

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156.079

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	156 079	(44)	28.07.82	3(51)	C 07 C 79/18
(21)	AP C 07 C / 227 422 7	(22)	25.07.80		
(31)	EE-2684	(32)	26.07.79	(33)	HU

(71) siehe (73)

(72) Kis-Tamás, Attila, Dr.; Mikite, Gyula, Dr. Dipl.-Chem.; Jakucs, Erzsébet; Kocsis, László, HU

(73) EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung neuer Nitroalkanolderivate

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Nitroalkanolderivaten, beispielsweise von 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diocetoxy-propen oder von 1-(3-Fluor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1. Die neuen Verbindungen sind als Pflanzenschutzmittel geeignet. Zur Herstellung von beispielsweise 1-Cyclohexyl-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan wird zunächst Cyclohexankarbaldehyd mit Nitroäthanol und Triäthylamin umgesetzt, später wird das Reaktionsgemisch mit Salzsäure zur Reaktion gebracht und Äther zugegeben. Nach Trennen der Phasen wird der Äther abdestilliert. Dem Rückstand werden Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid zugesetzt, woraufhin sich die gewünschte Verbindung bildet.

-1- 227422 7

14 157 55

Verfahren zur Herstellung neuer Nitroalkanolderivate

Anwendungsgebiet der Erfindung:

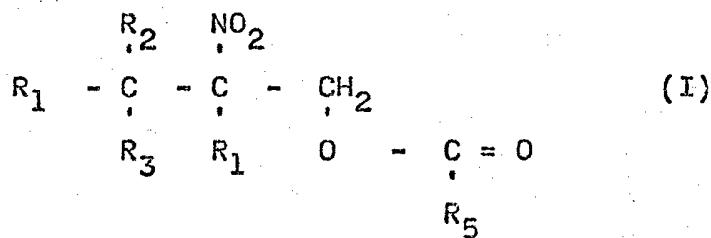
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Nitroalkanolderivate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß bestimmte Nitroalkanolderivate gegen humanpathogene Schädlinge wirksam sind und eine antihelmintische Wirkung auüben (GB-PS 1 449 540). Das 1-Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-propen-1 wurde in der Literatur beschrieben; über die biologischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurde nichts berichtet, und das beschriebene Herstellungsverfahren dieser Verbindung weicht von dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls ab.

Ziel der Erfindung:

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung neuer Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



worin

- R₁ eine C₂₋₁₂ Alkylgruppe, C₂₋₁₂ Alkenyl- oder Alkadienylgruppe, eine durch eine oder mehrere C₁₋₃ Alkylgruppen(n) substituierte C₄₋₁₂ Alkoxy-alkyl- oder Alkoxyalkenylgruppe, eine C₃₋₆ Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe, eine Furylgruppe, eine Nitrofurylgruppe oder eine gegebenenfalls durch einen oder mehrere Hydroxy-, C₁₋₄ Alkoxy-, Halogen-, Nitro-, C₁₋₄ Alkylendioxy- und/oder C₁₋₄ Alkanoyloxy-substituenten substituierte Phenylgruppe - wobei die Substituenten der Phenylgruppe identisch oder verschieden sein können - bedeutet,
- R₂ und R₄ jeweils getrennt für sich für Wasserstoff stehen oder zusammen eine Valenzbindung bilden,
- R₃ eine C₁₋₁₂ Alkanoyloxygruppe, eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Benzoyloxygruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt und
- R₅ eine C₁₋₁₂ Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Phenylgruppe bedeutet,
- mit der Bedingung, daß falls sowohl R₂ als auch R₄ Wasserstoff ist, R₁ von der unsubstituierten Phenylgruppe ver-

schieden ist und R_3 nur eine C_{1-4} Alkanoyloxygruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Benzoyloxygruppe bedeuten kann; und mit der weiteren Bedingung, daß falls R_2 und R_4 zusammen eine Valenzbindung bilden und R_5 für eine Methylgruppe steht, R_1 von der unsubstituierten Phenylgruppe verschieden ist.

Der in der Beschreibung verwendete Ausdruck " C_{2-12} Alkylgruppe" bezieht sich auf geradkettige oder verzweigte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen (z.B. Äthyl, n-Butyl, sek. Butyl, Tert. Butyl, N-Hexyl, n-Heptyl, 2,6-Dimethyl-heptyl usw.). Unter dem Ausdruck " C_{2-12} Alkenyl- oder Alkadienylgruppe" sind geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit einer oder zwei Doppelbindungen zu verstehen (z.B. Propenyl, Allyl, Buta-1,3-dienyl, 2,6-Dimethyl-hept-1-enyl usw.). Die "Alkoxygruppen" können geradkettig oder verzweigt sein (z.B. Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy usw.). Die " C_{3-6} Cycloalkylgruppe" kann z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sein. Die Cycloalkenylgruppen enthalten ebenfalls 3-6 Kohlenstoffatome (z.B. Cyclopentenyl, Caclohexenyl usw.). Falls R_1 eine Phenylgruppe bedeutet, kann diese gegebenenfalls einen oder mehrere identische oder verschiedene Substituenten tragen. Als Substituenten kommen Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom oder Jod), eine Hydroxygruppe oder C_{1-4} Alkoxy-, Nitro-, C_{1-4} Alkanoyloxy- und C_{1-4} Alkylendioxygruppen in Betracht. R_1 in der Bedeutung einer substituierten Phenylgruppe kann z.B. für 3-Methoxy-, 4-Methoxy-, 3,4-Dimethoxy-, 3,4,5-Tri-methoxy-, 3,4-Methylendioxy-, 3-Nitro-, 4-Nitro-, 4-Chlor-, 4-Brom-, 4-Fluor-, 3-Chlor-, 3-Fluor-, 3-Acetoxy-, 4-Acetoxy-, 3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl usw. stehen. Unter dem Ausdruck " C_{1-4} Alkanoyloxygruppe" sind geradkettige oder verzweigte Alkanoyloxygruppen (z.B. Acetoxy, Propionyl-oxy, Butyryloxy unsw.) zu verstehen. R_5 in der Bedeutung

einer halogensubstituierten Phenylgruppe kann z.B. 2-, 3- oder 4-Chlor-, 2-, 3- oder 4-Brom- oder 2,3-, 2,4- oder 2,5-Dichlorphenyl bedeuten. Als Halogensubstituenten der Phenylgruppe kommen die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluoratome in Betracht.

R_1 bedeutet vorteilhaft eine C_{6-10} Alkylgruppe, eine C_{3-10} Alkenylgruppe, eine Cyclopentylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine Furylgruppe oder eine gegebenenfalls durch einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene C_{1-4} Alkoxy-, Halogen-, Methylendioxy-, Nitro- oder C_{1-4} Alkanoyloxy-substituenten substituierte Phenylgruppe.

R_3 steht vorteilhaft für Wasserstoff oder Acetoxy und R_5 vorteilhaft für Methyl, Äthyl, Phenyl oder Chlorphenyl.

Eine besonders vorteilhafte Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bilden jene Derivate, in welchen R_1 für eine Phenylgruppe steht, welche gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C_{1-2} Alkoxygruppe(n), eine Methylen-dioxygruppe, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom substituiert sein kann, oder in welchen R_1 eine Cyclohexylgruppe oder eine 2-Furylgruppe bedeutet, R_2 und R_4 jeweils für ein Wasserstoffatom stehen oder zusammen eine Valenzbindung bilden, R_3 für Wasserstoff oder Acetoxy steht und R_5 Methyl ist.

Insbesondere vorteilhafte Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind die folgenden Derivate: 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan, 1-Cyclohexyl-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan, 1-(4-Methoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1, 1-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1, 1-(3-Fluor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan, 1,3-Diacetoxy-2-nitro-hexen und 1-(2-Furyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1.

Das 1-Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-propen-1 verfügt über insbesondere hervorragende biologische Eigenschaften.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in welchen R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten, bilden wegen den Assymetriezentren $C_{(1)}C_{(2)}$ vier Isomere. Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung sämtlicher Isomere.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind für Schädlingsbekämpfungsmittel geeignet.

Die obigen Verbindungen sind - mit Ausnahme des 1-Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-propen-1-s (R_1 = Phenyl, R_2 und R_4 bilden zusammen eine Valenzbindung, R_3 = Wasserstoff und R_5 = Acetoxy) neue Verbindungen. Die obige Verbindung wurde in der Literatur C.A. 63, 14750 g (1964); Bull. Chem. Soc. Jap. 38 (8), 1237-407 als Zwischenprodukt beschrieben, über die biologischen Wirkungen derselben wurde nichts erwähnt.

Baktericide und fungizide Präparate sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Darlegung des Wesens der Erfindung:

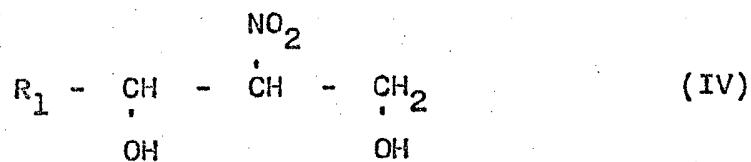
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin die Substituenten wie oben definiert sind.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_3 für C_{1-12} Alkenoyloxy oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Benzoxyloxy steht und R_2 und R_4 jeweils Wasserstoff bedeuten und R_1 und R_5 die obige Be-

deutung haben.

a1) eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV).



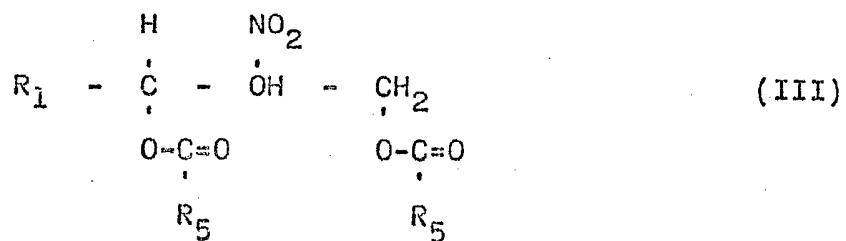
worin R_1 die obige Bedeutung hat, acyliert; oder

a2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



worin R_1 die obige Bedeutung hat, mit Nitroäthanol in Gegenwart einer Base umgesetzt und die erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel (IV) acyliert; oder

- b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_2 und R_4 zusammen eine Valenzbindung bilden, R_3 für Wasserstoff steht und R_1 und R_5 die obige Bedeutung haben, eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit einem organischen Amin oder Ammoniumacetat umgesetzt und nach Entfernen des gebildeten Wassers die gebildete Schiff'sche Base in Gegenwart des entsprechenden Säureanhydrids oder der entsprechenden Carbonsäure mit Nitroäthanol oder mit dem entsprechenden Nitroäthanalkanoat umgesetzt; oder
- c) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_3 für Wasserstoff steht, R_2 und R_4 zusammen eine Valenzbindung bilden und R_1 und R_5 die obige Bedeutung haben, eine Verbindung der allgemeinen Formel (III).



worin R_1 und R_5 die obige Bedeutung haben, in einem Lösungsmittel erwärmt oder mit einer Base behandelt.

Nach der Verfahrensvariante a) werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_3 für eine C_{1-12} Alkenoyloxygruppe oder eine gegebenenfalls halogensubstituierte Benzoxyloxygruppe steht und R_2 und R_4 jeweils Wasserstoff bedeuten, durch Acylierung einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV) hergestellt. Die Acylierung wird in sich bekannter Weise durchgeführt. Die Reinheit der Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) ist von besonderer Wichtigkeit, da die eventuellen Verunreinigungen die Überführbarkeit des Ausgangsstoffes und die Isolierbarkeit des erhaltenen acylierten Produktes erschweren. Die Acylierung wird mit üblichen Acylierungsmitteln, vorteilhaft mit Säurehalogeniden, insbesondere Säurechloriden, oder Säureanhydriden durchgeführt. Es ist zweckmäßig die Acylierung mit dem entsprechenden Säurechlorid bei einer Temperatur von $20-130^\circ\text{C}$ oder mit einem Säureanhydrid in Gegenwart einer starken Säure oder des dem verwendeten Säureanhydrid entsprechenden Säureschlorids bei $50-60^\circ\text{C}$ durchzuführen. Die gebildeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können aus dem organischen Lösungsmittel nach Waschen mit eiskaltem Wasser isoliert werden.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform dieser Verfahrensvariante werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) ohne Isolierung, im Reaktionsgemisch in welchem sie gebildet wurden, der Acylierung unterworfen.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) werden in sich bekannter Weise durch Umsetzung eines Aldehyds der allgemeinen Formel (II) mit Nitroäthanol in Gegenwart einer Base hergestellt. Die Umsetzung wird in einem organischen Lösungsmittel vollzogen. Als Reaktionsmedium können vorteilhaft apolare Lösungsmittel, Säureanhydride, Chloroform oder Alkanole dienen. Als Base können anorganische Basen (z.B. Alkalimetallhydroxide oder Alkalimetallcarbonate) oder tertiäre Amine (z.B. Triäthylamin oder N-Methyl-piperidin) eingesetzt werden. Die Base wird im allgemeinen in katalytischer Menge verwendet. Die Umsetzung wird vorteilhaft unter Kühlung bei einer Temperatur zwischen -5°C und -15°C durchgeführt.

Nach der Verfahrensvariante b) werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_2 und R_4 zusammen eine Valenzbindung bilden und R_3 für Wasserstoff steht, durch Umsetzung eines Aldehyds der allgemeinen Formel (II) mit einem organischen Amin oder Ammoniumacetat, Entfernen des gebildeten Wassers und Umsetzung der erhaltenen Schiff'schen Base mit Nitroäthanol in Gegenwart des entsprechenden Säureanhydrids oder der entsprechenden Carbonsäure oder mit dem entsprechenden Nitroäthanolalkanoat hergestellt.

Als organische Amine können in erster Reihe primäre Amine, insbesondere niedere Alkylamine (z.B. C_{1-6} Alkylamine, wie Methylamin, Äthylamin, n-Butylamin usw.) oder primäre aromatische Amine (z.B. Anilin) oder sekundäre Amine (z.B. Diäthylamin) eingesetzt werden. Die Umsetzung kann in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Benzol, Toluol, Xylool usw.) durchgeführt werden. Man arbeitet vorteilhaft unter Erwärmen (z.B. am Siedepunkt des Reaktionsgemisches).

Nach Entfernen des in der Reaktion gebildeten Wassers wird die erhaltene Schiff'sche Base mit Nitroäthanol in Gegen-

wart des entsprechenden Säureanhydrids oder der entsprechenden Carbonsäure oder mit dem entsprechenden Nitroäthanolalkanoat umgesetzt. Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R₅ eine Methylgruppe bedeutet, können durch Umsetzung des Schiff'schen Base mit Nitroäthanol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Eisessig oder mit Nitroäthanolacetat hergestellt werden. Die Umsetzung wird unter Erwärmen, zweckmäßig am Siedepunkt des Reaktionsgemisches durchgeführt. Das Endprodukt scheidet nach Abkühlen, Zugabe von Wasser oder teilweiser Entfernung des Lösungsmittels kristallin aus.

Nach der Verfahrensvariante c) werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R₃ für Wasserstoff steht und R₂ und R₄ zusammen eine Valenzbindung bilden, dadurch hergestellt, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) in einem Lösungsmittel erwärmt oder mit einer Base behandelt.

Nach einer Ausführungsform der Verfahrensvariante c) werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Adsorbents – zweckmäßig Silikagel – erwärmt. Als Lösungsmittel können vorteilhaft aliphatische Alkanole (z.B. Methanol, Äthanol usw.) eingesetzt werden. Die Reaktionstemperatur hängt vom Siedepunkt des Reaktionsmediums ab und beträgt etwa 40 bis 70°C.

Nach der anderen Ausführungsform der Verfahrensvariante c) werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) mit einer Base behandelt. Als Base können Alkalimetallcarbonate (z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat), Alkalimetallhydrogencarbonate (z.B. Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat) oder Alkalimetallacetate (z.B. Natrium- oder Kaliumacetat) verwendet werden. Die Umsetzung kann vor-

teilhaft in heterogener Phase unter Erwärmung - zweckmäßig bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches - oder in homogener Phase, in einem Alkanol bei ausreichender Kälte durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiele:

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzmumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Herstellung von 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan

19,6 g (0,1 Mol) 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd und 9,1 g (0,1 Mol) Nitroäthanol werden in einem Gemisch von 25 ml Methanol und 1 ml N-Methylpiperidin bei einer Temperatur von 0°C auf einem Eis-Wasser-Bad suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden lang gerührt, nach Zugabe von 50 ml Chloroform bei 0°C 72 Stunden lang stehen gelassen und mit 1 ml Essigsäure angesäuert. Das ausgeschiedene kristalline Produkt wird abfiltriert, mit Chloroform und eiskaltem (0°C) Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 19,7 g (66,64 %) 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol erhalten. F.: 155 - 159°C.

9,7 g (0,0337 Mol) 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol werden in einem Gemisch von 13,78 g (0,135 Mol) Essigsäureanhydrid und 2,6 g Acetylchlorid 4 Stunden lang bei 60°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt und auf 50 g Eis gegossen. Die Kristallisierung beginnt sofort. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, dreimal mit je 15 ml eiskaltem Wasser und mit etwas (etwa 3 ml) Isopropanol gewaschen und getrocknet. Es werden 11,3 g (90,12 %)

der im Titel genannten Verbindung erhalten.

F.: 107 - 109°C.

Analyse (auf die Formel C₁₆H₂₁NO₉):

berechnet: C % = 51,75, H % = 5,70, N % = 3,77;

gefunden: C % = 51,69, H % = 5,65, N % = 3,73.

Beispiel 2

Herstellung von 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan

83,1 g (0,5 Mol) 3,4-Dimethoxy-benzaldehyd und 45,5 g (0,5 Mol) Nitroäthanol werden in Gegenwart von 2,5 ml Triäthylamin als Katalysator suspendiert und auf einem Eis-Wasser-Bad bei 5°C 5,5 Stunden lang gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden innerhalb von 5 Stunden 30 ml Chloroform in kleinen Portionen zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden lang unter Kühlung stehengelassen und mit 2 ml Essigsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Chloroform und eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 96,1 g (74,7 %) 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol erhalten. F.: 134 - 138°C.

12,85 g (0,05 Mol) 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol werden in einem Gemisch von 20,4 g Essigsäure-anhydrid und 3,92 g Acetylchlorid bei 50°C 5 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und auf Eis gegossen. Die erhaltene ölige Substanz wird zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen und dekantiert. Nach Zugabe von 20 ml Isopropanol findet die Kristallisierung statt. Das ausgeschiedene kristalline Produkt wird abfiltriert, einmal mit je 5 ml Isopropanol und 10 ml n-Hexan gewaschen und getrocknet. Es werden 11,1 g (65,1 %) der im Titel genannten Verbindung erhalten. F.: 85 - 88°C.

Analyse (auf die Formel $C_{15}H_{19}NO_8$):

berechnet: C % = 52,78, H % = 5,61, N % = 4,10;

gefunden: C % = 52,72, H % = 5,58, N % = 4,12.

Beispiel 3

Herstellung von 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxypropan

7,55 g (0,05 Mol) 4-Nitro-benzaldehyd und 4,55 g (0,05 Mol) Nitroäthan werden in einem Gemisch von 30 ml Methanol und 0,2 ml Triäthylamin suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C bis zum Auflösen (etwa 30 Minuten) gerührt und danach bei 0°C 20 Stunden lang stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit 0,2 ml Essigsäure und 0,2 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH 2). Nach Zugabe von 20 ml eiskaltem Wasser werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Es werden 8,5 g (70,24 %) 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-propanediols erhalten.

F.: 105 - 107°C.

8,5 g (0,035 Mol) 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol werden in einem Gemisch von 14 g (0,13 Mol) Essigsäureanhydrid und 1 g Acetylchlorid 3 Stunden lang bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, auf 60 g Eis gegossen und gründlich gerührt. Das Wasser wird dekantiert, dem wachsartigen Rückstand werden 10 ml Isopropanol gegeben. Bei 0°C lässt man auskristallisieren. Das ausgeschiedene kristalline Produkt wird abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und bei 20°C getrocknet. Es werden 8,8 g (77 %) der Titelverbindung erhalten.

F.: 63 - 66°C.

Analyse: (auf die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_8$):

berechnet: C % = 47,85, H % = 4,32, N % = 8,58;

gefunden: C % = 47,74, H % = 4,19, N % = 8,62.

Beispiel 4

Herstellung von 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-diopropionyl-propan

3,0 g 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-propan-diol werden in 10 ml Propionsäureanhydrid suspendiert. Nach Zugabe von 0,05 ml konzentrierter Schwefelsäure geht die Verbindung sofort in Lösung. Die gebildete Lösung wird bei 20°C 12 Stunden lang stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert. Es werden 1,5 g (42,4 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 61,5 - 65,6°C.

Analyse (auf die Formel C₁₅H₁₈N₂O₈):

berechnet: C % = 50,84, H % = 5,12, N % = 7,90, O % = 36,12
gefunden: C % = 50,37, H % = 5,30, N % = 7,98.

Beispiel 5

Herstellung von 1-(4-Acetoxy-3-methoxy-phenyl-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan

30 g (0,15 Mol) Acetylvanillin werden bei -2°C in 40 ml Chloroform suspendiert. Der Suspension werden 13,65 g (1,15 Mol) Nitroäthanol und 0,2 ml Triäthylamin mit einer solchen Geschwindigkeit tropfenweise zugegeben, daß die Temperatur 10°C nicht übersteigt (etwa 5 Minuten). Während der Zugabe wird der Kolben geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird bei -5°C stehengelassen, Nach etwa 3 Stunden beginnt die Kristallisierung. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden lang bei -5°C stehengelassen und mit 0,3 ml Essigsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Es werden 14,5 g (32,8 %) des Produktes erhalten. F.: 89 - 98°C.

12,1 g (0,04 Mol) des oben erhaltenen Produktes werden bei 20°C in 24,2 ml Essigsäure suspendiert. Nach Zugabe von 24,2 ml Acetylchlorid steigt die Temperatur auf 40°C, und das Produkt geht in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden lang gerührt, auf Eis gegossen, gerührt und dekantiert. Nach Zugabe von 10 ml Isopropanol wird das Gemisch 12 Stunden lang bei -5°C gehalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Es werden 10,5 g (67,8 %) der Titelverbindung erhalten.
F.: 97 - 100°C. Das obige Produkt wird in einem Gemisch von 80 ml Isopropanol und 10 ml Chloroform bei 70°C gelöst und umkristallisiert. Es werden 9,1 g (58,7 %) des reinen Produktes erhalten. F.: 103,5 - 106,5°C.

Analyse (auf die Formel C₁₆H₁₉NO₉):

berechnet: C % = 50,42, H % = 5,36, N % = 4,00;

gefunden: C % = 52,00, H % = 4,95, N % = 3,87.

Beispiel 6

Herstellung von 1-Cyclohexyl-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan

9,5 g (0,049 Mol) Cyclohexankarbaldehyd und 4,5 g (0,049 Mol) Nitroäthanol werden in einen, mit einem Rührer und einem Thermometer versehenen Kolben eingemessen. Nach Zugabe von 0,3 ml Triäthylamin wird das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang bei 0°C gerührt. Es werden 15 ml 0,5 N Salzsäure zugefügt, 30 Minuten lang gerührt, 40 ml Äther zugegeben und 10 Minuten lang gerührt. Die ätherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit 20 ml Äther gewaschen und noch einmal extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, das Lösungsmittel wird entfernt, und dem Rückstand werden 15 g (0,197 Mol) Essigsäureanhydrid und 2 ml Acetylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C gerührt, auf 50°C erwärmt, 2 Stunden lang bei

dieser Temperatur gerührt und auf 50 g Eis gegossen. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Produkt mit 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Der Extrakt wird mit Aktivkohle geklärt und filtriert, worauf das Lösungsmittel entfernt wird. Es werden 10,5 g (77,35 %) der Titelverbindung erhalten. Wie die Dünnschichtchromatographie ergab, ist das Produkt einheitlich; $R_f = 0,73$ (Benzol-Methanol-Aceton 90:10:1 - Silikagel GF 254).

Analyse (auf die Formel $C_{13}H_{21}NO_6$):

berechnet: C % = 54,35, H % = 7,31, N % = 4,87;
gefunden: C % = 53,27, H % = 7,74, N % = 4,86.

Beispiel 7

Herstellung von 1,3-Diacetoxy-2-nitro-tetradekan

4,5 g (0,024 Mol) Laurylaldehyd und 4,5 g (0,049 Mol) Nitroäthanol werden in einen mit einem Röhren versehenen Kolben eingemessen. Bei 0°C werden 0,5 ml Triäthylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 70 Stunden lang unter Kühlen stehengelassen. Nach Zugabe von 15 ml 0,5 N Salzsäure wird zweimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die ätherische Phase wird mit 3 Tropfen Essigsäure behandelt und danach mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung extrahiert, worauf der Äther abdestilliert wird. Dem Rückstand werden 18 g (0,176 Mol) Essigsäureanhydrid zugefügt, sodann werden 2 ml Acetylchlorid tropfenweise zugegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt innerhalb von 15 Minuten auf 30°C. Das Gemisch wird 2 Stunden lang bei 50°C gerührt, auf 50 g Eis gegossen und mit 50 ml Chloroform 10 Stunden lang gerührt. Die Phasen werden voneinander getrennt, und die wäßrige Schicht wird mit 50 ml Chloroform extrahiert und lösungsmittelfrei gemacht. Es werden 8,1 g (92,4 %) der Titelverbindung erhalten. Gemäß Dünnschicht-

chromatographie ist das Produkt einheitlich. $R_f = 0,8$ (Toluol-Äthylacetat 60:40 - Silikagel GF 254).

Beispiel 8

Herstellung von 1-(4-Brom-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan

Ein Gemisch von 18,5 g (0,1 Mol) p-Brom-benzaldehyd, 20 ml Methanol und 0,5 ml Triäthylamin wird auf -3°C gekühlt. Innerhalb einer Stunde werden 9,1 g (0,1 Mol) Nitroäthanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang bei $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dem Gemisch werden 50 ml Wasser zugegeben, und nach Abkühlen auf 5°C werden 30 ml 0,5 N Salzsäure zugefügt. Das Gemisch wird 10 Minuten lang gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Äther werden die Phasen voneinander getrennt. Der Äther wird abdestilliert, dem Rückstand werden 30 g (0,29 Mol) Essigsäureanhydrid und 2 ml Acetylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden lang bei 60°C gerührt, auf 100 g Eis gegossen und 3 Stunden lang gerührt. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert. Die Dünnschichtchromatographie zeigt die Einheitlichkeit des Produktes. $R_f = 0,76$ (Benzol-Methanol-Aceton 90:10:1). F.: $81\text{--}82^{\circ}\text{C}$. Es werden 28,7 g (79 %) der Titelverbindung erhalten.

Analyse (auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBrO}_6$):

berechnet: C % = 43,34, H % = 3,88, N % = 3,88, Br % = 22,20;

gefunden: C % = 43,54, H % = 4,09, N % = 3,91, Br % = 22,55.

Beispiel 9

Herstellung von 1-(4.Methoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

Ein Gemisch von 6,8 g (0,05 Mol) 4-Methoxy-benzaldehyd, 4,56 g (0,05 Mol) n-Butylamin und 100 ml Benzol wird unter einem

Wasserabscheideraufsatz zum Sieden erhitzt, bis die theoretische Menge von Wasser (0,05 Mol) abdestilliert wurde. Das Benzol wird abgedampft, dem Rückstand werden 6,65 g (0,05 Mol) Acetylnitroäthan, 26,0 ml Eisessig und 5,1 g (0,05 Mol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt, danach auf 20°C gekühlt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser beginnt die Kristallisierung auf Reibung. Das Gemisch wird zwecks Kristallisierung eine Nacht bei 0°C im Kühlschrank aufbewahrt, dann filtriert, mit kaltem Äthanol gewaschen und getrocknet. Es werden 3,0 g (26,8 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 80-82,5°C.)

Analyse (auf die Formel C₁₂H₁₃NO₅):

berechnet: C % = 57,37, H % = 5,21, N % = 5,58, O % = 31,94;
gefunden: C % = 57,38, H % = 5,44, N % = 5,45, O % = 31,73.

Beispiel 10

Herstellung von 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

a) Man verfährt wie im Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 19,6 g (0,1 Mol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd verwendet und dem Rückstand (24,6 g) 13,3 g (0,1 Mol + Überschuß) 17,6 %iges Essigsäureanhydrid zufügt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang auf einem heißen Wasserbad erwärmt, danach auf 20°C abgekühlt. Nach Zugabe von 28 ml Wasser wird das Gemisch eine Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Nach Unkristallisierung werden 4,0 g (12,8 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 61-70°C.

Analyse (auf die Formel C₁₄H₁₇NO₇):

berechnet: C % = 54,02, H % = 5,50, N % = 4,50;
gefunden: C % = 53,94, H % = 5,65, N % = 4,46.

b) 3,7 g (0,01 Mol) 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-propandiol-diacetat werden in 30 ml Methanol suspendiert. Der Suspension wird eine Lösung von 1 g (0,01 Mol) Kaliumacetat und 5 ml Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden lang auf einem eiskalten Wasserbad gerührt. Das ausgeschiedene kristalline Produkt wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden 2,8 g (90 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 61-70°C.

Analyse: (auf die Formel $C_{14}H_{17}NO_7$):

berechnet: C % = 54,02, H % = 5,50, N % = 4,50;

gefunden: C % = 53,54, H % = 5,65, N % = 4,46.

Beispiel 11

Herstellung von 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

a) Man verfährt wie im Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 15 g (0,1 Mol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd verwendet und dem Rückstand (25,2 g) 9,1 g (0,1 Mol) Nitroäthanol, 52 ml Eisessig und 24 g Essigsäureanhydrid zufügt. Es werden 6,4 g (22,7 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 106-108°C.

Analyse (auf die Formel $C_{13}H_{15}NO_6$):

berechnet: C % = 55,51, H % = 5,38, N % = 4,98;

gefunden: C % = 55,61, H % = 5,48, N % = 4,97.

b) Man verfährt wie im Beispiel 10b), mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 3,4 g (0,01 Mol) 1-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan verwendet. Es werden 2,6 g (92,52 %) der Titelverbindung erhalten.

Analyse (auf die Formel $C_{13}H_{15}NO_6$):

berechnet: C % = 55,51, H % = 5,38, N % = 4,98;

gefunden: C % = 56,02, H % = 5,53, N % = 4,92.

Beispiel 12

Herstellung von 1-(3,4-Methylendioxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

Man verfährt wie im Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 7,5 g (0,05 Mol) 3,4-Methylendioxybenzaldehyd verwendet. Es werden 4,6 g (34,7 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 126 - 128,5°C.

Analyse (auf die Formel C₁₂H₁₁NO₆):

berechnet: C % = 54,34, H % = 4,18, N % = 5,28;
gefunden: C % = 54,36, H % = 4,26, N % = 5,36.

Beispiel 13

Herstellung von 1-(2-Furyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

Man verfährt wie im Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß man dem Rückstand (38,6 g) 13,3 g (0,1 Mol) Acetylnitroäthanol, 52,0 ml Eiseessig und 12 g Essigsäureanhydrid zufügt. Nach Umkristallisierung werden 6,0 g (28,7 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 97-99°C.

Analyse (auf die Formel C₉H₇NO₅):

berechnet: C % = 51,68, H % = 3,37, N % = 6,70;
gefunden: C % = 50,76, H % = 4,35, N % = 6,65.

Beispiel 14

Herstellung von 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

6,52 g (0,02 Mol) 1-(4-Nitro-phenyl)-2-nitro-1,3-propanediol-diacetat werden bei 20°C in 20 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 1,3 g (0,011 Mol) pulverförmigem Kaliumkarbonat wird das Gemisch bei 20°C bis zum Auflösen

gerührt. Die Lösung wird allmählich auf 0°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 Stunden lang gerührt. Das ausgeschiedene kristalline Produkt wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden 4,0 g (75,2 %) der Titelverbindung erhalten.

F.: 109-111°C.

Analyse (auf die Formel C₁₁H₁₀N₂O₆):

berechnet: C % = 49,63, H % = 3,86, N % = 10,52;
gefunden: C % = 49,79, H % = 3,94, N % = 10,51.

Beispiel 15

Herstellung von 1-Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

a) Eine Glassäule mit einem Durchmesser von 25 mm wird in einer Länge von 30 cm mit Silikagel (0,063-0,200 mm, 70-230 mesh) gefüllt. Die Säule wird auf 45°C geheizt. Sodann wird durch sie eine Lösung von 5,62 g (0,02 Mol) ö-Phenyl-2-nitro-1,3-propandiol-diacetat und 150 ml Methanol gegossen. Die Säule wird mit 100 ml reinem Methanol nachgewaschen. Die vereinigten methanolischen Lösungen werden auf ein Volumen von etwa 20 ml eingeengt. Der Rückstand wird 2 Stunden lang im Kühlschrank aufbewahrt, das ausgeschiedene kristalline Produkt abfiltriert, mit etwas Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden 3,9 g (88,2 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 80-82°C.

b) 5,62 g (0,02 Mol) 1-Phenyl-2-nitro-1,3-propandiol-diacetat werden bei 20°C in 25 ml Methanol gelöst. Der Lösung wird eine Lösung von 2 g (0,02 Mol) Kaliumacetat in 7 ml Methanol zugefügt. Die erhaltene Reaktionslösung wird bei 20°C gerührt, die Kristallisierung beginnt nach etwa 15 Minuten. Das Gemisch wird in einem eiskalten Bad etwa 3 Stunden lang gerührt, filtriert, mit etwas gekühltem Methanol gewaschen und getrocknet. Es werden 4,1 g

(92,8 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 80-82°C.

Analyse (auf die Formel C₁₁H₁₁NO₄):

berechnet: C % = 59,80, H % = 4,97, N % = 6,34;

gefunden: C % = 60,56, H % = 5,32, N % = 6,33.

Beispiel 16

Herstellung von 1-(3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

4,1 g (0,011 Mol) 1-(3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan werden in einem Gemisch von 12 ml Aceton und 12 ml Methanol gelöst. Eine Lösung von 0,92 g (0,011 Mol) Natriumhydrogenkarbonat und 6 ml Wasser wird unter Rühren und Kühlen durch Eis zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden lang bei 0-2°C gerührt, der pH-Wert wird mit 10 %iger Salzsäure auf 2-3 eingestellt. Das organische Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck eingeengt. Dem Rückstand werden 10 ml Äthanol zugesetzt, und das Gemisch wird auf 0°C abgekühlt. Es werden 2,9 g (82 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 82-90°C. Nach Umkristallierung aus 15 ml Aceton werden 2,3 g (65 %) des bei 101 bis 102°C schmelzenden reinen Produktes erhalten.

Analyse (auf die Formel C₁₄H₁₅NO₇):

berechnet: C % = 54,37, H % = 4,89, N % = 4,53;

gefunden: C % = 54,87, H % = 5,03, N % = 4,54.

Beispiel 17

Herstellung von 1-(4-Chlor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1

50,55 g (0,16 Mol) 1-(4-Chlor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan werden in 300 ml Methanol gelöst. Das Gemisch wird auf 0°C abgekühlt. Nach Zugabe von 17,66 g (0,18 Mol)

Kaliumacetat wird das Reaktionsgemisch 6 Stunden lang gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 28,8 g (70 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 122-127°C.

Analyse (auf die Formel $C_{11}H_{10}ClNO_4$):

berechnet: C % = 51,58, H % = 3,94, Cl % = 13,87 N % = 5,48;
gefunden: C % = 51,66, H % = 4,56, Cl % = 13,89 N % = 5,41.

Beispiel 18

Herstellung von 1,3-Diacetoxy-2-nitro-5,9-dimethyl- -9-decen

30,8 g (0,2 Mol) 3,7-Dimethyl-6-oktenal (Citronellal) werden mit 18,2 g (0,2 Mol) Nitroäthanol in Gegenwart von 0,6 ml Triäthylamin als Katalysator 24 Stunden lang bei 0°C umgesetzt. Anschließend wird die Acylierung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie beim Beispiel 9 durchgeführt. Es werden als öliges Produkt 30,5 g (76,74%) der Titelverbindung erhalten.

Analyse (auf die Formel $C_{16}H_{27}NO_6$):

berechnet: C % = 58,34, H % = 8,26, N % = 4,25;
gefunden: C % = 59,22, H % = 8,58, N % = 4,05.

Beispiel 19

Herstellung von 1-(3-Fluor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy- -propan

Einem Gemisch von 6,0 g (0,05 Mol) 3-Fluor-benzaldehyd und 4,5 g (0,05 Mol) Nitroäthanol werden 0,5 ml Triäthylamin als Katalysator zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang gerührt, danach bei 0°C 72 Stunden lang stehengelassen. Dem entstandenen rohen 1-(3-Fluor-phenyl)-

-2-nitro-1,3-propandiol werden unter Röhren 15 g (0,15 Mol) Essigsäureanhydrid zugegeben, wonach tropfenweise 2 ml Acetylchlorid zugegeben wird. Das Gemisch wird 2 Stunden lang bei 50°C gerührt, und unter Röhren auf 100 g Eis gegossen. Die Kristallisierung des gebildeten ölichen Produktes beginnt innerhalb von etwa 15 Minuten. Das Rohprodukt wird vom Wasser getrennt, in 50 ml Chloroform gelöst, mit eiskaltem Wasser säurefrei gewaschen, mit Aktivkohle geklärt, filtriert und unter verminderter Druck lösungsmittelfrei gemacht. Es werden 10,8 g (72 %) der Titelverbindung erhalten. F.: 94°C.

Analyse (auf die Formel $C_{13}H_{14}NFO_6$):

berechnet: C % = 52,17, H % = 4,58, N % = 4,68;
gefunden: C % = 52,52, H % = 4,75, N % = 4,61.

Beispiele 20 - 27

Die in der Tabelle IV aufgezählten Verbindungen werden in Analogie zum Verfahren nach den vorherigen Beispielen hergestellt.

Beispiele 28 - 42

Die in der Tabelle V aufgezählten Verbindungen werden in Analogie zu den Verfahren nach den vorherigen Beispielen hergestellt.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	V e r b i n d u n g	Ausbeute %	DSC ^x R_f	Laufmittel (DSC) auf Silikagel Gf 254
20	1-(3-Cyclohexenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	68,3	0,73	Toluol-Äthylacetat 60:40
21	1-(4-Chlor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	82,5	0,7	Benzol-Methanol-Aceton 90:10:1
22	1-(2-Furyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	61	0,7	Benzol-Methanol-Aceton 90:10:1
23	2-Nitro-1,3-diacetoxy-pentan	51	0,82	Toluol-Äthylacetat 60:40
24	1,3-Diacetoxy-2-nitro-dekan	77,6	0,8	Toluol-Äthylacetat 60:40
25	1,3-Diacetoxy-2-nitro-4-hexen	42	0,82	Toluol-Äthylacetat 60:40
26	1,3-Diacetoxy-2-nitro-5,9-dimethyl-9-methoxy-dekan	78	0,83	Benzol-Methanol-Methyl-äthylketon 60:20:20
27	1-(4-Methoxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	71		

^x DSC = Dünnschichtchromatographie

- 25 - 227422 7

Tabelle V

Beispiel Nr.	V e r b i n d u n g	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C
28	1-(3-Fluor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	70,4	104,5-112
29	1-(3-Fluor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	10	106,5-114
30	1-Phenyl-2-nitro-1,3-di-(4-chlor-benzoyloxy)-propan	36	112,5-121
31	1-Phenyl-2-nitro-3-lauroyloxy-propen-1	75	71,5-74
32	1-Phenyl-2-nitro-1,3-di-lauroyloxy-propan	36	32 - 33,5
33	1-Phenyl-2-nitro-3-benzoyloxy-propen-1	73	86 - 88,5
34	1-(3-Chlor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	78	88 - 92
35	1-)3-Chlor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	69	84 - 88
36	1-(2-Chlor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	65	40 - 42
37	1-)3,4-Methylendioxy-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	87	86 - 88,5
38	1-(4,6-Dichlor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	72	51 - 62
39	1-(2,6-Dichlor-phenyl)-2-nitro-1,3-diacetoxy-propan	63	83,5- 88
40	1-(2,4-Dichlor-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	67	54,5- 58,5
41	1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-2-nitro-3-acetoxy-propen-1	73	90,5-103,7
42	1-Phenyl-2-nitro-3-propionyloxy-propen-1	68	43 - 45

227422 7

Beispiel 43

Die nach Beispiel 9 oder 15 hergestellte Verbindung wird in einer Mikronisiermühle auf 1-20/_u Korngröße zerkleinert. Das Mahlgut wird mit 1-5 % neutralem Benetzungsmittel (z.B. Atlox) und mit 20-60 Gew.% inertem Bindemittel (z.B. Kaolin oder Bentonit) homogenisiert. Es wird ein benetzungsfähiges Pulver erhalten.

Beispiel 44

Man geht nach der im Beispiel 43 beschriebenen Weise vor, mit dem Unterschied, daß im Laufe des Mahelns und Homogenisierens neben dem inertem Bindemittel noch eine Stabilitätssteigernde saure Puffersubstanz, z.B. Kalium- oder Natrium-dihydrophosphat, Milchsäure oder Weinsäure, in einer Menge von 10-20 % zugefügt wird. Das auf diese Weise erhaltene WP-Präparat enthält etwa 54-76 Gew.% Wirkstoff.

Beispiel 45

Man verfährt wie im Beispiel 43 oder 44, mit dem Unterschied, daß man 5-10 % das Anhaften steigernde Hilfssubstanz (Milchserumpulver) zugibt.

Beispiel 46

Die nach Beispiel 20 oder 22 hergestellte Verbindung wird in Isopropanol zu einer 0,1-1 %igen Lösung aufgelöst. Der Lösung werden 1-3 % in Isopropanol lösbares Benetzungsmittel (Atlox 3400B und 4851), 1 % das Anhaften steigernde Hilfssubstanz und 1-5 % Essigsäure zugefügt. Die Lösung wird mit einem Treibgas (wie Freon, Propan-Butangas, Kohlendioxyd) in Aerosolflaschen gefüllt, deren Düse ein freines Spray sichert.

Beispiel 47

Die nach Beispiel 20 hergestellte Verbindung wird auf 1-20_μ Korngröße gemahlen, dann wird das Mahlgut mit dem gleichen Gewicht eines inerten organischen Lösungsmittels (z.B. Xylol, Petroleum, Rapsöl) vermischt und im Laufe des Homogenisierens mit 5-7 % Benetzungsmittel ergänzt. Zwecks Erhöhung der Stabilität kann 5-10 % Essigsäure oder Propionsäure zugefügt werden.

Beispiel 48

Die nach Beispiel 11 hergestellte Verbindung wird in Chloroform gelöst, woraufhin die Lösung auf einen festen Träger mit einem Durchmesser von 0,8-1 mm (z.B. Dolomit, Perlit, granulierte Furfurolkleie, Kokspulver usw.) aufgebracht wird. Das erhaltene Mikrogranulat enthält 5-20 Gew.% Wirkstoff.

Beispiel 49

26 Gew.-Teile pulverisiertes Kaolin, 15 Gew.-Teile Stärke, 1 Gew.-Teil Talk und 5 Gew.-Teile nach Beispiel 1 hergestellte Verbindung werden homogenisiert. Der Mischung wird 0,5 Teil Tween 80 zugegeben. Inzwischen werden 2,5 Gew.-Teile Gelatine in 10 Gew.-Teilen Wasser zum Quellen gebracht und unter Zugabe von weiteren 15 Teilen warm gelöst. Die so erhaltene Lösung wird zu der obigen Pulvermischung gegeben. Nach Homogenisierung wird die erhaltene Masse durch ein 14-16 mesh Sieb granuliert und gesiebt. Der Wirkstoffgehalt des erhaltenen Mikrogranulats beträgt 10 %.

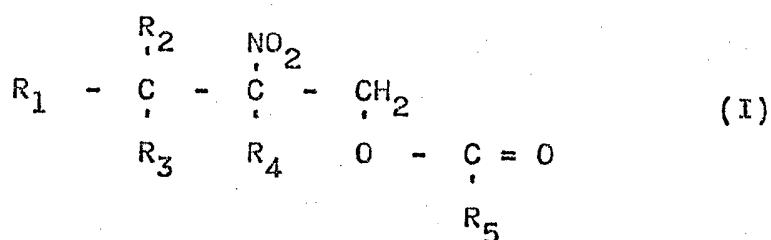
- 28 - 227422 7

Beispiel 50

Aus 6 Gew.-Teilen der nach Beispiel 15 hergestellten Verbindung wird eine 10 %ige Acetonlösung hergestellt, welche unter Umrühren einem Gemisch von 30 Gew.-Teilen Aceton, 2,5 Gew.-Teilen Hydroxypropylcellulose, 5 Gew.-Teilen Polyäthylenglykol 6000 und 20 Gew.-Teilen Wasser zugegeben wird. Es wird mit einem beliebigen, die Keimung nicht hemmenden Farbstoff gefärbt und zur Behandlung von Saatgut verwendet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

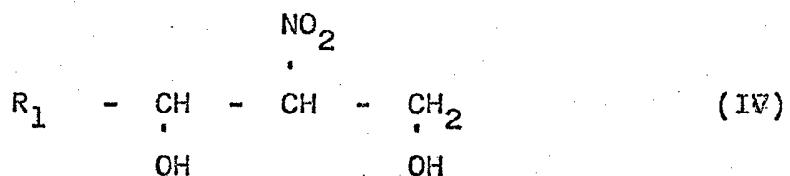


worin

- R₁ eine C₂₋₁₂ Alkylgruppe, C₂₋₁₂ Alkenyl- oder Alkadienylgruppe, eine durch eine oder mehrere C₁₋₃ Alkylgruppe(n) substituierte C₄₋₁₂ Alkoxyalkyl- oder Alkoxyalkenylgruppe, eine C₃₋₆ Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe, eine Furylgruppe, eine Nitrofurylgruppe oder eine gegebenenfalls durch einen oder mehrere Hydroxy-, C₁₋₄ Alkoxy-, Halogen-, Nitro-, C₁₋₄ Alkylendioxy- und/oder C₁₋₄ Alkanoyloxysubstituenten substituierte Phenylgruppe - wobei die Substituenten der Phenylgruppe identisch oder verschieden sein können - bedeutet,
- R₂ und R₄ jeweils Wasserstoff bedeuten oder zusammen eine Valenzbindung bilden,
- R₃ eine C₁₋₁₂ Alkanoyloxygruppe, eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Benzoyloxygruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt und
- R₅ eine C₁₋₁₂ Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Phenylgruppe bedeutet,
- mit der Bedingung, daß falls R₂ sowohl als auch R₄ Wasserstoff ist, R₁ von der unsubstituierten Phenylgruppe ver-

schieden ist und R_3 nur eine C_{1-4} Alkanoyloxygruppe oder eine gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatom(e) substituierte Benzoyloxygruppe bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß man

- a) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_3 für C_{1-12} Alkanoyloxy oder gegebenenfalls halogensubstituierte Benzoyloxy steht und R_2 und R_4 jeweils Wasserstoff bedeuten und R_1 und R_5 die obige Bedeutung haben,
- al) eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV),



worin R_1 die obige Bedeutung hat, acyliert; oder

- a2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),

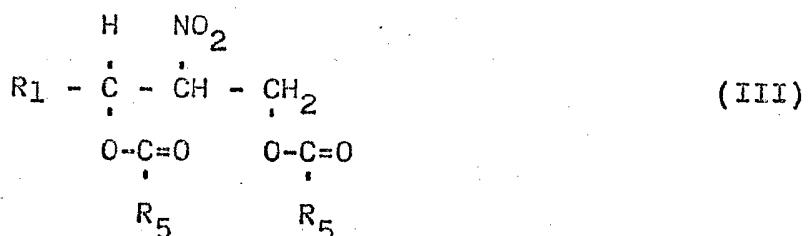


worin R_1 die obige Bedeutung hat, mit Nitroäthanol in Gegenwart einer Base umsetzt und die erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel (IV) acyliert; oder

- b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_2 und R_4 zusammen eine Valenzbindung bilden, R_3 für Wasserstoff steht und R_1 und R_5 die obige Bedeutung haben, eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit einem organischen Amin oder Ammoniumacetat umsetzt und nach Entfernen des gebildeten Wassers die gebildete Schiff'sche Base in Gegenwart des entsprechenden Säureanhydrids oder der entsprechenden

Carbonsäure mit Nitroäthanol oder mit dem entsprechenden Nitroäthanolalkanoat umsetzt; oder

- c) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R₃ für Wasserstoff steht, R₂ und R₄ zusammen eine Valenzbindung bilden und R₁ und R₅ die obige Bedeutung haben, eine Verbindung der allgemeinen Formel (III),



worin R₁ und R₅ die obige Bedeutung haben, in einem Lösungsmittel erwärmt oder mit einer Base behandelt.

2. Verfahren nach Punkt 1, Variante a1) oder a2), gekennzeichnet dadurch, daß man die Acylierung mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid durchführt.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Acylierung mit einem Säurechlorid bei 20-130°C oder mit einem Säureanhydrid in Gegenwart einer starken Säure oder den dem verwendeten Säureanhydrid entsprechenden Säurechlorids bei einer Temperatur von 50-60°C durchführt.
4. Verfahren nach Punkt 1, Variante a2), gekennzeichnet dadurch, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) ohne Isolierung derselben aus dem Reaktionsgemisch acyliert.
5. Verfahren nach Punkt 1, Variante a2), gekennzeichnet dadurch, daß man bei der Umsetzung des Aldehyds der allgemeinen Formel (II) und des Nitroäthanols als Base ein Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallkarbonat oder ein ter-

tiäres Amin, vorteilhaft Triäthylamin oder N-Methyl-piperidin verwendet.

6. Verfahren nach Punkt 1, Variante b), gekennzeichnet dadurch, daß man ein C₁₋₆ Alkylamin, vorteilhaft n-Butylamin verwendet.
7. Verfahren nach Punkt 1, Variante c), gekennzeichnet dadurch, daß man das Erwärmen des Ausgangsstoffes der allgemeinen Formel (III) in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Adsorbents, vorteilhaft Silikagel durchführt.
8. Verfahren nach Punkt 1, Variante c), gekennzeichnet dadurch, daß man als Base ein Alkalimetallkarbonat, Alkalimetallhydrogenkarbonat oder Alkalimetallacetat verwendet.