; H 0,99; N 6,30.

Beispiel 42

3'-Chlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 55 bis 57°C; Ausbeute 9% (73% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₀H₄ClF₇N₂O₃:

Berechnet: C 32,59; H 1,09; N 7,60;

Gefunden: C 32,55; H 1,34; N 7,30.

Beispiel 43

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid wird mit Methyljodid in Aceton und in Gegenwart von Kaliumcarbonat umgesetzt, wodurch man N-Methyl-2'-brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid erhält.
Öl; Ausbeute 70% (über 99% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₁H₆BrF₇N₂O₃:

Berechnet: C 30,94; H 1,42; N 6,56;

Gefunden: C 31,01; H 1,28; N 6,77.

Beispiel 44

2'-Brom-4'-nitro-6'-cyano-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
Schmelzpunkt 109 bis 111°C; Ausbeute 10% (30% verzweigtes Isomeres).

Analyse für C₁₁H₃BrF₇N₃O₃:

Berechnet: C 30,16; H 0,69; N 9,59;

Gefunden: C 30,41; H 0,62; N 9,81.

Beispiel 45

2'-Methyl-3'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 100 bis 102°C; Ausbeute 55% (82% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{11}H_7F_7N_2O_3$:
 Berechnet: C 37,95; H 2,03; N 8,05;
 Gefunden: C 37,68; H 2,01; N 8,01.

Beispiel 46

2',4'-Dinitro-5'-ethoxy-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Diese Verbindung schmilzt bei 117 bis 119°C.
 Man erhält sie in einer Ausbeute von 10% nach dem Versuch einer Reinigung von rohem 2',4'-Dinitro-5'-fluor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid mit K_2CO_3 in Ethanol (Gehalt an verzweigtem Isomeren über 99%).
 Analyse für $C_{12}H_8F_7N_3O_6$:
 Berechnet: C 34,04; H 1,89; N 9,93;
 Gefunden: C 34,19; H 1,80; N 10,15

Beispiel 47

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(pentafluorethoxy)propionanilid
 Diese Verbindung erhält man in einer Ausbeute von 51% im Gemisch mit 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-3-(pentafluorethoxy)propionanilid und einer nicht identifizierten dritten Komponente.
 Analyse für $C_{11}H_4BrF_9N_2O_4$:
 Berechnet: C 27,56; H 0,84; N 5,85;
 Gefunden: C 27,46; H 0,91; N 5,75.

Beispiel 48

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(pentafluorethoxy)propionanilid
 Das Gemisch des vorherigen Beispiels wird durch Behandlung mit K_2CO_3 in Ethanol gereinigt, wodurch man die gewünschte Verbindung erhält.
 Schmelzpunkt 49°C; Ausbeute 50% (14% nicht identifizierte dritte Komponente).
 Analyse für $C_{11}H_4BrF_9N_2O_4$:
 Berechnet: C 27,58; H 0,84; N 5,85;
 Gefunden: C 27,80; H 1,04; N 6,08.

Beispiel 49

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(octafluormorpholino)-propionanilid
 Schmelzpunkt 50 bis 52°C; Ausbeute 74% („ber 99% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{13}H_4BrF_{12}N_3O_4$:
 Berechnet: C 27,20; H 0,70; N 7,32;
 Gefunden: C 27,42; H 0,75; N 7,32.

Beispiel 50

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluor-n-propoxy)propionanilid
 Schmelzpunkt 49 bis 51°C; Ausbeute 35%.
 Durch F^{19} -NMR wird auch 2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(nonafluor-n-butoxy)propionanilid als geringe Komponente festgestellt.
 Analyse für $C_{12}H_4BrF_{11}N_2O_4$:
 Berechnet: C 27,22; H 0,76; N 5,29;
 Gefunden: C 26,99; H 0,72; N 5,55.

Beispiel 51

2',4'-Dinitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluor-n-propoxy)propionanilid
 Öl; Ausbeute 50%
 Durch F^{19} -NMR wird auch 2',4'-Dinitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(nonafluor-n-butoxy)propionanilid als geringe Komponente festgestellt.
 Analyse für $C_{12}H_4F_{11}N_3O_6$:
 Berechnet: C 29,11; H 0,81; N 8,49;
 Gefunden: C 29,31; H 1,05; N 8,56.

Beispiel 52

2'-Brom-4'-nitro-2-(trifluormethyl)-2,3,3,4,4,5,5,5-octafluorvalerianilid
 Schmelzpunkt 39 bis 40°C; Ausbeute 44% (Reinisomeres).
 Analyse für $C_{12}H_4BrF_{11}N_2O_3$:
 Berechnet: C 28,07; H 0,78; N 5,46;
 Gefunden: C 28,42; H 0,96; N 5,67.

Beispiel 53

2'-(Trifluormethyl)-4'-brom-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid
 Schmelzpunkt 37 bis 40°C; Ausbeute 49% (81% verzweigtes Isomeres).
 Analyse für $C_{11}H_4BrF_{10}NO$:
 Berechnet: C 30,30; H 0,92; N 3,21;

Beispiel 54

2',5'-Dichlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Octadecyltrimethylammoniumsalz-Monohydrat
Schmelzpunkt 80 bis 82°C; Ausbeute 99% (96% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{31}H_{50}Cl_2F_7N_3O_4$:

Berechnet: C 51,81; H 7,01; N 5,74;

Gefunden: C 49,75; H 5,56; N 5,42.

Beispiel 55

2',5'-Dichlor-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(trifluormethyl)propionanilid-Hexadecyltrimethylammoniumsalz-Monohydrat
Schmelzpunkt 79 bis 81°C; Ausbeute 99% (94% verzweigtes Isomeres).

Analyse für $C_{29}H_{46}Cl_2F_7N_3O_4$:

Berechnet: C 49,43; H 6,53; N 5,96;

Gefunden: C 47,65; H 6,11; N 7,16.

Beispiel 56

2'-Cyano-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluor-n-propoxy)propionanilid

Schmelzpunkt 96%; Ausbeute 17%.

Durch F^{19} -NMR wird auch 2'-Cyano-4'-nitro-2,3,3,3-tetrafluor-2-(nonafluor-n-butoxy)propionanilid als geringe Komponente festgestellt.

Analyse für $C_{13}H_4F_{11}N_3O_4$:

Berechnet: C 32,86; H 0,85; N 8,84;

Gefunden: C 33,06; H 1,14; N 8,69.

Beispiel 57

2',4'-Dinitro-5'-fluor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluor-n-propoxy)propionanilid

Öl; Ausbeute 62%.

Durch F^{19} -NMR wird auch 2',4'-Dinitro-5'-fluor-2,3,3,3-tetrafluor-2-(nonafluor-n-butoxy)propionanilid als geringe Komponente festgestellt.

Analyse für $C_{12}H_3F_{12}N_3O_6$:

Berechnet: C 28,09; H 0,59; N 8,19;

Gefunden: C 27,99; H 0,75; N 8,27.

Beispiel 58

2',4'-Dinitro-2-(trifluormethyl)-2,3,3,4,4,5,5,5-octafluorvaleranilid

Öl; Ausbeute 13%.

Analyse für $C_{12}H_4F_{11}N_3O_5$:

Berechnet: C 36,08; H 0,84; N 8,77;

Gefunden: C 30,36; H 0,88; N 8,98.

Beispiel 59

2',4'-Dinitro-5'-fluor-2-(trifluormethyl)-2,3,3,4,4,5,5,5-octafluorvaleranilid

Öl; Ausbeute 58%.

Analyse für $C_{12}H_3F_{12}N_3O_5$:

Berechnet: C 28,99; H 0,61; N 8,45;

Gefunden: C 29,20; H 0,84; N 8,71.

Beispiel 60

2'-Brom-4'-chlor-6'-cyano-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluor-n-propoxy)propionanilid

Öl; Ausbeute 51%.

Durch F^{19} -NMR wird auch 2'-Brom-4'-chlor-6'-cyano-2,3,3,3-tetrafluor-2-(nonafluor-n-butoxy)propionanilid als geringe Komponente festgestellt.

Analyse für $C_{13}H_3BrClF_{11}N_2O_2$:

Berechnet: C 29,21; H 0,61; N 5,68;

Gefunden: C 29,41; H 0,87; N 5,48.

Beispiel 61

2'-Brom-4'-nitro-2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-decafluor-2-(pentafluorethyl)hexananilid

Diese Verbindung wird ausgehend von 2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Decafluor-2-(pentafluorethyl)hexancarbonsäure durch Umwandlung des Säurefluorids mittels folgender elektrochemischer Fluorierung hergestellt.

In einem Teflonegefäß, daß mit einem Kühler aus rostfreiem Stahl ausgerüstet ist, welcher auf –40 bis –50°C gehalten wird, unterzieht man etwa 80 ml handelsüblichen wasserfreien Fluorwasserstoff einer Vorelektrolyse zur Entfernung der letzten Wasserspuren. Hierzu wird eine Elektrodenanordnung mit einer Größe von etwa 33 cm² verwendet, die aus alternierenden Platten aus Nickel und Kohlestahl besteht und die man unter einer Stickstoffatmosphäre auf einer maximalen Stromdichte von etwa 20 mA/cm² und bei oder unter einer Zellspannung von 5,2 Volt im Vergleich zu einer Kupferbezugselektrode hält. Man gibt 4,1 g der Säure zu und schickt Strom in einer Menge von etwa 0,5 A/h durch. Das Reaktionsgemisch wird dann viermal mit je 20 ml $CFCl_3$ extrahiert, und die Extrakte gibt man zu 1,6 g 2-Brom-4-nitroanilin und 1,5 g Triethylamin in 25 ml Methylchlorid. Man wäscht die organische Schicht mit verdünnter Salzsäure, trocknet über Magnesiumsulfat, verdampft und chromatographiert den Rückstand über Siliciumdioxidgel mit Toluol, wodurch man ein Rohgemisch erhält, dessen F^{19} -NMR-Spektrum mit dem Spektrum des gewünschten Produkts übereinstimmt. Das Rohgemisch wird erneut chromatographiert und mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Hexan (1:5) eluiert, wodurch man zu 100 mg des gewünschten Anilids als Öl in einer Ausbeute von 1,6% gelangt.

Analyse für $C_{14}H_4BrF_{15}N_2O_3$:

Berechnet: C 27,43; H 0,66; N 4,57;

Gefunden: C 27,56; H 0,73; N 4,75.

Insektizide Brauchbarkeit

Die erfindungsgemäßen Verbindungen verfügen, wie bereits erwähnt, über eine hervorragende insektizide und arachnizide Wirksamkeit.

Typische erfindungsgemäße Verbindungen wurden entsprechend untersucht und haben sich hierbei als hochwirksam gegen eine Vielfalt von Insekten und Arachniden erwiesen, zu denen die folgenden Vertreter gehören:

Spodoptera eridania	Larve des Baumwollwurms
Tetranychus urticae	Blattspinnmilbe
Aphis gossypii	Melonenblattlaus
Diabrotica undecimpunctata howardi	Larve des Maiswurzelwurms
Heliothis zea	Baumwollkapselwurm
Dalbulus malidis	Maiszikade
Agrotis ipsilon	Ypsiloneule
Plutella xylostella	Gemüsemotte
Blatella germanica	Deutsche Schabe

Die Verbindungen der Beispiele 1 und 36 wurden an zahlreichen Gebieten im Mittelwesten der Vereinigten Staaten von Amerika bezüglich ihrer Wirksamkeit zur Bekämpfung von Maiswurzelwürmern untersucht. Hierbei wurden auch Beobachtungen bezüglich verschiedener Parameter für eine Phytotoxizität angestellt. Jede Verbindung wurde als Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10% formuliert und in Mengen von 0,85 bis 3,4 g je Reihe mit einer Länge von 30,5 m angewandt. An den meisten Stellen führten die Verbindungen zu einer Bekämpfung des Maiswurzelwurms ohne Phytotoxizität. An einigen Stellen wurde auch eine Phytotoxizität beobachtet, und zwar vor allem bei höheren Anwendungsmengen. Die Phytotoxizität äußerte sich in Form einer gewissen Verzögerung des Auflaufens, wobei die Verbindung des Beispiels 1 zusätzlich auch eine Schädigung der Nutzpflanzen beim Auflaufen, eine Schädigung der Wurzeln zu Anfang und in der Mitte der Saison und eine Schädigung der Nutzpflanzen in der Mitte der Saison zeigte. Die Phytotoxizität wurde trotz der Tatsache beobachtet, daß bei vielen dieser Versuche mit einer Nachdruckradanordnung gearbeitet wurde, und dies deutet auf die Notwendigkeit hin, daß man für eine noch bessere Trennung der vorliegenden Verbindungen von der Maissaat oder eine noch sicherere Formulierung Sorge tragen muß.

Bei in Europa durchgeführten Feldversuchen ergab die Anwendung aller Verbindungen in Wirkstoffkonzentrationen von 1 bis 4 kg/ha auf Weizen, Kartoffeln und Zuckerrüben eine Bekämpfung von Drahtwürmern.

Die Verbindung von Beispiel 1 zeigt jedoch eine Nutzpflanzenschädigung von Weizen und Kartoffeln, und beide Verbindungen ergeben eine unannehmbar Schädigung von Zuckerrüben.

Die Anwendung der Verbindung von Beispiel 36 zeigt keine Schädigung von Viehgras. Bei diesem Versuch wurden zwar keine Daten über eine insektizide Wirksamkeit erhalten, doch deutet diese Erkenntnis darauf hin, daß sich die vorliegenden Verbindungen auch zur Bekämpfung von Ameiseninsekten verwenden lassen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gegen Organismen wirksam, die das Blattwerk angreifen, und wirken auch gegen Organismen, die im Boden leben und die Wurzeln und andere, im Boden befindliche Teile von Pflanzen angreifen.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher auf ein Verfahren zur Inaktivierung eines Insekts oder Arachnids gerichtet, indem man den Lebensraum des Insekts oder Arachnids mit einer wirksamen Menge einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen behandelt.

Zu Insekten und Arachniden, gegen die das vorliegende Verfahren angewandt werden kann, gehören die verschiedenen oben angegebenen Arten und auch noch viele andere Arten.

Beispiele für derartige Insekten sind folgende:

Coleoptera

Anthonomus grandis	Baumwollkapselkäfer
Conotrachelus nenuphar	Pflaumenstecher
Curculio caryae	Pecannußbohrer
Diabrotica spp.	Wurzelwürmer und Gurkenkäfer
Echinocnemus squameus	Reispflanzenkäfer
Epitrix hirtipennis	Tabakerdfloh
Eutheola humilis rugiceps	Zuckerrübenkäfer
Hypera postica	Luzerneblattnager
Leptinotarsa decimlineata	Koloradokartoffelkäfer
Lissorhoptrus oryzophilus	Reisrüsselkäfer
Oulema orysae	Reishähnchen
Phyllotreta striolata	Streifiger Erdfloh
Melanotus spp. und	Schnellkäferlarven und
Agrotis spp.	Drahtwürmer
Stenolophus lecontei	Maiskornkäfer
Popillia japonica	Japankäfer
Sphenophorus maidis	Großer Maiskäfer
Systema blanda	Fahlstreifiger Erdfloh

Diptera

Contarinia sorghicola	Hirsegallmücke
Dacus dorsalis	Orientalische Fruchtfliege
Liriomyza spp.	Blattminierfliege
Rhagoletis pomonella	Apfelfruchtfliege

Hylemia spp. und Delia spp.	Wurzelfliegen und Saatenfliegen
Heteroptera	
Anasa tristis	Kürbiswanze
Blissus leucopterus	Getreidewanze
Euschistus servus	Braune Stinkwanze
Lygus lineolaris	Gemeine Pflanzenwanze
Nezara viridula	Grüne Reisswanze
Pseudatomoscelis seriatus	Baumwollfloh
Homoptera	
Clastroptera achatina	Pecannußwanze
Empoasca fabae	Kartoffelzikade
Eriosoma lanigerum	Wollige Apfelblutlaus
Fiorinia theae	Teeschildlaus
Graminella nigrifrons	Schwarze Schildwanze
Icerya purchasi	Wollschildlaus
Laodelphax striatellus	Kleine braune Pflanzenwanze
Lepidosaphes ulmi	Kommaschildlaus
Myzus persicae	Grüne Pfirsichblattlaus
Nephotettix cincticeps	Grüne Reiszikade
Niloparvata lugens	Braunrückige Reiszikade
Phylloxera devastatrix	Pecanphylloxera
Planococcus citri	Zitrusschmierlaus
Psylla pyricola	Birnenblattfloh
Quadraspidiotus perniciosus	San Jose Schildlaus
Rhopalosiphum maidis	Maisblattlaus
Sipha flava	Gelbe Zuckerrohrlaus
Sogatella furcifera	Weißrückige Pflanzenzikade
Spissistilus festinus	Dreieckiger Luzernefloh
Trialeurodes vaporariorum	Kohlmottenschildlaus
Anuraphis maidiradices	Maiswurzellaus
Hymenoptera	
Atta spp.	Blattschneiderameisen
Camponotus spp.	Roßameisen
Dolichovespula spp.	Gelbe Wespen
Solenopsis invicta	Rote Feuerameise
Tetramorium caespitum	Straßenameise
Vespidae spp.	Hornissen und Wespen
Isoptera	
Coptotermes formosanus	Formosabodentermite
Reticulitermes flavipes	Gelbfüßige Bodentermite
Lepidoptera	
Agrotis spp. und andere Genera	Schneiderraupen
Alabama argillacea Baumwollblattraupe	Malvenbohnenraupe
Anticarsia gemmatilis	Baumwollzwergwickler
Buccalatrix thurberiella	Reisstengelbohrer
Chilo suppressalis	Fichtenwickler
Choristoneura fumiferana	Obstmade
Cydia pomonella	Kleiner Maisstengelbohrer
Elasmopalpus lignosellus	Pfirsichwickler
Grapholita molesta	Tabakknospenwurm
Heliothis virescens	Baumwollkapselwurm
Heliothis zea	Tomatenspringwurm
Keiferia lycopersicella	Europäischer Maiszünsler
Ostrinia nubilalis	Reisdickkopffalter
Parnara guttata	Roter Baumwollkapselwurm
Pectinophora gossypiella	Kleiner Kohlweißling
Pieris rapae	Gemüsemotte
Plutella xylostella	Sojabohnenspanner
Pseudoplusia includens	Violetter Reisstengelbohrer
Sesamia inferens	Ägyptische Baumwollraupe
Spodoptera littoralis	Baumwollwürmer
Spodoptera spp.	Glasflüglermotten
Synanthedon spp.	Kohlspanner
Trichoplusia ni	Gelber Reisbohrer
Tryporyza incertula	Grasmotten
Crambus spp.	

Orthoptera

Blatella spp.	Schaben
Gryllus spp.	Grillen
Melanoplus spp.	Heuschrecken
Periplaneta spp.	Schaben
Scapteriscus acletus	Maulwurfsgrille

Thysanoptera

Frankliniella tritici	Weizenblasenfuß
Sericothrips variabilis	Sojabohnenblasenfuß
Thrips simplex	Gladiolenblasenfuß
Thrips tabaci	Zwiebelblasenfuß

Zu Beispielen für Arachnide gehören die folgenden:

Familie	Wissenschaftlicher Name	Gewöhnlicher Name
ACARIDAE	Aleurobius farinae	Mehlmilbe
	Rhizoglyphus echinopus	Kartoffelknollenmilbe
	Rhizoglyphus elongatus	Langmilbe
	Rhizoglyphus rhizophagus	Gemeine Wurzelmilbe
	Rhizoglyphus sagittatae	Balsamwurzelmilbe
	Rhizoglyphus tarsalis	Rübenmilbe
ERIOPHYIDAE	Abacarus hystrix	
	Aceria brachytarsus	
	Aceria essigi	Brombeermilbe
	Aceria ficus	
	Aceria fraxinivorus	
	Aceria granati	
	Aceria parapopuli	Pappelmilbe
	Aceria sheldoni	Zitrusknospenmilbe
	Aceria tulipae	Tulpengallmilbe
	Aceria schlechtendali	Apfelgallmilbe
	Eriophyes convolvens	
	Eriophyes insidiosus	
	Eriophyes malifoliae	Apfelblattgallmilbe
	Eriophyes padi	Pflaumenzweigallmilbe
	Eriophyes pruni	Pflaumenblattgallmilbe
	Eriophyes pyri	Birnenblattgallmilbe
	Eriophyes ramosus	Wacholdermilbe
	Eriophyes ribis	Johannisbeergallmilbe
	Eriophyes vitis	Rebenblattgallmilbe
	Phyllocoptes gracilis	Himbeerblattmilbe
	Phyllocoptruta oleivora	Zitrusgallmilbe
	Phytoptus ribis	
	Trisetacus pini	Kieferngallmilbe
	Vasates amygdalina	David-Pfirsichmilbe
	Vasates cornutus	Pfirsichsilbermilbe
	Vasates eurynotus	Sellerierostmilbe
	Vasates schlechtendali	Blattrostmilbe
EUPODIDAE	Linopodes spp.	
PENTHALEIDAE	Halotydeus destructor	Rotfüßige Bodenmilbe
		Schwarze Sandmilbe
	Penthaleus major	Wintergetreidemilbe
PYEMOTIDAE	Siteroptes cerealium	
TARSONEMIDAE	Polyphagotarsonemus latus	Breitmilbe
	Steneotarsonemus pallidus	Zyklamenmilbe
TENUIPAPIDAE	Brevipalpus californicus	Kalifornische Zitrusmilbe
	Brevipalpus obovatus	
	Brevipalpus lewisi	Flachmilbe
	Tenuipalpes granati	
	Tenuipalpes pacificus	
TETRANYCHIDAE	Bryobia arborea	Braunmilbe
	Bryobia rubrioculus	
	Eotetranychus coryli	
	Eotetranychus lewisi	Lewisspinnmilbe

Familie	Wissenschaftlicher Name	Gewöhnlicher Name
	<i>Eotetranychus sexmaculatus</i>	Spinnmilbe
	<i>Eotetranychus weldoni</i>	Weldonmilbe
	<i>Eotetranychus willametti</i>	
	<i>Eutetranychus banksi</i>	Texanische Zitrusmilbe
	<i>Mediolata mali</i>	Apfelmilbe
	<i>Oligonychus ilicis</i>	Karminspinnmilbe
	<i>Oligonychus pratensis</i>	Banksgrasmilbe
	<i>Oligonychus ununguis</i>	Nadelholzspinnmilbe
	<i>Panonychus citri</i>	Zitruskarminmilbe
	<i>Panonychus ulmi</i>	Europäische Karminspinnmilbe
	<i>Paratetranychus modestus</i>	Maismilbe
	<i>Paratetranychus pratensis</i>	Dattelmilbe
	<i>Paratetranychus viridis</i>	Grünmilbe
	<i>Petrobia decepta</i>	Gerstenmilbe
	<i>Schizotetranychus celarius</i>	Bambusmilbe
	<i>Schizotetranychus pratensis</i>	Luzernemilbe
	<i>Tetranychus canadensis</i>	Kanadische Spinnmilbe
	<i>Tetranychus cinnabarinus</i>	Ziegelrote Spinnmilbe
	<i>Tetranychus mcdanieli</i>	McDanielspinnmilbe
	<i>Tetranychus pacificus</i>	Pazifikspinnmilbe
	<i>Tetranychus schoenei</i>	Schoenespinnmilbe
	<i>Tetranychus telarius</i>	Lindenspinnmilbe
	<i>Tetranychus urticae</i>	Gemeine Spinnmilbe
	<i>Tetranychus turkestani</i>	Erdbeerspinnmilbe
	<i>Tetranychus desertorum</i>	Wüstenspinnmilbe

Die vorliegenden Verbindungen werden in einer Art und Weise zur Bekämpfung von Insekten und Arachniden angewandt, wie dies in der Agrochemie üblich ist. Die Verbindungen können zwar allein angewandt werden, werden vorzugsweise jedoch in Form von Formulierungen mit herkömmlichen Hilfsstoffen eingesetzt, wie dies im später folgenden Abschnitt mit der Bezeichnung Formulierungen näher beschrieben wird. Die Menge an erfindungsgemäßen Verbindungen, die eine insektizide und/oder arachnizide Wirksamkeit ergibt, ist nicht kritisch und schwankt in einem breiten Bereich in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsort (Blattwerk, Boden und dergleichen), von der Empfindlichkeit des jeweiligen Insekts oder Arachnids, vom Ausmaß der Wirksamkeit der jeweils gewählten Verbindung, von den Wetterbedingungen und dem Zustand des Bodens und dergleichen. Werden die Verbindungen als Sprühformulierungen zur Behandlung von Blattwerk angewandt, dann sind sie im allgemeinen in Konzentrationen von 1 bis 5000 ppm wirksam. Niedrigere Konzentrationen, wie Konzentrationen von 1 bis 100 ppm, sind jedoch häufig genau wirksam.

Im Falle einer Bodenanwendung zur Bekämpfung von in der Erde lebenden Organismen ergeben Konzentrationen im Boden von 1 ppm oder weniger bis hinauf zu 50 ppm eine gute Wirksamkeit. Die wirksameren Vertreter dieser Verbindungsklasse zeigen bei niedrigeren Konzentrationen von 1 bis 10 ppm eine gute Wirksamkeit.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in herkömmlicher Weise. Werden die Verbindungen zur Bekämpfung von Maiswurzelwürmern oder anderer, im Boden lebender Organismen verwendet, die die Wurzeln von Pflanzen angreifen, dann wird es häufig bevorzugt, die jeweilige Verbindung als Band aufzutragen, daß sich längs der Nutzpflanzenreihe erstreckt und diese einschließt. Hierdurch wird ein maximaler Schutz der Nutzpflanzen möglich, während sich die Gesamtmenge der anzuwendenden Verbindung minimal halten läßt. Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung weisen ferner auch eine gewisse Phytotoxizität auf, so daß die Anwendung dieser Verbindungen mittels einer Technik bevorzugt ist, die einen Kontakt des Pestizids mit den Samen unterbindet, wie beispielsweise Nachdruckradanordnung.

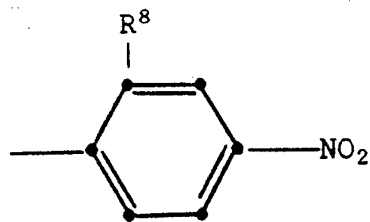
Bevorzugte Ausführungsformen

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zwar allgemein wirksam zur Bekämpfung zahlreicher Arten an Insekten und Arachniden, haben sich jedoch als ganz besonders wirksam für die Bekämpfung des Larvenzustands von Maiswurzelwürmern (Spezies *Diabrotica*) erwiesen. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Inaktivierung der Larven von Maiswurzelwürmern, das darin besteht, daß man den Lebensraum der Larven mit einer wirksamen Menge einer vorliegenden Verbindung behandelt.

Zusätzlich zu dieser bevorzugten Ausführungsform in bezug auf die Art der erfindungsgemäß zu bekämpfenden Insekten oder Arachnide gibt es auch bevorzugte Ausführungsformen unter den erfindungsgemäßen Verbindungen.

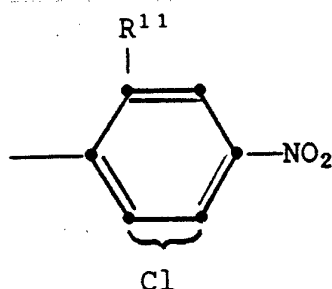
Von allen Verbindungen der Formeln I, II und III bestehen folgende Bevorzugungen:

- (1) eine Bevorzugung für R^3 = Wasserstoff,
- (2) eine Bevorzugung für R^4 = substituiertes Aryl der definierten Art, besonders für R^4 = substituiertes Phenyl der definierten Art, und insbesondere für die folgenden substituierten Phenylgruppen:
 - (a) in Stellung 2,4 disubstituiertes Phenyl der Formel



mit R^8 = Chlor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Trifluormethyl oder Nitro, und

- (b) in Stellung 2,4,5 (oder in Stellung 2,4,6) trisubstituiertes Phenyl der Formel



mit R^{11} = Brom, Chlor oder Methyl.

Bei den Verbindungen der Formel I bestehen folgende Bevorzugungen:

- (1) R^0 = Fluor und
- (2) jedes R^1 und R^2 = CF_3 , C_2F_5 oder C_3F_7 .

Von den erfindungsgemäßen Salzen sind die Ammoniumsalze bevorzugt, und von diesen Ammoniumsalzen sind die folgenden Salze besonders vorteilhaft: Hexadecyltrimethylammonium, Octadecyltrimethylammonium, Tributylammonium, Tris(2-hydroxyethyl)ammonium, Tris(2- oder 3-hydroxypropyl)ammonium und Dimethylbis(C_{10} – C_{18})ammonium.

Herbizide Wirksamkeit

Zusätzlich zu ihrer Wirksamkeit gegen Insekten und Arachnide weisen die vorliegenden Verbindungen auch eine gewisse herbizide Wirksamkeit auf. Die herbizide Wirksamkeit äußert sich im allgemeinen erst bei höheren Anwendungsmengen als die insektizide und/oder arachnizide Wirksamkeit. Die bevorzugte insektizide und/oder arachnizide Wirksamkeit der vorliegenden Verbindungen tritt daher im allgemeinen bei Konzentrationen auf, bei denen nur eine minimale oder überhaupt keine Phytotoxizität gegeben ist.

Typische Verbindungen der vorliegenden Erfindung wurden bezüglich ihrer herbiziden Wirksamkeit unter Anwendung üblicher Ausleseversuche beurteilt. Hierbei zeigte sich, daß die Verbindungen gewöhnlich bei Anwendungsmengen von 0,056 bis 0,9 kg/ha eine herbizide Wirksamkeit aufweisen. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Hemmung des Wachstums einer Pflanze, indem man die Pflanze mit einer wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung behandelt. Die Verbindungen können entweder vor dem Auflaufen zur Bekämpfung keimender Samen oder nach dem Auflaufen zur Bekämpfung einer bereits bestehenden Vegetation angewandt werden. Die Verbindungen werden vorzugsweise in der später beschriebenen Weise formuliert.

Andere Brauchbarkeiten

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung zeigen auch eine nematozide, fungizide, anthelmintische und ectoparasizide Wirksamkeit. Durch geeignete Auswahl der Anwendungsmengen und Anwendungsarten können die vorliegenden Verbindungen daher für diese anderen Brauchbarkeiten angewandt werden. Bei allen diesen Anwendungsarten werden die Verbindungen in üblicher Weise eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher auf ein Verfahren zur Hemmung eines pflanzenpathogenen fungalen Organismus gerichtet, indem man den Aufenthaltsort des Organismus mit einer hemmenden Menge einer erfindungsgemäßen Verbindung behandelt. Dieses Verfahren wird unter Anwendung von Techniken durchgeführt, wie sie für den Einsatz von Fungiziden üblich sind. Die Verbindungen lassen sich formulieren, wie dies im folgenden Abschnitt mit der Bezeichnung Formulierungen beschrieben ist. Im allgemeinen läßt sich eine gute fungizide Wirksamkeit bei Anwendungsmengen von 0,56 bis 5,6 kg Wirkstoff pro Hektar erwarten.

Formulierungen

Für die verschiedenen Anwendungszwecke werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise zusammen mit einem geeigneten landwirtschaftlich annehmbaren Träger formuliert. Eine solche Formulierung enthält gewöhnlich etwa 0,05 bis etwa 95,0 Gew.-% Wirkstoff. Zu Beispielen für solche Zusammensetzungen gehören Sprühformulierungen, wie benetzbare Pulver, wäßrige Suspensionen und emulgierbare Konzentrate, sowie feste Zusammensetzungen, wie Stäube, Granulate und trockenfließfähige Pellets. Die Verbindungen können auch mit einem Düngemittel formuliert und auf einem Boden angewandt werden, wodurch sich sowohl eine erfindungsgemäße Wirkung als auch eine Düngung der Nutzpflanzen ergibt.

Sprühformulierungen haben die Form konzentrierter Zusammensetzungen, aus denen sich durch Verdünnung mit Wasser wäßrige Dispersionen oder Emulsionen bilden lassen, die den Wirkstoff in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-% enthalten. Solche wäßrigen Dispersionen oder Emulsionen werden auf die Pflanzen oder auf den Boden gesprüht. Die konzentrierten Zusammensetzungen können entweder Feststoffe, bei denen es sich gewöhnlich um benetzbare Pulver oder trockenfließfähige Produkte handelt, oder Flüssigkeiten sein, die gewöhnlich emulgierbare Konzentrate und wäßrige Suspensionen darstellen. Ein typisches benetzbare Pulver besteht aus einem innigen Gemisch aus einem erfindungsgemäßen Wirkstoff, einem inerten Träger und oberflächenaktiven Mitteln. Die Konzentration des Wirkstoffs beträgt gewöhnlich etwa 25 bis etwa 90 Gew.-%. Der inerte Träger wird normalerweise ausgewählt aus Attapulgitonen, Montmorilloniten, Diatomeenerden, Kaoliniten oder gereinigten Silicaten. Wirksame oberflächenaktive Mittel, die etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% des benetzbaren Pulvers ausmachen, werden aus den kondensierten Naphthalinsulfonaten, den Alkylsulfaten und den Alkylarylethoxylaten ausgewählt. Es können auch Suspendiermittel zugesetzt werden, wie sulfonierte Lignine.

Ein typisches emulgierbares Konzentrat enthält etwa 0,012 bis etwa 0,72 kg einer erfindungsgemäßen Verbindung pro Liter Flüssigkeit in Form einer Lösung in einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln und Emulgiermitteln. Das organische Lösungsmittel wird unter Berücksichtigung seines Löslichkeitsverhaltens und seiner Kosten ausgewählt. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören die Aromaten, insbesondere die Xylole und die schweren aromatischen Naphthalene. Es können auch hydrophile Colösungsmittel, wie Dimethylformamid, Cyclohexanon und Glycolether, wie 2-Methoxyethanol, mitverwendet werden. Ferner lassen sich auch andere organische Lösungsmittel verwenden, wie terpenische Lösungsmittel und Kerosin, Methylheptylketon und andere hochmolekulare Ketone, Cyclohexylacetat und andere hochmolekulare Ester. Zur Bildung emulgierbarer Konzentrate geeignete Emulgiermittel werden aus den Alkylbenzolsulfonaten, Naphthalinsulfonaten und nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln, wie Addukte aus Alkylphenol und Polyoxyethylen, ausgewählt und in ähnlichen prozentualen Mengen wie für benetzbare Pulver angewandt.

Eine wäßrige Suspension oder eine fließfähige Formulierung besteht aus einer feinvermahlenden Suspension des jeweiligen Wirkstoffs in Form einer Dispersion in einem System auf Wasserbasis. Diese Formulierungsart eignet sich vor allem für Verbindungen mit niedriger Wasserlöslichkeit. Die Wirkstoffkonzentration beträgt gewöhnlich etwa 15 bis 60 Gew.-%. Eine typische wäßrige Suspension setzt sich zusammen aus Netz- und Dispergiemitteln, Gefrierschutzmitteln, Verdickungs- und Körperbildungsmitteln sowie Wasser und Wirkstoff.

Staubformulierungen auf Basis einer erfindungsgemäßen Verbindung enthalten gewöhnlich etwa 0,1 bis etwa 50 Gew.-% der Verbindung. Stäube werden hergestellt durch innige Vermischung und feine Vermahlung des Wirkstoffs mit einem inerten Träger, wie gemahlenem Montmorillonit, Attapulgiton, Talkum, Vulkangestein, Kaolinton oder sonstigen inerten relativ dichten und wohlfeilen Substanzen.

Feste granulatartige Zusammensetzungen eignen sich zum Bodenauftrag der erfindungsgemäßen Verbindungen und enthalten den Wirkstoff in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 25 Gew.-%. Granulate bestehen aus einer erfindungsgemäßen Verbindung in Form einer Dispersion auf einem granulatartigen inerten Träger, wie grobgemahlenem Ton mit einer Teilchengröße von etwa 0,1 bis etwa 3 mm. Der Wirkstoff wird auf den Ton am einfachsten dadurch aufgebracht, daß man ihn in einem wohlfeilen Lösungsmittel, wie Aceton, Methylenchlorid, Xylol oder sonstigen Erdöllösungsmitteln, Methoxypropylenglycol und dergleichen, löst und die Lösung in einem geeigneten Feststoffmischer auf den klassierten Ton anwendet. Sodann entfernt man das Lösungsmittel zweckmäßigerweise durch Verdampfung, wobei eine solche Lösungsmittelentfernung nicht wesentlich ist. Stellt die jeweilige erfindungsgemäße Verbindung ein Öl dar, dann läßt sie sich wahlweise auch mit oder ohne Erhitzung direkt auf Ton versprühen. Sind die vorliegenden Verbindungen Feststoffe, dann kann man sie schmelzen und hierauf direkt auf Ton versprühen.

Typische erfindungsgemäße Formulierungen werden im folgenden angegeben.

Beispiel A

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%, Verbindung von Beispiel 24

Die Verbindung von Beispiel 24 wird in Aceton (in einem Verhältnis von 1 g Verbindung auf 4 g Aceton) gelöst. Man gibt Propylenglycol zu und rührt das Gemisch, worauf man das Ganze auf den Träger gießt, gründlich durchmischt und an der Luft trocknet.

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 24	10
Propylenglycol	5
Florex RVM* mit einer	85
Korngröße von 0,30 bis 0,70 mm	
	100

* RVM = gleichmäßig flüchtiges Material

Beispiel B

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10%, Verbindung von Beispiel 1

Die Verbindung von Beispiel 1 wird in Methylenchlorid (12%ige Lösung) gelöst, worauf man alles über den Träger gießt, gründlich durchmischt und an der Luft trocknet.

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1	10
Florex RVM mit einer	
Korngröße von 0,30 bis 0,70 mm	90
	100

Beispiel c

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10 %, Verbindung von Beispiel 36

Die Verbindung von Beispiel 36 wird nach dem gleichen Verfahren wie beim obigen Beispiel formuliert.

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 36	10
Florex RVM mit einer Korngröße von 0,30 bis 0,70 mm	<u>90</u>
	100

Beispiel D

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10 %, Verbindung von Beispiel 37

Die Verbindung von Beispiel 1 wird in Methylenchlorid gelöst, und die Lösung versetzt man langsam mit einer äquimolaren Menge an Tributylamin, wodurch das Salz von Beispiel 37 gebildet wird. Die das Salz von Beispiel 37 enthaltende Lösung gießt man dann über den Träger, durchmischt alles gründlich und trocknet an der Luft.

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 37	14,5
Lowe's Clay mit einer Korngröße von 0,40 bis 0,60 mm, Bloomfield, Missouri	<u>85,5</u>
	100

Beispiele E bis H

Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 10 %, Verbindung von Beispiel 36

Unter Anwendung des Verfahrens des vorliegenden Beispiels stellt man vier granulatartige Formulierungen mit einem Wirkstoffgehalt von 10% aus der Verbindung von Beispiel 1 und Dimethylbis(C₁₄–C₁₈)ammoniumchlorid her, wobei letzteres eine Reinheit von lediglich etwa 75% hat, so daß sich Formulierungen der Verbindung von Beispiel 36 ergeben. Es werden die folgenden vier Träger verwendet:

Oil-Dri Mississippi Grey Clay
Oil-Dri Mississippi Brown Clay
Florex Clay LVM (niedrig flüchtiges Material)
Lowe's Oran, Missouri Clay

Alle vier Formulierungen sind wie folgt zusammengesetzt:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 36	11,9
Träger	<u>88,1</u>
	100,0

Beispiele I und J

Herstellung eines Granulats mit einem Wirkstoffgehalt von 10 %, Verbindungen der Beispiele 1 und 36

Untersuchung von Trägern

Verschiedene Träger werden anhand granulatartiger Formulierungen mit einem Wirkstoffgehalt von 10%, die jeweils die Verbindungen der Beispiele 1 und 36 enthalten, beurteilt. Man löst jede Verbindung in Dichlormethan und durchmischt das Ganze, worauf man die Lösung auf den jeweiligen Träger gibt, gründlich durchmischt und an der Luft trocknet. Hierbei werden folgende Träger untersucht:

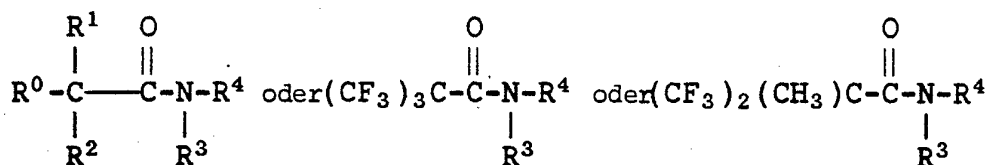
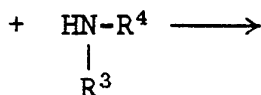
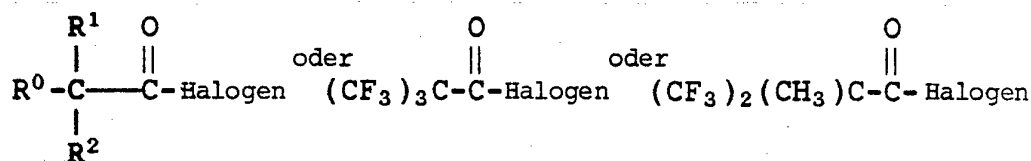
Oil-Dri Mississippi Grey Clay (dieser Ton wird auch als Agsorb RVM-MS bezeichnet);
Oil-Dri Mississippi Brown Clay (dieser Ton wird auch als Agsorb LVM-MS bezeichnet)
Oil-Dri Georgia White Clay — Oil-Dri Corporation
Florex RVM;
Florex LVM — Floridin Company
Agsorb LVM — Oil-Dri Corporation
Attapulgis RVM — Engelhardt Minerals
Bentonite Granular — American Colloid
Pike's Peak Clay (9-J) — General Reduction Corp.
KWK Volclay — American Colloid
Lowe's Oran Missouri Clay,
Lowe's Bloomfield, Missouri Clay — Lowe's Industrial Products, Inc.
Alle Formulierungen weisen die folgende gleiche Zusammensetzung auf:

Bestandteil	Gew.-%
Verbindung von Beispiel 1 oder Beispiel 36	10
Träger	<u>90</u>
	100

Auf Basis der obigen Formulierungen sind Oil-Dri Mississippi Grey Clay und Oil-Dri Mississippi Brown Clay bevorzugte Träger für die Stammverbindungen, während Florex LVM Clay und Lowe's Oran Missouri Clay bevorzugte Träger für die Salze darstellen.

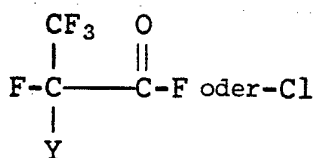
Ausgangsmaterialien

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können, wie bereits oben erwähnt, hergestellt werden durch Umsetzung eines Acylhalogenids und eines Anilins, 1-Aminonaphthalins oder 2-Amino-5-nitropyridins nach folgendem Reaktionsschema:



Diese Ausgangsmaterialien sind entweder bekannte Verbindungen oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Praktisch alle Aniline sind bekannte Verbindungen. Ferner sind auch 1-Aminonaphthalin und 2-Amino-5-nitropyridin bekannte Verbindungen.

Auch einige der Alkanoylhalogenide sind bekannte Verbindungen. Die folgenden Verbindungen werden in der angegebenen Literatur beschrieben:

**Y**

CN

CF₃n-C₃F₇**Literatur**

A, B, C

D, E

F, G

Ferner werden auch die folgenden Verbindungen in der angeführten Literatur erwähnt:

(CF₃)₃CCOF(CF₃)₂BrCCOF(CF₃)₂ClCCOF(CF₃)₂(CH₃)CCOF

Literatur D

Literatur H

Literatur I

Literatur J

Literaturhinweise

- A. US-PS 4 031 124 (1977)
- B. US-PS 3 933 767 (1976)
- C. US-PS 3 852 326 (1974)
- D. US-PS 3 113 967 (1963)
- E. J. Am. Chem. Soc. **84**, 4275 (1962)
- F. US-PS 4 172 016 (1979)
- G. J. F. Chem. **12**, 1 bis 25 (1978)
- H. Chem. Abs. **56**, 312 b (1961)
- I. Tetrahedron **27**, 3345 bis 3355 (1971)
- J. J. F. Chem. **29**, 471 bis 474 (1985)

Andere Alkanoylhalogenidausgangsmaterialien können in analoger Weise hergestellt werden.

Ferner kann auch der Großteil der Ausgangsalcanoylhalogenide durch elektrochemische Fluorierung von nicht fluorierten Vorläuferverbindungen wie folgt hergestellt werden:

Substituent am Ausgangsmaterial	Substituent am Vorläufer	Literatur
F	H	Hudlicky (folgende Tabelle)
CF ₃	CH ₃	(folgende Tabelle)
C ₂ F ₅	C ₂ H ₅	(folgende Tabelle)
n-C ₃ F ₇	n-C ₃ H ₇	(folgende Tabelle)
OR _f	OR	A
$\begin{array}{c} \text{R}_f \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_f \end{array}$	NR ₂	B,C,D

In ähnlicher Weise lassen sich auch viele Alkanoylhalogenid Ausgangsmaterialien ohne weiteres durch elektrochemische Fluorierung der oben angeführten Vorläufer herstellen, die bereits teilweise fluoriert sind.

Literaturhinweise:

- A. US-PS 2 594 272 (1952)
- B. GB-PS 666 733 (1952)
- C. Chem. Abs. **65**, 2140 g (1966)
- D. Chem. Abs. **62**, 16089 d (1965)

Bezüglich der Durchführung von elektrochemischen Fluorierungen wird allgemein auch das Buch Chemistry of Organic Fluorine Compounds von M. Hudlicky (Horwood Ltd., 1976), insbesondere Seite 73, hingewiesen.