



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 126

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 37/18

A 01 N 29/04

A 01 N 59/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2564 541
(31) P3241512.5;P3308462.9

(22) 08.11.83
(32) 10.11.82;10.03.83

(44) 05.09.84
(33) DE;DE

(71) siehe (73)

(72) FAUSS, RUDOLF,DR.;LANTZSCH, REINHARD,DR.;FINDEISEN, KURT,DR.;JAEGER, GERHARD,DR.;DE;
HAMMANN, INGEBORG,DR.;BECKER, BENEDIKT,DR.;HOMEYER, BERNHARD,DR.;DE;

(73) BAYER AG, LEVERKUSEN, DE

(54) SCHAEDLINGSBEKAEMPFUNGSMITTEL

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel, die neue substituierte Malonsäurederivate der Formel I, in welcher R¹-R⁴ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, als Wirkstoffe enthalten. Formel I

Schädlingsbekämpfungsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung substituierter Malonsäurederivate als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

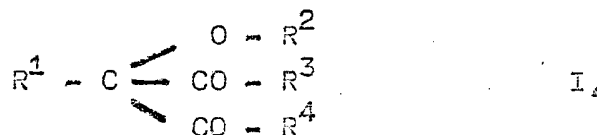
Es ist bereits bekannt geworden, daß Carbamate wie 5,6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl-dimethylcarbammat oder 1-Naphthyl-N-methylcarbammat insektizide Wirksamkeit besitzen (US-PS 3 493 574, US-PS 2 903 478). Ihre Wirkung ist bei niedrigen Aufwandkonzentrationen nicht immer befriedigend.

Ziel der Erfindung

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Malonsäurederivate eine erheblich höhere insektizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Carbamate der gleichen Wirkungsrichtung wie 5,6-Dimethyl-2-dimethylamino-4-pyrimidinyl-dimethylcarbammat oder 1-Naphthyl-N-methylcarbamate (US-PS 3 493 574 und US-PS 2 903 478).

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die substituierten Malonsäurederivate der allgemeinen Formel I sich hervorragend zur Schädlingsbekämpfung eignen:



in welcher

R¹ für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können, steht

5 R² für Wasserstoff, Trialkylsilyl sowie für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aralkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycarbonyl, Alkylsulfenyl, Arylsulfenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Di-
10 alkylaminosulfonyl, Arylaminosulfonyl, Arylalkylaminosulfonyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, sowie für Reste der Formel



steht, wobei

15 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, wobei diese Reste gegebenenfalls substituiert sein können stehen,

20 R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für die Reste Amino, OX wobei X für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder Cycloalkyl, Aralkyl sowie für ein Äquivalent Alkali oder Erdalkali steht,

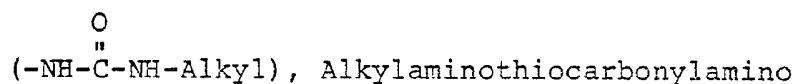
25 ferner stehen R³ und R⁴ für Alkylamino, Arylamino, Aralkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino, Alkenylamino, Trialkylsilylamino, Trialkylsilylalkylamino, stickstoffhaltige ge-

sättigte heterocyclische Reste die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, wobei die Reste gegebenenfalls substituiert sein können, ferner stehen R^3 und R^4 für Reste der Formel

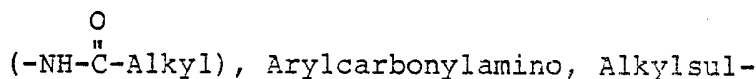


wobei

R^7
10 für Hydroxyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl, Arylcarbonyl, Amino, Alkylamino, Arylamino, Alkylarylamino, Dialkylamino, Alkylaminocarbonylamino



$$\begin{array}{c} S \\ || \\ (-NH-C-NH-Alkyl), \text{ Arylaminothiocarbonylamino, Arylaminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino} \end{array}$$

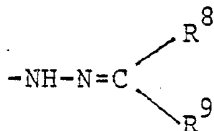


15 fonylaminothiocarbonylamino (
$$\begin{array}{c} O \\ || \\ (-NH-C-NH-SO_2-Alkyl), \end{array}$$
 Arylsulfonylaminothiocarbonylamino, Alkylcarbonyl-

$$\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ (-NH-C-NH-C-Alkyl), \text{ Aryl-} \\ \text{carbonylaminothiocarbonylamino wobei die Alkyl} \\ \text{oder Arylreste gegebenenfalls substituiert} \\ \text{sein können,} \end{array}$$

20

R^3 und R^4 stehen ferner für Reste der Formel



wobei

R⁸ für Alkyl oder Aryl die gegebenenfalls substituiert sein können, steht und

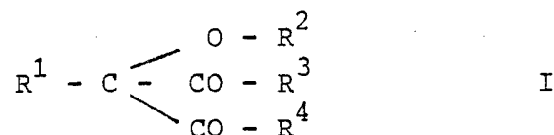
R⁹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

steht R² für Wasserstoff dürfen R³ und R⁴ nicht gleichzeitig für Amino stehen.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäß verwendbaren substituierten Malonsäurederivate zur Bekämpfung von Insekten und Spinnenmilben. Sie zeichnen sich dabei durch eine erheblich bessere Wirkung aus als die aus dem Stand der Technik für diese Indikationen bekannten Verbindungen. Sie besitzen außerdem günstige Werte der Warmblütertoxizität.

Bevorzugt werden dabei die weiter unten als bevorzugt genannten neuen Verbindungen der Formel I eingesetzt.

1. Es wurden ferner die neuen substituierten Malonsäurederivate der allgemeinen Formel I gefunden

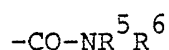


wobei

R¹ für Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroalkyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, steht

R² für Wasserstoff, Trialkylsilyl sowie für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Arylalkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-

carbonyl, Aryloxycarbonyl, Alkylsulfenyl,
Arylsulfenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl,
Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl,
Arylaminosulfonyl, Arylalkylaminosulfonyl,
5 die gegebenenfalls substituiert sein kön-
nen, sowie für Reste der Formel



steht, wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff,
10 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylaminocarbo-
nyl, Arylamino-carbonyl, Alkylcarbonyl,
Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycar-
bonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, wobei
diese Reste gegebenenfalls substituiert
15 sein können stehen,

R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für die
Reste Amino, OX wobei X für Wasserstoff,
gegebenenfalls substituiertes Alkyl- oder
Cycloalkyl, Aralkyl sowie für ein Äqui-
20 valent Alkali oder Erdalkali steht,
ferner stehen R³ und R⁴ für Alkylamino,
Arylamino, Aralkylamino, Dialkylamino,
Cycloalkylamino, Alkenylamino, Trialkyl-
silylamino, Trialkylsilylalkylamino,
25 stickstoffhaltige gesättigte heterocyc-
lische Reste die gegebenenfalls weitere
Heteroatome enthalten, wobei die Reste
gegebenenfalls substituiert sein können,

ferner stehen R^3 und R^4 für Reste der Formel



wobei

5

R^7

für Hydroxyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl, Arylcarbonyl, Amino, Alkylamino, Arylamino, Alkylarylamino, Dialkylamino, Alkylamino-

carbonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-Alkyl$), Alkylamino-

10

thiocarbonylamino ($-NH-\overset{S}{\parallel}C-NH-Alkyl$), Arylaminocarbonylamino, Arylaminothiocarbonyl-

amino, Alkylcarbonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}C-Alkyl$), Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino-

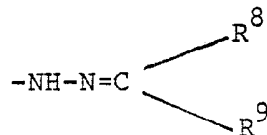
15

amino ($-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-SO_2-Alkyl$), Arylsulfonylaminocarbonylamino, Alkylcarbonylamino-

carbonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-\overset{O}{\parallel}C-Alkyl$), Arylcarbonylaminocarbonylamino, wobei die Alkyl- oder Arylreste gegebenenfalls substituiert sein können,

20

R^3 und R^4 stehen ferner für Reste der Formel



wobei

R⁸ für Alkyl oder Aryl die gegebenenfalls substituiert sein können steht und

5 R⁹ für Wasserstoff oder Alkyl steht, steht R² für Wasserstoff, dürfen R³ und/oder R⁴ nicht für Amino, OX, wobei X für Alkyl oder Cycloalkyl steht, stehen;

Bevorzugt steht in Formel I

10 R¹ für C₂₋₇-Alkenyl, C₃₋₇-Cycloalkyl, C₅₋₈-Cycloalkenyl, die gegebenenfalls gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können:

15 Halogen, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, C₁₋₄-Alkoxy insbesondere Methoxy oder Ethoxy, Carboxyl, Carbalkoxy insbesondere Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Thiophenyl wobei die Phenylringe durch Halogen oder Alkyl substituiert sein können;

20 R¹ steht ferner für Phenyl das gegebenenfalls gleich oder verschieden durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, insbesondere
25 Chlor, Brom, Fluor, Nitro, Amino, OH, CN, C₁₋₄-Alkyl insbesondere Methyl, C₁₋₄-Halogenalkyl insbesondere Trifluormethyl, Trichlormethyl, Pentafluorethyl, C₁₋₄-Alkoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy, C₁₋₄-
30 Halogenalkoxy, insbesondere Trifluor-

methoxy, Pentafluorethoxy, Difluormethylen-
 dioxy, halogensubstituiertes Ethylendioxy,
 C_{1-4} -Alkylthio, C_{1-4} -Halogenalkylthio ins-
 besondere Trifluormethylthio, C_{2-8} -Alkoxy-
 5 alkyl, C_{2-8} -Halogenalkoxyalkyl, C_{1-4} -Alkyl-
 sulfonyl insbesondere Methylsulfonyl, C_{1-4} -
 Halogenalkylsulfonyl, Carboxyl, Carbalkoxy
 insbesondere Methoxycarbonyl, sowie für den
 Rest C_{1-4} -Alkoxy-N=CH-, insbesondere
 10 CH_3 -O-N=CH-, ferner für Phenyl, Phenyloxy,
 Thiophenyl die gegebenenfalls durch Halogen
 oder C_{1-4} -Alkyl substituiert sein können,
 sowie für Carboxylalkoxy mit 2 - 4 C-
 Atomen wie Carboxymethoxy,
 15 R^1 steht ferner für Heteroaryl wie Pyridi-
 nyl, Pyrimidinyl, Triazinyl, Isoxazolyl,
 Thiazolyl, Oxadiazolyl, Imidazolyl, Tria-
 zolyl, Furanyl, Thiophenyl, die gegebenen-
 falls ein oder mehrfach gleich oder ver-
 20 schieden durch Halogen insbesondere Chlor,
 C_{1-4} -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl,
 C_{1-4} -Alkoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy
 substituiert sein können.
 R^1 steht außerdem bevorzugt für
 25 3-Nitrophenyl, 3-Jodphenyl, Biphenyl, 4-
 Trimethylsilyloxyphenyl, 4-Chlor-3-nitro-
 phenyl, 3-Chlor-4-nitrophenyl, 3,4,5-Tri-
 chlorphenyl, 3,5-Dichlor-4-fluorphenyl,
 4-Difluormethylphenyl, 3-Nitro-4-fluor-
 30 phenyl, 3-Fluor-4-nitrophenyl, 3-Trifluor-
 methyl-4-chlorphenyl, 4-Trifluormethyl-3-
 chlorphenyl, 3-Chlor-5-Trifluormethylphenyl,
3,5-Dichlor-4-hydroxyphenyl, 3,4-Dichlor-4-
methoxyphenyl, 3,5-Dichlor-4-aminophenyl, 3-
 35 Chlor-4-hydroxyphenyl,

3,4-Di(trifluormethyl)phenyl, 3-Trifluor-
methyl-4,5-dichlorphenyl, 4-Trifluormethyl-
3,5-dichlorphenyl, 4-Trifluormethoxy-3-
nitrophenyl, 4-Trifluormethoxy-3-bromphenyl,
5 4-Nitro-3-trifluormethoxyphenyl, 4-Brom-3-
trifluormethoxyphenyl, 3-Nitro-4-trifluor-
methoxy-5-chlorphenyl, 4-Methoxy-3,5-di-
chlorphenyl, 4-Methyl-3,5-dichlorphenyl,
4-Fluor-3-bromphenyl, 4-Brom-3-fluorphenyl,
10 4-Chlor-3-methylphenyl, 4-Trifluormethyl-
mercaptophenyl, 4-Trifluormethoxy-3-chlor-
phenyl, 3-Trifluormethyl-4-chlorphenyl,
4-Chlor-difluormethoxy-3-chlorphenyl,
4-Fluor-3-chlorphenyl, Pentafluorphenyl,
15 4-Fluor-3,5-dibromphenyl, 4-Fluor-3-chlor-
5-bromphenyl, 4-Chlor-3,5-dibromphenyl,
4-Brom-3,5-dichlorphenyl, 3-Brom-4,5-di-
chlorphenyl, 3,4, 5-Trifluorphenyl, 3,4,5-
Tribromphenyl.

20 Bevorzugt steht in der Formel I
R² für Wasserstoff, Trialkylsilyl mit 1 - 4
C-Atomen im Alkylteil, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-
Alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenen-
falls gleich oder verschieden durch einen
25 oder mehrere der folgenden Reste (A) sub-
stituiert sein kann (A) steht für Halogen,
insbesondere Chlor, Brom, Fluor, Nitro,
Amino, CN, C₁₋₄-Alkyl insbesondere Methyl,
C₁₋₄-Halogenalkyl insbesondere Trifluor-
30 methyl, Pentafluorethyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-
Halogenalkoxy, insbesondere Trifluor-
methoxy, Pentafluorethoxy, Methylendioxy,
Ethylendioxy, Difluormethylendioxy, halo-
gensubstituierte Ethylendioxy wie Tri-

fluorethylendioxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Halogenalkylthio insbesondere Trifluormethylthio, C₂₋₈-Alkoxyalkyl, C₂₋₈-Halogenalkoxyalkyl, C₁₋₅-Alkylsulfenyl, Phenylsulfenyl die gegebenenfalls substituiert sein können, C₁₋₄-Alkylsulfonyl insbesondere Methylsulfonyl, C₁₋₄-Halogenalkylsulfonyl, Carbalkoxy insbesondere Methoxycarbonyl, sowie für den Rest

5

C₁₋₄-Alkoxy-N=CH-, insbesondere CH₃-O-N=CH-, ferner für Phenyl, Phenyloxy, Thiophenyl die gegebenenfalls durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl substituiert sein können, sowie für

10

Carboxyalkoxy mit 2 - 4 C-Atomen, wie Carboxymethoxy;

15

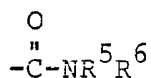
R² steht ferner für C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der Reste (A) substituiert sein kann, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl das gegebenenfalls durch

20

einen oder mehrere der Reste (A) substituiert sein kann, C₁₋₄-Alkylaminosulfonyl, C₁₋₅-Alkylsulfenyl, Phenylsulfenyl die gegebenenfalls substituiert sein können, Di-

25

C₁₋₄-alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der Reste (A) substituiert sein kann, Phenyl-C₁₋₄-alkyl-aminosulfonyl sowie für Reste der Formel



wobei

5 R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{3-6} -Cycloalkyl, Phenyl das
gegebenenfalls durch einen oder mehrere
der Reste (A) substituiert sein kann,
Phenylcarbonyl, das gegebenenfalls durch
einen oder mehrere der Reste (A) substi-
10 tuiert sein kann, C_{1-10} -Alkylcarbonyl,
 C_{1-4} -Alkylaminocarbonyl, C_{1-10} -Alkoxy-car-
bonyl, Phenylaminocarbonyl, Phenylsulfo-
nyl die gegebenenfalls durch einen oder
mehrere der Reste (A) substituiert sein
15 können
stehen.

Bevorzugt stehen in Formel I

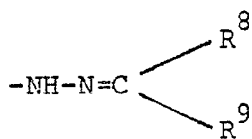
20 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Amino, C_{1-8} -Amino,
 C_{1-8} -Alkylamino, Di- C_{1-8} -alkylamino, die ge-
gebenenfalls durch Hydroxyl, C_{1-4} -Alkoxy sub-
stituiert sein können, Phenylamino das ge-
gebenenfalls durch einen oder mehrere der oben
angegebenen Reste (A) substituiert sein kann,
 C_{5-6} -Cycloalkylamino, einen gesättigten Hetero-
cyclus mit 5 - 6 Ring C-Atomen wie Morpholin,
25 Tri- C_{1-4} -alkylsilylamino, sowie für Reste der
formel



wobei

R⁷ für C₁₋₄-Alkylcarbonyl, C₂₋₄-Alkenylcarbonyl, C₅₋₈-Cycloalkenylcarbonyl, wie Acetyl, C₁₋₄-Alkylamino wie Methylamino oder t-Butylamino, Phenylamino das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der oben angegebenen Reste (A) substituiert sein kann, C₁₋₄-Alkylaminocarbonyl-
5 amino (-NH-C(=O)-NH-Alkyl), Phenylaminocarbonylamino (-NH-C(=O)-NH-Phenyl) das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der
10 Reste (A) substituiert sein kann, C₁₋₄-Alkylcarbonylamino (-NH-C(=O)-Alkyl), Benzoylamino das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der Reste (A) substituiert sein
15 kann, steht,

R³ und R⁴ stehen ferner für einen Rest der Formel



wobei

20 R⁸ für C₁₋₄-Alkyl insbesondere Methyl, Phenyl das gegebenenfalls durch einen oder mehrere der Reste (A) substituiert sein kann, steht,

R⁹ für Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I

in welcher

5 R¹ für C₅₋₆-Cycloalkyl, für gegebenenfalls durch
Carboxyl substituiertes C₂₋₄-Alkenyl, ferner
für Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen,
insbesondere Fluor oder Chlor, C₁₋₄-Alkyl, ins-
besondere Methyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Halogen-
10 alkoxy, C₁₋₄-Halogenalkyl, NH₂, CH₃O-N=CH-,
oder Nitro substituiert ist, steht.

Ganz besonders zu erwähnen sind Verbindungen der
allgemeinen Formel I in welcher

15 R¹ für Phenyl steht, das gegebenenfalls ein bis
dreifach gleich oder verschieden in 3,4,5-
Stellung durch Halogen insbesondere Fluor,
Chlor, Brom, Jod substituiert ist,

20 R² für C₁₋₄-Alkyl insbesondere Methyl, gegeben-
falls halogensubstituiertes C₁₋₄-Alkylamino-
sulfonyl, C₁₋₄-Alkylcarbonyl, insbesondere
Methylcarbonyl gegebenenfalls durch Halogen
substituiertes Phenylcarbonyl, Phenylsul-
fenyl, C₁₋₄-Alkylsulfenyl, Trialkylsilyl

insbesondere Trimethylsilyl sowie für

$\overset{\text{O}}{\parallel}$
-C-NR⁵R⁶ steht, wobei R⁵ für Wasserstoff steht
und R⁶ für gegebenenfalls durch Halogen
substituiertes Phenyl oder Phenylcarbonyl
oder für C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkylcarbo-
nyl steht,

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für
Amino, Trimethylsilylamino, C₁₋₄-Alkylcar-
bonylamino insbesondere Acetylamino Formyl-
amino stehen wobei nur dann beide Reste R³
und R⁴ für Amino stehen wenn R² eine andere
Bedeutung als Wasserstoff hat.

Besonders seien genannt Verbindungen der Formel I
in welcher

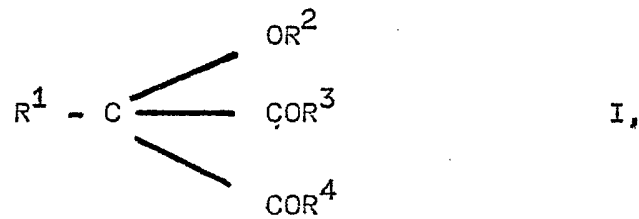
R¹ für Phenyl steht das gegebenenfalls
ein-oder mehrfach durch Chlor substitu-
iert ist und

R² für Trimethylsilyl steht,

R³ und R⁴ für Trimethylsilylamino stehen.

Die neuen substituierten Malonsäure-Derivate weisen eine günstige Toxizität und eine wurzelsystemische Wirkung auf.

2. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel I



wobei

R¹ für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Hetero^{arom} die gegebenenfalls substituiert sein können, steht

R² für Wasserstoff, Trialkylsilyl sowie für Alkyl, Cyloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aralkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycarbonyl, Alkylsulfenyl, Arylsulfenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylaminosulfonyl, Arylalkylaminosulfonyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, sowie für Reste der Formel

10
$$-\text{CO}-\text{NR}^5\text{R}^6$$

steht,

wobei

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, wobei diese Reste gegebenenfalls substituiert sein können stehen,

20 R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für die Reste Amino, OX wobei X für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder

Cycloalkyl, Aralkyl sowie für ein Äquivalent Alkali oder Erdalkali steht,

5 ferner stehen R^3 und R^4 für Alkylamino, Arylamino, Aralkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino, Alkenylamino, Trialkylsilylamino, Trialkylsilylalkylamino, stickstoffhaltige gesättigte heterocyclische Reste die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, wobei die Reste
10 gegebenenfalls substituiert sein können, ferner stehen R^3 und R^4 für Reste der Formel



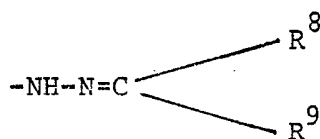
wobei

15 R^7 für Hydroxyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl, Arylcarbonyl, Amino, Alkylamino, Arylamino, Alkylarylamino, Dialkylamino, Alkylaminocarbonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}{C}-NH-Alkyl$),
20 Alkylaminothiocarbonylamino ($-NH-\overset{S}{\parallel}{C}-NH-Alkyl$), Arylaminocarbonylamino, Arylaminothiocarbonylamino, Alkylcarbonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}{C}-Alkyl$), Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino ($-NH-\overset{O}{\parallel}{C}-NH-SO_2-Alkyl$), Arylsulfonylamino-

carbonylamino, Alkylcarbonylamino-carbonyl-
amino ($-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Alkyl}$), Arylcarbonyl-
aminocarbonylamino, wobei die Alkyl- oder
Arylreste gegebenenfalls substituiert sein
können,

5

R^3 und R^4 stehen ferner für Reste der Formel.



wobei

R^8 für Alkyl oder Aryl die gegebenenfalls
substituiert sein können steht und

10

R^9 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

steht R^2 für Wasserstoff, dürfen R^3 und/
oder R^4 nicht für Amino, OX, wobei X für
Alkyl oder Cycloalkyl steht, stehen;

15 erhält, indem man

a) für den Fall, daß R^3 und R^4 nicht für OH,
O-Alkali, O(Erdalkali)1/2 stehen, Verbindungen
der Formel II



II

wobei

R^1 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

a₁) mit Verbindungen der Formel III



5

wobei

Y für Halogen oder $-O-SO_2-O-C_{1-4}$ -Alkyl
steht,

10

R^{10} für Alkyl, Cycloalkyl, Aaralkyl, Alkenyl,
Alkinyl, die gegebenenfalls substituiert
sein können steht,

umsetzt oder

a₂) mit Verbindungen der Formel IV



wobei

15

Z für Halogen, C_{1-4} -Alkylcarbonyloxy, CN,
steht,

5 R¹¹ Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylaminosulfonyl, Arylalkylaminosulfonyl die gegebenenfalls substituiert sind steht sowie für



steht, wobei

10 R⁵, R⁶ gleich oder verschieden für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, die gegebenenfalls substituiert sein können stehen,

umsetzt oder

15 a₃) mit Verbindungen der Formel V

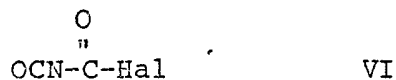


in welcher

20 R¹² für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl die gegebenenfalls substituiert sein können steht,

umsetzt oder

a₄) zuerst mit Verbindungen der Formel VI



wobei

5 Hal für Halogen steht

umsetzt und anschließend mit Verbindungen
der Formel VII

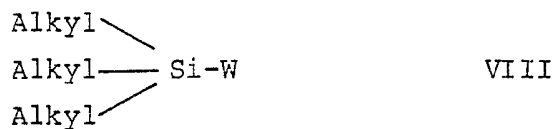


wobei

10 R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff,
Alkyl oder Aryl stehen

oder mit Wasser umsetzt,

15 b) für den Fall, daß R² für Trialkylsilyl steht
und R³ und R⁴ nicht für OH, O-Alkali, O(Erd-
alkali)_{1/2} stehen, Verbindungen der Formel II
(oben) mit Trialkylsilyl-Verbindungen der
Formel VIII

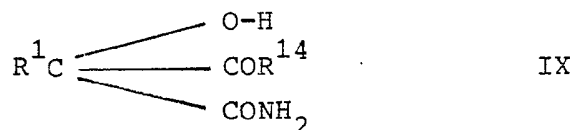


in welcher

W für Halogen, CN, oder für Trialkylsilyl-
amino steht

5 in annähernd äquimolaren Mengen gegebenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gege-
benenfalls in Gegenwart eines Katalysators
und gegebenfalls in Gegenwart eines Säure-
akzeptors umgesetzt.

10 3. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen
der Formel IX



in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat und

15 R^{14} für Amino, gegebenfalls substituiertes
Alkyloxyo oder Cycloalkyloxy, ferner für Al-
kylamino, Arylamino, Dialkylamino, Cycloalkyl-
amino, Alkenylamino, stickstoffhaltige ge-
sättigte heterocyclische Reste die gegeben-

falls weitere Heteroatome enthalten, wobei die Reste gegebenenfalls substituiert sein können, steht

erhält indem man Verbindungen der Formel X



in welcher

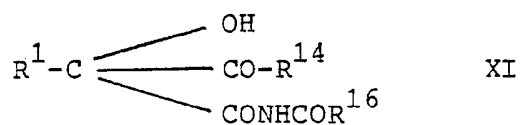
R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{15} für Wasserstoff oder $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ steht

R^{14} die oben angegebene Bedeutung hat

10 mit anorganischen Säuren umgesetzt.

4. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XI



in welcher

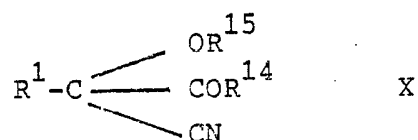
15 R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{14} die unter 3 angegebene Bedeutung hat und

R¹⁶ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituier-
tes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl oder
Aryl steht

erhält,

5 indem man Verbindungen der Formel X



in welcher

R¹, R¹⁴ die oben angegebene Bedeutung haben und

R¹⁵ für Wasserstoff oder Si(CH₃)₃ steht,

10 mit Säuren der Formel XII



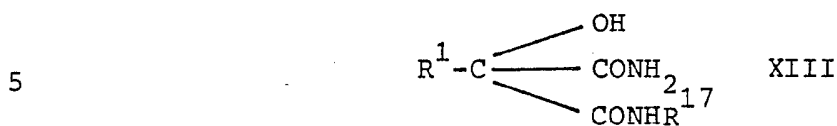
in welcher

R¹⁶ die oben angegebene Bedeutung hat
oder ihren Anhydriden

in Gegenwart von anorganischen Säuren

umsetzt.

5. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XIII

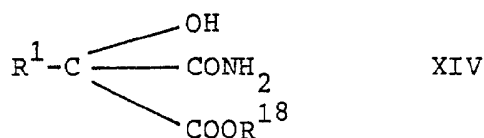


in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat,

10 R^{17} für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Amino, Alkyl-
amino, Arylamino, Acylamino, Dialkylamino,
Alkylarylamino

erhält, indem man Verbindungen der Formel XIV



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

15 R^{18} für Alkyl oder Cycloalkyl steht,

mit Verbindungen der Formel XV

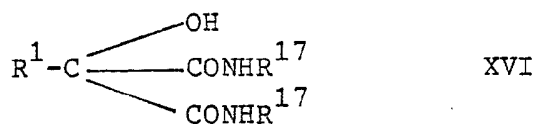


in welcher

R^{17} die oben angegebene Bedeutung hat

5 umgesetzt.

6. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XVI

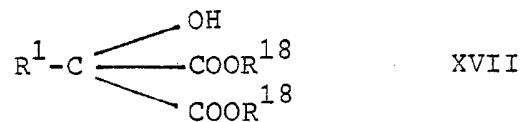


in welcher

10 R^1 und R^{17} die unter 5 angegebene Bedeutung haben

erhält,

indem man Verbindungen der Formel XVII

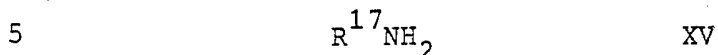


in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

R^{18} gleich oder verschieden sind und für Alkyl oder Cycloalkyl stehen,

mit Verbindungen der Formel XV

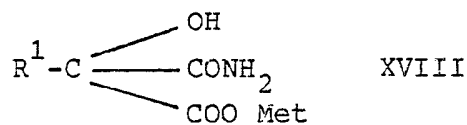


in welcher

R^{17} die oben angegebene Bedeutung hat,

umsetzt.

- 10 7. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XVIII



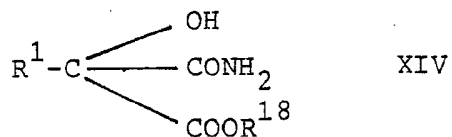
in welcher

R^1 die unter 1. angegebene Bedeutung hat,

- 15 Met für ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalions steht,

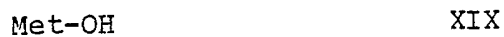
erhält,

indem man Verbindungen der Formel XIV



in welcher

- 5 $\text{R}^1, \text{R}^{18}$ die unter 5. angegebene Bedeutung haben
mit Verbindungen der Formel XIX

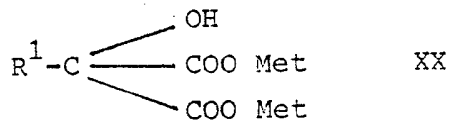


in welcher

Met die oben angegebene Bedeutung hat

- 10 umsetzt.

8. Es wurde ferner gefunden, daß man Verbindungen der Formel XX



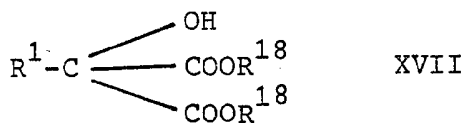
in welcher

R¹ und Met die unter 7 angegebene Bedeutung haben

erhält,

indem man Verbindungen der Formel XVII

5



in welcher

R¹, R¹⁸ die unter 6. (oben) angegebenen Bedeutungen haben

mit Verbindungen der Formel XIX

10

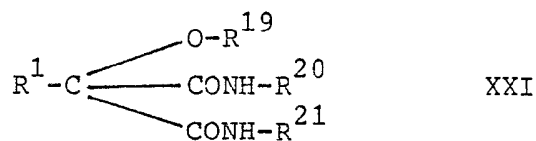
MetOH

in welcher

Met die unter 7. angegebene Bedeutung hat

umsetzt.

15 9. Es wurde ferner gefunden, daß man Verbindungen der Formel XXI



in welcher

R^1 die oben unter 1. angegebene Bedeutung hat

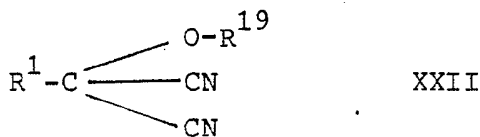
5 R^{19} für Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl, steht,

R^{20} für Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,

10 R^{21} für Wasserstoff, Formyl, Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,

erhält.

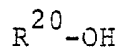
indem man Verbindungen der Formel XXII



15 in welcher

R^1 und R^{19} die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Säuren der Formel XXIII



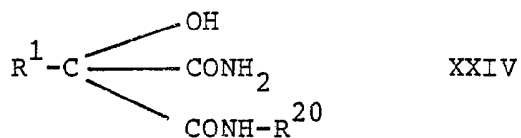
XXIII

in welcher

R^{20} die oben angegebene Bedeutung hat

5 oder ihren Anhydriden in Gegenwart anorganischer Mineralsäuren gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser umgesetzt.

10. Es wurde ferner gefunden, daß man Verbindungen der Formel XXIV



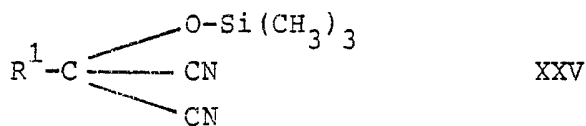
10 in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat und

R^{20} für Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl, Arylcarbonyl steht,

erhält indem man Verbindungen der Formel XXV

15



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Säuren der Formel XXIII

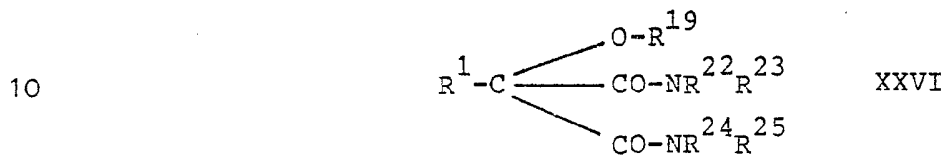


in welcher

5 R^{20} die oben angegebene Bedeutung hat

oder ihren Anhydriden in Gegenwart von anorganischen Mineralsäuren umgesetzt.

11. Es wurde ferner gefunden, daß man Verbindungen der Formel XXVI



in welcher

R^1, R^{19} die unter 9 angegebene Bedeutung besitzen,

R^{22} für Alkylcarbonyl steht,

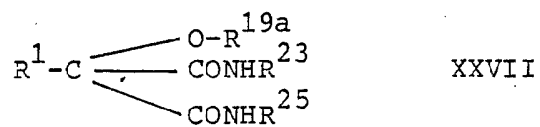
R^{24} für Wasserstoff oder Alkylcarbonyl steht,

15 R^{23} für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^{25} für Wasserstoff oder Alkyl steht,

erhält,

indem man Verbindungen der Formel XXVII

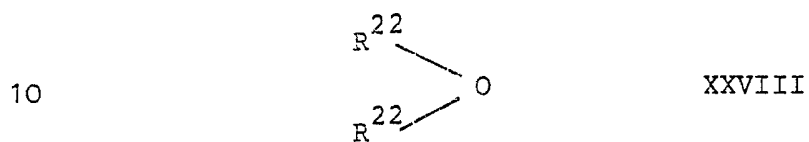


wobei

5 $\text{R}^1, \text{R}^{23}, \text{R}^{25}$ die oben angegebene Bedeutung besitzen,

$\text{R}^{19\text{a}}$ für Wasserstoff, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl steht

mit Säureanhydriden der allgemeinen Formel XXVIII

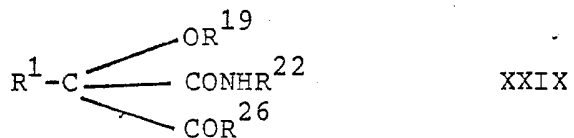


in welcher

R^{22} die oben angegebene Bedeutung hat

umsetzt.

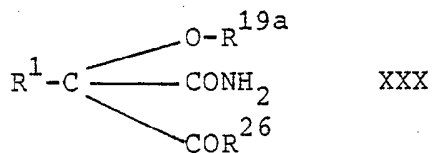
12. Es wurde ferner gefunden, daß man Verbindungen der Formel XXIX



in welcher

5. $\text{R}^1, \text{R}^{19}, \text{R}^{22}$ die unter 11 angegebene Bedeutung haben
 R^{26} für Alkoxy oder Dialkylamino steht,
erhält,

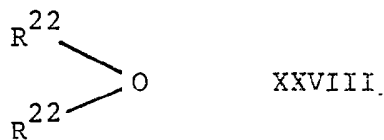
indem man Verbindungen der Formel XXX



10 in welcher

$\text{R}^1, \text{R}^{19a}$ die unter 11 angegebene Bedeutung haben,
 R^{26} die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Säureanhydriden der allgemeinen Formel XXVIII

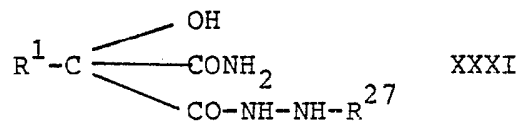


in welcher

R^{22} die oben angegebene Bedeutung hat

5 umsetzt.

13. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XXXI



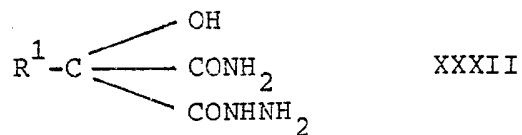
in welcher

10 R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{27} für Alkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylaminothiocarbonyl, Alkylsulfonylaminocarbonyl, Arylsulfonylaminocarbonyl, Alkylcarbonylaminocarbonyl, Arylcarbonylaminocarbonyl sowie die
15 entsprechenden Thiocarbonyle,

erhält,

indem man Verbindungen der Formel XXXII



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt

5 mit Iso-(thio)-cyanaten der Formel XXXIII

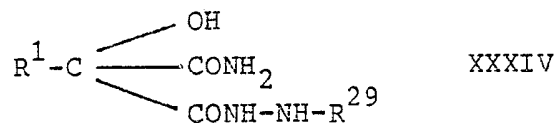


in welcher

R^{28} für Alkyl, Aryl, Alkylsulfonyl, Aryl-
sulfonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl steht

10 umsetzt.

14. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen
der Formel XXXIV



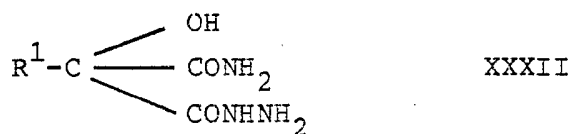
in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{29} für Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl steht

erhält,

5 indem man Verbindungen der Formel XXXII



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat

mit Acylierungsmitteln der Formel XXXV

10 $R^{29}\text{-A}$ XXXV

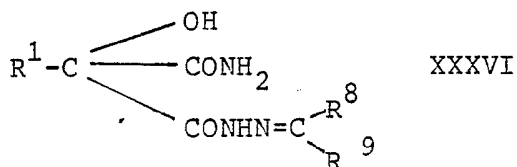
in welcher

R^{29} die oben angegebene Bedeutung hat

A für Halogen, CN, C_{1-4} -Alkylcarbonyloxy, Aryl-carbonyloxy steht

15 umgesetzt.

15. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XXXVI

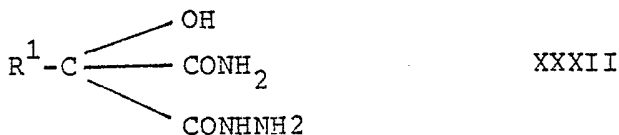


in welcher

5 $\text{R}^1, \text{R}^8, \text{R}^9$ die unter 1 angegebene Bedeutung besitzen

erhält,

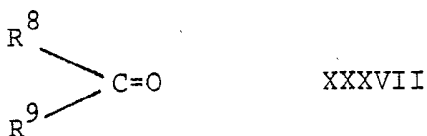
indem man Verbindungen der Formel XXXII



10 in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung besitzt

mit Carbonylverbindungen der Formel XXXVII

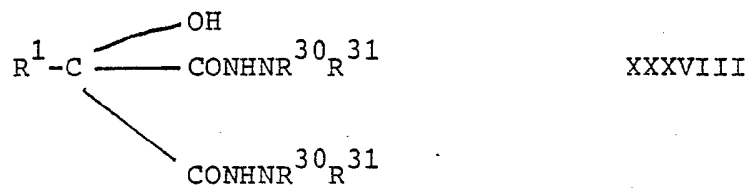


in welcher

R^8 und R^9 die oben angegebene Bedeutung besitzen

umsetzt.

16. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen
5 der Formel XXXVIII



in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

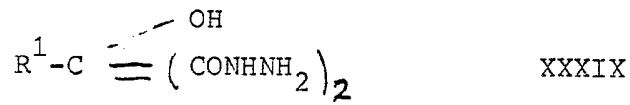
R^{30} für Wasserstoff steht,

- 10 R^{31} für die bei R^{28} und R^{29} unter Verfahren
13 und 14 (oben) angegebenen Bedeutungen
steht oder

R^{30} und R^{31} gemeinsam für den Rest $=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}^8 \\ \diagdown \text{R}^9 \end{array}$

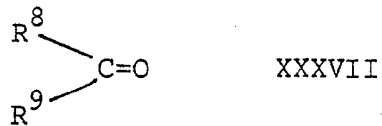
- 15 wobei R^8 und R^9 die unter 1 angegebene Bedeutung
hat stehen,

erhält, indem man die Verbindungen der Formel XXXIX



mit Verbindungen der Formeln XXXVIII, XXXV oder XXXVII

R^{28} NCO(S) XXXVIII; R^{29} -A XXXV;

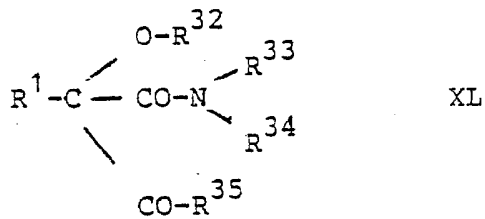


5 in welchen

A, R^{28} , R^{29} , R^8 , R^9 die unter 13, 14, 15 angegebenen Bedeutungen besitzen

umsetzt.

10 17. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen der Formel XL



in welcher

R¹ die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R³² für Trialkylsilyl, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aalkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl steht

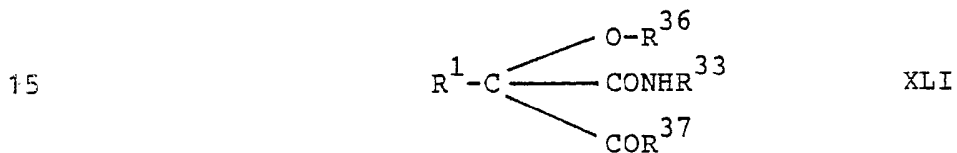
5 R³³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R³⁴ für Trialkylsilyl steht,

10 R³⁵ für Alkoxy, Cycloalkoxy, Trialkylsilylamino, Trialkylsilylalkylamino, Dialkylamino, stickstoffhaltige gesättigte Heterocyclen die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, wobei diese Reste gegebenenfalls substituiert sein können, steht

erhält,

indem man Verbindungen der Formel XLI



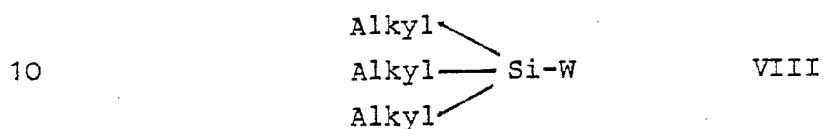
in welcher

R¹ und R³³ die oben angegebene Bedeutung haben und

R³⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
Alkinyl, Aalkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl
steht

5 R³⁷ für Alkoxy, Cycloalkoxy, Amino, Alkylamino,
Dialkylamino, stickstoffhaltige gesättigte
Heterocyclen die gegebenenfalls weitere
Heteroatome enthalten, wobei diese Reste ge-
gebenenfalls substituiert sein können steht,

mit Trialkylsilylverbindungen der Formel VIII

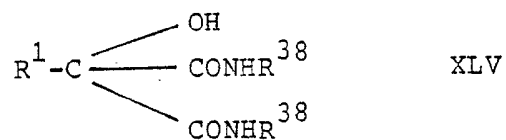


in welcher

W die unter 2b angegebene Bedeutung hat

umsetzt.

15 18. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen
der Formel XLV

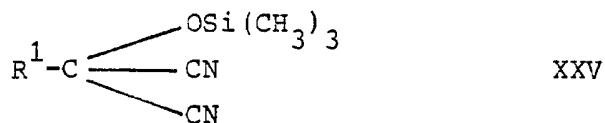


in welcher

R^1 die oben unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{38} für tert.-Alkyl mit 4 - 18 C-Atomen steht,

erhält indem man Verbindungen der Formel XXV



5 in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat

a) mit einem tertiären Alkohol der allgemeinen Formel XLVI

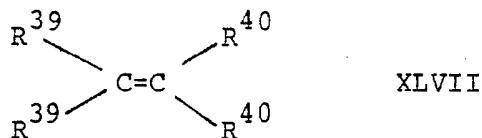


10 in welcher

R^{38} die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart von Säuren umgesetzt oder

b) mit einem Alken der allgemeinen Formel XLVII



in welcher

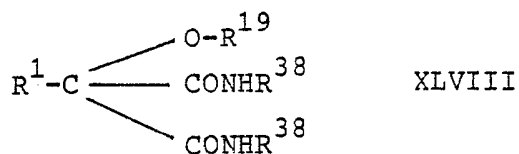
R^{39} gleich oder verschieden sind und für
Wasserstoff, Alkyl stehen

R^{40} gleich oder verschieden sind und für Alkyl
stehen

5

in Gegenwart von Säuren umgesetzt.

19. Es wurde ferner gefunden, daß man die Verbindungen
der Formel XLVIII



10

in welcher

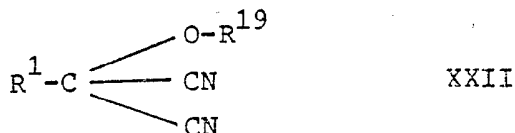
R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

R^{38} die unter 18 angegebene Bedeutung hat,

R^{19} für Alkylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht

erhält, indem man Verbindungen der Formel XXII

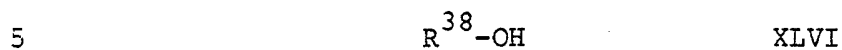
15



in welcher

R^1 und R^{19} die oben angegebene Bedeutung haben

a) mit einem tertiären Alkohol der allgemeinen Formel XLVI

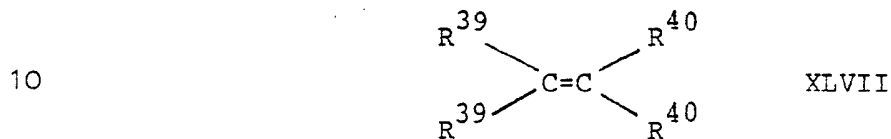


in welcher

R^{38} die oben angegebene Bedeutung hat

in Gegenwart von Säuren umgesetzt oder

b) mit einem Alken der Formel XLVII

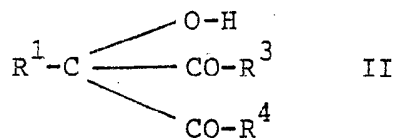


in welcher

R^{39} und R^{40} die unter 18 angegebene Bedeutung haben

in Gegenwart von Säuren umgesetzt.

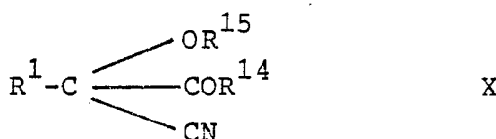
20. Verbindungen der Formel II



in welcher

$\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4$ die unter 1 angegebene Bedeutung haben
5 sind neu und werden nach den Verfahren 3, 4, 5, 6,
7, 8, 13, 14, 15, 16 hergestellt.

21. Die Verbindungen der Formel X

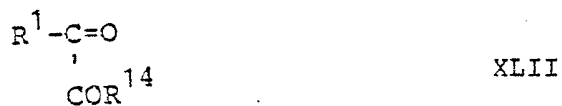


in welcher

10 $\text{R}^1, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ die unter 3 und 4 angegebene Bedeu-
tung haben,

werden hergestellt

indem man Verbindungen der Formel XLII

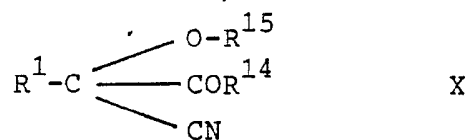


15 in welcher

R^1 und R^{14} die oben angegebene Bedeutung
haben

mit HCN oder HCN-abspaltenden Verbindungen oder mit Trimethylsilylcyanid umgesetzt.

22. Die Verbindungen der Formel X



5 in welcher

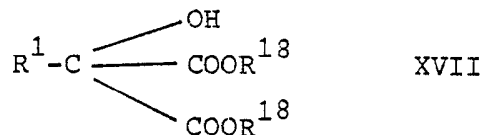
R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat,

R^{15} für Wasserstoff oder Trimethylsilyl steht,

10 R^{14} für Amino, Alkylamino, Arylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino, Alkenylamino, über Stickstoff gebundene stickstoffhaltige gesättigte heterocyclische Reste, die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, wobei diese Reste gegebenenfalls weiter substituirt sein können steht,

15 sind neu.

23. Die Verbindungen der Formel XVII

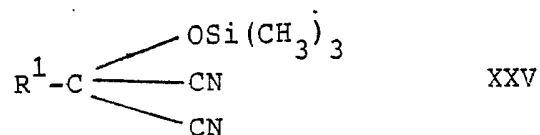


in welcher

R^1 , R^{18} die unter 6 und 8 angegebene Bedeutung haben

werden erhalten

5 indem man Verbindungen der Formel XXV



in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat

mit Alkoholen der Formeln XLIII

10 $R^{18}\text{-OH}$ XLIII

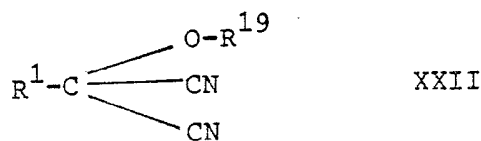
in welcher

R^{18} die oben angegebene Bedeutung hat

in Gegenwart anorganischer Mineralsäuren

umsetzt.

15 24. Verbindungen der Formel XXII

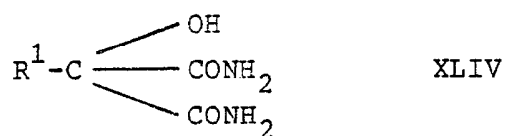


in welcher

R^1 und R^{19} die unter 9 angegebene Bedeutung haben

5 sind bekannt bzw. lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen. (Journ.f. prakt. Chemie, Band 27 39 S. 260 (1889); Chemistry a. Industry 1970 S. 1408).

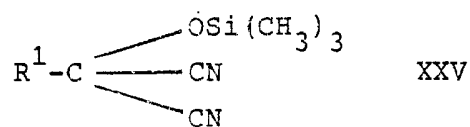
25. Verbindungen der Formel XLIV



10 in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung hat
werden hergestellt,

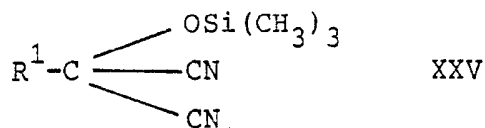
indem man Verbindungen der Formel XXV



15 in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat
mit anorganischen Säuren verseift.

26. Verbindungen der Formel XXV



5 in welcher

R^1 die unter 1 angegebene Bedeutung haben

sind bekannt bzw. lassen sich nach bekannten Ver-
fahren herstellen (Chem. Ber. 106, S. 87 (1977);
Tetrahedron Letters No. 17, 1449 - 1450 (1973);
10 DE-OS 3 140 632).

27. Verbindungen der Formel XLII



in welcher

R^1 und R^{14} die unter 21 angegebene Bedeutung haben

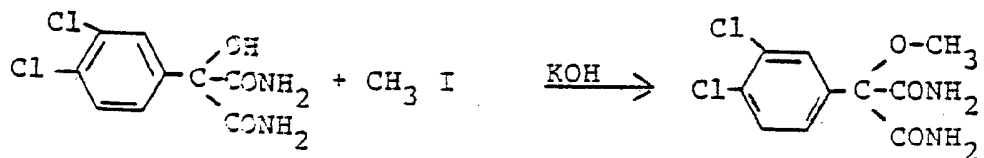
15 sind zum Teil bekannt. Sie werden in an sich be-
kannter Weise hergestellt (Tetrahedron Letters

1980, 3539; Annalen der Chemie /107, 9, 241;
DE-OS 2 249 820 und DE-OS 2 708 189).

Im folgenden wird die Durchführung der unter 2 - 25
(oben) erwähnten Verfahren näher beschrieben:

5 Verfahren 2a₁

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II und III erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels. Der
10 Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formel-
schema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formeln II und III werden in äqui-
molaren Mengen eingesetzt, ein Überschuß der einen oder
15 anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile.

Als Verbindungen der Formeln II werden bevorzugt die-
jenigen eingesetzt die in den Substituenten R³, R⁴ die
bei den Verbindungen der Formel I genannten bevorzugten
Bedeutungen besitzen. Die Verbindungen der Formel II sind
20 zum Teil Gegenstand einer älteren noch nicht zum Stand
der Technik gehörenden Anmeldung der Anmelderin (Deutsche
Anmeldung P 31 40 275.5). Sie lassen sich nach den dort

angegebenen Verfahren herstellen. Sie lassen sich auch nach den unten beschriebenen Verfahren (Verfahren 3, 5, 6, 20, 7, 10, 13, 14, 15, 16, 24 herstellen. Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen der Formel II
5 genannt:

Phenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Chlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,3-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 3,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid,
10 2,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,6-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Nitrophenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-Chloromethylphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Trifluormethylphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Methoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,6-Dimethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Tolyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Trifluormethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, und 4-Fluorphenyl-hydroxymalonsäurediamid, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäureamid-methylamid, Phenyl-hydroxy-malonsäure-diethylamid-amid, Cyclohexylhydroxy-malonsäure-methylester-amid, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäure-dimethylester, 3-Chlorphenyl-hydroxy-malonsäure-diethylester, 3,4,5-Trichlorphenyl-hydroxy-malonsäuremethylester-amid, 4-Chlorphenyl-hydroxy-malonsäure-isopropylesteramid, 3,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäureamid-morpholinylamid, 3,5-Dichlor-4-hydroxyphenyl-, 3,5-Dichlor-4-aminophenyl-, 3,5-Dichlor-4-methoxyphenyl-, 3-Chlor-4-hydroxyphenyl-hydroxymalonsäurediamid oder -di-
30 methylester, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malon-

säure-bis-isopentylamid, Phenylhydroxy-malonsäure-bis-methylamid, Cyclohexyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,3,4-; 2,3,6-; 3,4,5-Trichlorphenyl-hydroxy-malonsäure-diamid, 2,3,4,5-; 2,3,5,6-Tetrachlorphenyl-hydroxy-malonsäure-diamid, Pentachlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (III) seien genannt:

Methylbromid, Methyliodid, Ethylbromid, Ethyliodid, 1-Iodpropan, 2-Iodpropan, Allylchlorid, Allylbromid, Propargylbromid, Benzylchlorid, Benzylbromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, ferner Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, weiterhin Ketone, wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, außerdem Ester, wie Essigsäure-methylester und -ethylester; ferner Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Benzonitril, Glutarsäuredinitril, darüber hinaus Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Säureakzeptoren können alle üblichen Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonate, -hydroxide oder -alkoholate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliumhydroxid, Natrium- und Kaliummethylat bzw. -ethylat, ferner aliphatische, 5 aromatische oder heterocyclische Amine, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylamin, Dimethylbenzylamin und Pyridin.

Als Katalysatoren können Verbindungen verwendet werden, 10 welche gewöhnlich bei Reaktionen in Zweiphasensystemen aus Wasser und mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln zum Phasentransfer von Reaktanden dienen (Phasentransferkatalysatoren). Als solche sind vor allem Tetraalkyl- und Trialkylaralkyl-ammoniumsalze mit vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffen 15 je Alkylgruppe, vorzugsweise Phenyl als Arylbestandteil der Aralkylgruppe und vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil der Aralkylgruppen bevorzugt. Hierbei kommen vor allem die Halogenide, wie Chloride, Bromide und Iodide, vorzugsweise die 20 Chloride und Bromide infrage. Beispielhaft seien Tetra-butylammoniumbromid, Benzyl-triethylammoniumchlorid und Methyltrioctylammoniumchlorid genannt.

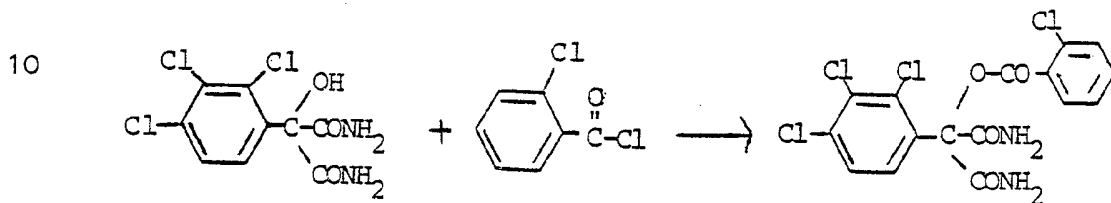
Die Reaktionstemperatur wird zwischen etwa 0°C und 130°C, 25 vorzugsweise zwischen etwa 20°C und 60°C gehalten. Das Verfahren wird vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.

Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

Verfahren 2a₂

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II und IV erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Bevorzugt seien auch hier die bei Verfahren 2a₁ aufgeführten Verbindungen der Formel II genannt.

Als Verbindungen der Formel IV seien bevorzugt genannt:

15 Benzoylchlorid, 3,4-Dichlorbenzoylchlorid, 3-Chlorbenzoylbromid, Acetylchlorid, Acetanhydrid, Propionylchlorid, Benzoylcyanid, Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Methylsulfonylchlorid, Dimethylcarbamidsäurechlorid, Chlorameisensäurephenylester.

Das Verfahren kann entweder in Gegenwart eines Säureakzeptors oder ohne Base durchgeführt werden. Wird in Gegenwart eines Säureakzeptors gearbeitet, werden die Verbindungen der Formeln II und IV in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, ein geringer Überschuß der einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile.

Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage.

10 Als Säureakzeptoren kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage. Diese Säureakzeptoren wirken zum Teil auch als Katalysatoren. Weitere Katalysatoren sind bei Verfahren 2a₁ genannt.

15 Der Säureakzeptor wird bezogen auf die Verbindung IV vorzugsweise mindestens äquimolar eingesetzt. Er kann auch, im Überschuß eingesetzt, als Verdünnungsmittel dienen.

20 Einige Säureakzeptoren, bevorzugt die tert. Amine z.B. Triethylamin, Pyridin, können in geringer Menge als Katalysatoren zugesetzt werden und beeinflussen die Reaktion günstig.

25 Das Verfahren wird zwischen 0 und 130°C bevorzugt zwischen 10 und 60°C durchgeführt. Man arbeitet vorzugsweise bei Normaldruck. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

Nach der bisher beschriebenen Arbeitsweise für Verfahren 2a₂ wird eine Umsetzung der Verbindungen der Formel II nur an der Hydroxylgruppe erreicht.

5 Eine weitere Arbeitsweise für Verfahren 2a₂ besteht darin, daß die Verbindung der Formeln II und IV ohne Gegenwart von Säureakzeptoren gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und oder Katalysatoren erhitzt werden.

10 In diesem Fall werden die Verbindungen der Formel IV in mindestens äquimolarer Menge, bevorzugt in Überschuß (1,1 - 10 fach bevorzugt 1,2 - 5 fach insbesondere 1,3 - 3 fach) eingesetzt.

Die Verdünnungsmittel sind dieselben wie unter 2a₁ beschrieben.

15 Die Reaktion wird zwischen 50 und 200°C bevorzugt zwischen 70 und 150°C durchgeführt. Man arbeitet vorzugsweise bei Normaldruck.

20 Als Katalysatoren kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage. Die bei dieser Arbeitsweise freigesetzten Verbindungen H-Z (z.B. HCl, HCN) werden während der Reaktion entfernt.

Nach der bisher beschriebenen Arbeitsweise wird eine Umsetzung der Verbindungen der Formel II an der Hydroxylgruppe erreicht.

Werden als Verbindungen der Formel IV Säureanhydride eingesetzt erfolgt normalerweise eine Umsetzung der Verbindungen der Formel IV sowohl an der Hydroxylgruppe als auch, falls möglich, an der Amidgruppe (vgl. Verfahren 11).

Unter bestimmten Bedingungen kann jedoch auch die Reaktion mit den Säureanhydriden auf die Umsetzung der Hydroxylgruppe der Verbindungen der Formel II beschränkt bleiben.

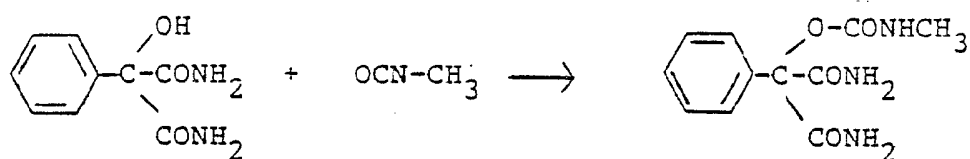
Dazu ist erforderlich, daß Verbindung II und Säureanhydrid nur in etwa äquimolarem Verhältnis eingesetzt werden.

Allgemein gilt, daß bei der Umsetzung mit Säureanhydriden wie oben beschrieben gearbeitet wird. Als Katalysatoren finden jedoch außerdem Säuren wie Mineralsäuren z.B. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ oder starke organische Säuren z.B. p-Toluolsulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure, Verwendung. Ebenso können Lewis-Säuren wie z.B. AlCl₃, BF₃, ZnCl₂, FeCl₃ hierfür eingesetzt werden.

Verfahren 2a₃

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II und V erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

Der Reaktionsablauf läßt sich durch das folgende Formelschema wiedergeben.



Bevorzugt seien auch hier die bei Verfahren 2a₁ aufgeführten Verbindungen der Formel II genannt.

Als Verbindungen der Formel V seien bevorzugt genannt:

5 Isocyanate, die sich von den folgenden Aminen ableiten:

Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, iso-Butylamin, tert.-Butylamin, Hexylamin, Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Allylamin, 2-Methoxyethylamin, 2-Ethoxypropylamin, 3-Butoxypropylamin, 3-Aminopropansäure-2-methylpropylester, 6-Aminohexanitril, Lysinester, 1,1-Aminoundecansäureester, Cyclohexylamin, Trimethylcyclohexylamin, 2-Borbornylmethylamin, Anilin, o,m,p-Chloranilin, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-Dichloranilin, 3,4-, 3,5-Dichloranilin, p-o-Nitroanilin, m,o,p-Tolylamin, 3-Trifluormethylanilin, 3-Chlor-4-methylanilin, 4-Chlor-3-methylanilin, Benzylamin, Phenylcyclohexylamin, Naphthylamin.

Ferner Isocyanate wie z.B. 2-Ethyl-hexyl-oxy-carbonyl-
isocyanat, Tosylisocyanat, 3,4-, 3,5-Dichlor-benzoyl-
isocyanat, 4-Chlor-benzoylisocyanat, 3-Chlor-benzoyl-
isocyanat, 2,6-Dichlor-benzoylisocyanat, Isopropionyl-
5 isocyanat, Cyclohexylcarbonylisocyanat.

Diese Isocyanate sind bekannte Verbindungen. Sie lassen
sich nach an sich bekannten Verfahren herstellen.

Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren 2a₁ ge-
nannten infrage.

10 Als Katalysatoren kommen die bei Umsetzungen mit Isocya-
naten üblichen Katalysatoren infrage. Als solche seien
genannt; tert. Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpho-
lin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan (DABCO) β, β' -
Dimethylaminodiethylether, Dimethylbenzylamin, Metall-
15 katalysatoren des Zn, Sn, Pb wie Dibutylzinndilaurat,
Dibutylzinnoxid, Zinnoctoat, Bleioctoat, Zinkoctoat,
Zinkchlorid, Zinkacetat.

Die Reaktion wird zwischen 50 und 150°C bevorzugt
zwischen 60 - 110°C durchgeführt. Man arbeitet vor-
zugsweise unter Normaldruck.
20

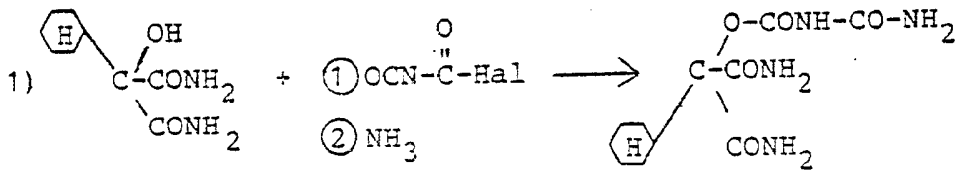
Die Verbindungen der Formeln II und V werden in äqui-
molaren Mengen eingesetzt ein geringer Überschuß der
einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen
Vorteile.

Die Endprodukte werden in allgemein üblicher Weise isoliert.

Verfahren 2a₄

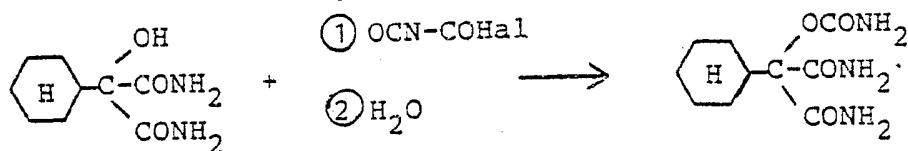
5 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel VI und anschließend mit Verbindungen der Formel VII erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren.

10 Der Reaktionsablauf kann z.B. für den Fall der Umsetzung mit Aminen durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Das Verfahren wird in zwei Stufen durchgeführt.

15 Der Reaktionsablauf kann z.B. für den Fall der Umsetzung mit Wasser durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



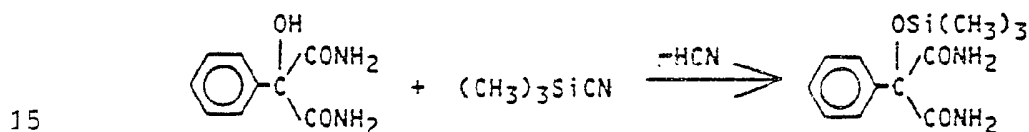
Das Verfahren wird in zwei Stufen durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen bei beiden Verfahrensvarianten die unter Verfahren 2a₁ genannten infrage.

- 5 Im allgemeinen werden für die 1. Stufe keine Katalysatoren benötigt. Es kann aber mit Hilfe der unter 2a₁ genannten Katalysatoren gearbeitet werden.

Die Reaktionen werden bei 0 - 70°C bevorzugt bei 20 - 40°C durchgeführt.

10 Verfahren 2b

Verwendet man beispielsweise für Verfahren 2b als Ausgangsstoffe Phenylhydroxymalonsäurediamid und Trimethylsilylcyanid, so kann die Reaktion durch folgendes Formelschema skizziert werden:



Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxy-malonsäureverbindungen sind durch die Formel (II) definiert. Bevorzugt seien hier die bei Verfahren 2a₁ aufgeführten Verbindungen der Formel II genannt.

5 Die Trialkylsilylderivate der Formel VIII sind bekannt. Bevorzugt steht in der allgemeinen Formel Alkyl für gleiche oder verschiedene C₁₋₄-Alkylreste wie Methyl, Ethyl. Bevorzugt steht der Substituent W für die Reste Halogen wie Chlor, sowie für CN.

10 Im einzelnen seien genannt:

Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylbromid, Trimethylsilyliodid, Trimethylsilylcyanid, tert.-Butyldimethylsilylchlorid bzw. -cyanid.

15 Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage.

Als Säureakzeptoren und Katalysatoren kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage.

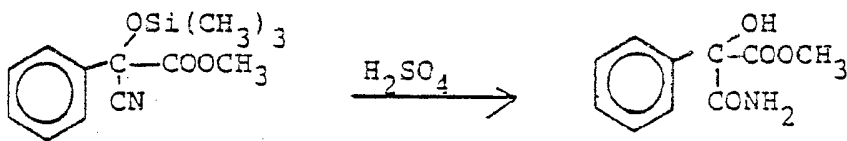
20 Die Reaktionstemperatur liegt zwischen etwa 0°C und 130°C, vorzugsweise zwischen etwa 20°C und 110°C. Das Verfahren wird vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (2b) werden die Verbindungen der Formel (II) und die Trialkylsilylverbindungen gewöhnlich in äquivalenten Mengen eingesetzt.

- 5 Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in allgemein üblicher Weise.

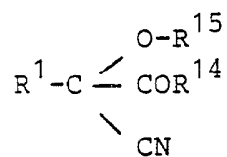
Verfahren 3

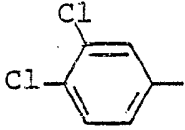
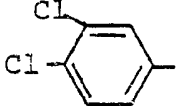
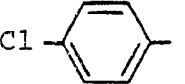
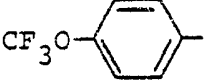
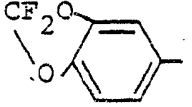
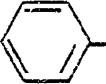
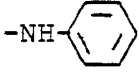

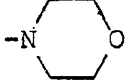
- 10 Verwendet man Trimethylsilyloxy-phenylmalonsäurenitrilmonomethylester als Ausgangsstoff und 96 %ige Schwefelsäure als Verseifungsmittel, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 15 Die Verbindungen der Formel X sind zum Teil bekannt oder lassen sich analog zu bekannten Verfahren herstellen (Jap. Anm. 3034 - 729). Ihre Herstellung wird unter Verfahren 21 (unten) näher beschrieben.

Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen genannt:



R ¹	R ¹⁴	R ¹⁵
	-OCH ₃	H
	OC ₂ H ₅	Si(CH ₃) ₃
	NH ₂	Si(CH ₃) ₃
	-N(CH ₃) ₂	H
	-N(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₃
		Si(CH ₃) ₃
		H

Als Verdünnungsmittel bei der Verseifung verwendet man im
allgemeinen Wasser. Die Verseifung kann in wasserfreien
oder Wasser enthaltenden Säuren durchgeführt werden,
häufig genügen schon geringe Mengen Wasser, um die ge-
wünschten Endprodukte zu erhalten.

Die Wassermenge kann aber in einem größeren Bereich
zwischen 2 % und 75 % bezogen auf die eingesetzte Säure-
menge, variiert werden. Es ist weiterhin möglich, die
Ausgangsprodukte der Formel X zuerst in einer wasser-
freien Säure zu lösen und die benötigte Wassermenge zu
einem späteren Zeitpunkt hinzuzufügen.

Als geeignete Säuren seien vorzugsweise genannt:
Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Flußsäure,
Borsäure, Perchlorsäure. Besonders bevorzugt sind
Schwefelsäure (H_2SO_4) und Salzsäure (HCl).

In einigen Fällen sind die Endprodukte der allgemeinen
Formel IX etwas wasserlöslich und müssen deshalb mit
Hilfe eines Extraktionsmittels aus diesem entfernt wer-
den. Als Extraktionsmittel kommen alle inerten organi-
schen Lösungsmittel, die sich mit Wasser nicht, oder
nur wenig, mischen, in Betracht. Hierzu gehören Tolu-
ol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorobenzol, Essigsäure-
ethylester, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-
kohlenstoff und Ether. Im allgemeinen ist ein Extrak-
tionsmittel aber nicht nötig.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa -15°C bis 100°C , vorzugsweise zwischen 0 und 80°C , insbesondere zwischen 20 und 60°C .

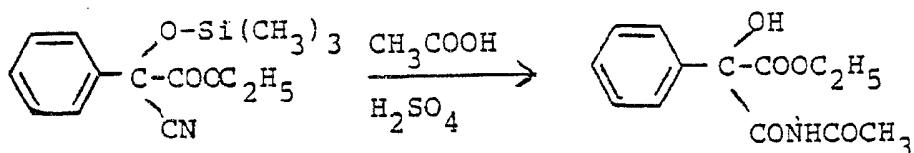
- 5 Die Umsetzung wird normalerweise bei Normaldruck. Sie kann aber auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Drücken zwischen etwa 1 bar und etwa 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 bar und 5 bar.
- 10 Bei der Durchführung setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel X etwa $0,5$ bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol an anorganischer Säure ein.

- 15 Die in der Säure gelösten Verbindungen der Formel X wird nach 30 Minuten bis zwei Stunden Rühren auf Eis gegossen und entweder durch Absaugen oder Extraktion gewonnen. Die Reinigung wird im allgemeinen durch Umkristallisation vorgenommen.

Verfahren 4

- 20 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel X mit Säuren der Formel XII oder ihren Anhydriden in Gegenwart anorganischer Säuren erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Bevorzugt seien auch hier die bei Verfahren 3 aufgeführten Verbindungen der Formel X genannt:

5 Bevorzugt seien auch hier als anorganische Säuren die bei Verfahren 3 aufgeführten Säuren genannt.

Bevorzugt seien als organische Säuren der Formel XII genannt:

10 Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutan-, Valerian-, Capron-, Heptyl-, Capryl-, Caprin-, Lauryl-, Stearin-, Benzoe-, Phenylessig-, Toluol-, Naphtoe-, Mono-, Di- und Trifluor- oder -chloroessigsäure, Acrylsäure, Metacrylsäure, 2-Cyclohexencarbonsäure.

15 Das Verfahren wird bei Temperaturen von 0 - 100°C vorzugsweise 20 - 60°C und bevorzugt unter Normaldruck durchgeführt.

Bevorzugt wird das Verfahren ohne Verdünnungsmittel durchgeführt.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten ist beliebig. Bevorzugt wird die Verbindung der Formel

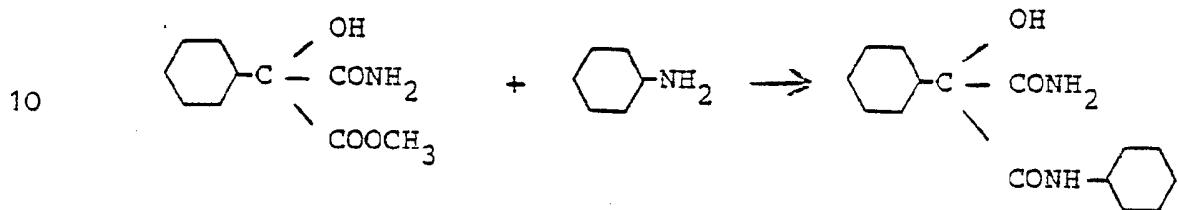
IX zu einer Mischung der organischen Säure und der anorganischen Mineralsäure zugegeben.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Verfahren 5

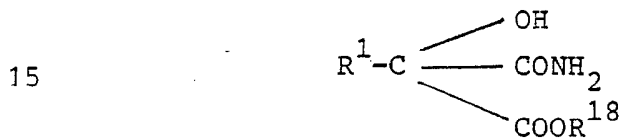
- 5 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XIV mit Verbindungen der Formel XV erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

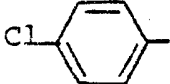
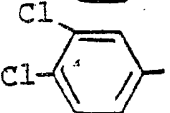
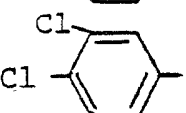
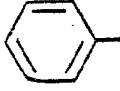
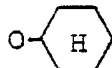
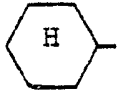
Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formel XIV sind neu. Ihre Herstellung erfolgt nach dem unter Verfahren 3 (oben) angegebenen Verfahren.

Bevorzugt seien im einzelnen genannt:



R ¹	R ¹⁸
	OCH ₃
	OC ₃ H ₇ ⁱ
	OC ₂ H ₅
	
	OC ₆ H ₁₃ ⁻ⁿ

Die Verbindungen der Formel XV sind bekannt. Im Folgenden seien bevorzugt genannt: Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Neopentylamin, Isopentylamin, Ethanolamin, 5 Hydrazin, Phenylhydrazin, Acetylhydrazin.

Die Verbindungen XIV und XV werden in äquimolarem Verhältnis umgesetzt. Ein Überschuß an Verbindungen der Formel XV kann vorteilhaft sein.

Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren 2a₁ genannten infrage. Zusätzlich und besonders geeignet sind auch Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol.

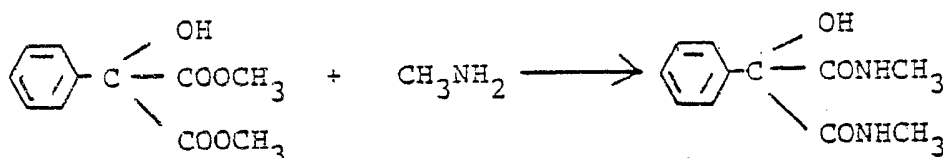
Das Verfahren wird bei 20 - 120°C bevorzugt bei 50 - 100°C
5 und bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Verfahren 6

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XVII mit Verbindungen der Formel XV erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.
10

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formel XVII sind neu. Ihre Herstellung erfolgt nach dem unter Verfahren 23 (unten) angegebenen Verfahren.
15

Bevorzugt seien folgende Verbindungen genannt:

Phenylhydroxymalonsäurediethylester, 3,4-, 3,5-Dichlorphenylhydroxymalonsäuredimethylester, 4-Chlorphenylhydroxymalonsäurediethylester.

Als Verbindungen der Formel XV werden die bei Verfahren 5 (oben) genannten bevorzugt eingesetzt.

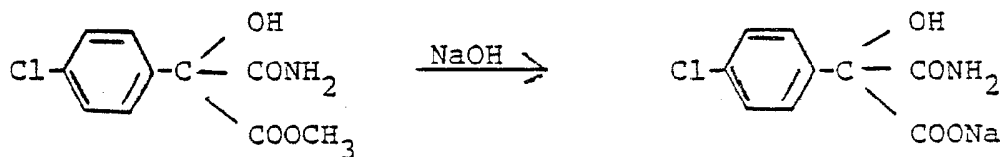
Verbindungen der Formel XVII und XV werden in molaren Verhältnis 1:2 eingesetzt. Ein Überschuß an Verbindung der Formel XV kann vorteilhaft sein.

Die Reaktionsdurchführung erfolgt wie bei Verfahren 5 (oben) beschrieben.

Verfahren 7

Die Umsetzung der Verbindungen der Formeln XIV mit Verbindungen der Formel XIX erfolgt in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

15 Der Reaktionsablauf kann z.B. das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formel XIV sind neu. Ihre Herstellung erfolgt nach dem unter Verfahren 3 (oben) angegebenen Verfahren. Bevorzugt sind die bei Verfahren 5 (oben) genannten.

Als Verbindungen der Formel XIX seien bevorzugt genannt Alkali- oder Erdalkalihydroxide wie NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Die Verbindungen XIV und XIX werden im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt.

- 5 Das Verfahren wird von 10 - 80°C bevorzugt bei 20 - 40°C durchgeführt.

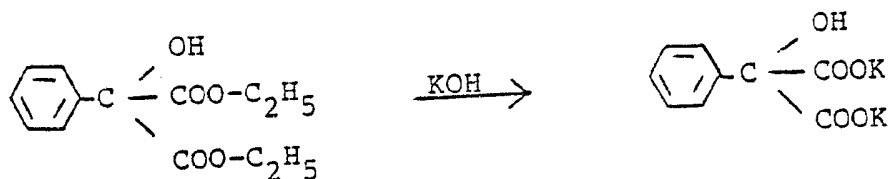
- Als Verdünnungsmittel kommen bevorzugt Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol sowie deren Gemische untereinander und mit Wasser infrage. Das Verfahren
- 10 läßt sich auch im Zweiphasensystem von Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Verdünnungsmittel durchführen. Bevorzugt wird dann in Gegenwart der oben erwähnten Phasentransferkatalysatoren gearbeitet.

- 15 Die Aufarbeitung erfolgt durch übliche Entfernung des Verdünnungsmittels.

Verfahren 8

- Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XVII mit Verbindungen der Formel XIX erfolgt in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.
- 20

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formel XVII sind neu. Ihre Herstellung erfolgt nach dem unter Verfahren 23 (unten) angegebenen Verfahren.

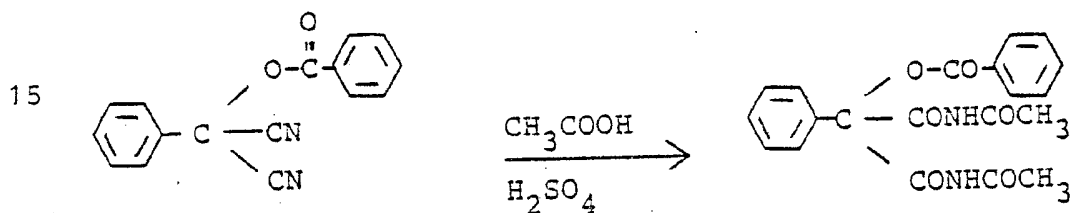
- 5 Im einzelnen seien die bei Verfahren 6 (oben) genannten Verbindungen als bevorzugt genannt.

Das Verfahren wird wie bei Verfahren 7 (oben) beschrieben durchgeführt.

Verfahren 9

- 10 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXII mit Säuren der Formel XXIII oder ihren Anhydriden erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

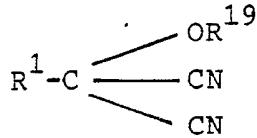
Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verbindungen der Formel XXII sind teilweise bekannt. Sie lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

(Journ. f. prakt. Chemie 27 39, S. 260 (1889); Chemistry
a. Industry 1970 S. 1408).

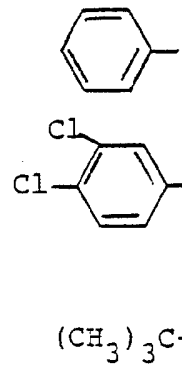
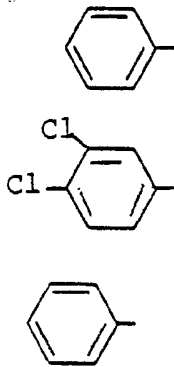
Im einzelnen seien genannt:



5

R¹

R¹⁹



Bevorzugt seien als anorganische Mineralsäuren die bei
Verfahren 3 aufgeführten Säuren genannt.

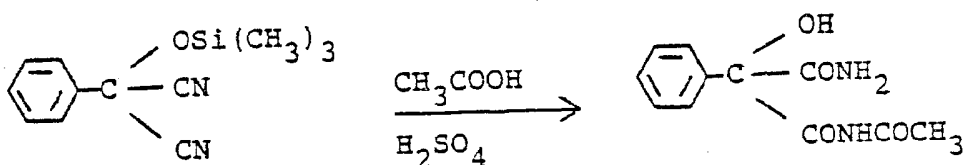
10 Bevorzugt seien als organische Säuren der Formel XXIII
die unter Verfahren 4 (oben) aufgeführten Säuren genannt.

Das Verfahren wird wie bei Verfahren 4 (oben) beschrieben
durchgeführt.

Verfahren 10

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXV mit Säuren der Formel XXIII oder ihren Anhydriden erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.

- 5 Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- Die Verbindungen der Formel XXV sind zum Teil bekannt. Sie können auch nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (Chem. Berichte 106, 587 (1973); Tetrahedron Letters No 17, 1449 - 1450 (1973)). Bevorzugt seien genannt:
- 10

- 15 o-, m-, p-Chlorphenyl-, 2,3-Dichlorphenyl-, 3,4-Dichlorphenyl-, 2,4-Dichlorphenyl-, 2,5-Dichlorphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, o-, m-, p-Nitrophenyl-, o-Chlor-methylphenyl-, o-, m-, p-Methoxyphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, o-, m-, p-Tolyl-, o-, m-, p-Trifluormethoxyphenyl-, o-, m-, p-Fluorphenyl-, Cyclohexyl-, -trimethylsilyloximalonsäurenitril.

Bevorzugt seien als anorganische Mineralsäuren die bei Verfahren 3 aufgeführten Säuren genannt.

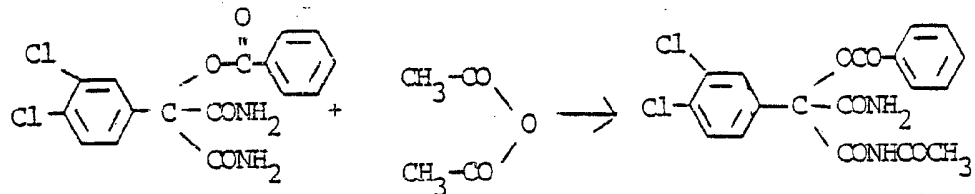
Bevorzugt seien als organische Säuren der Formel XXIII die unter Verfahren 4 (oben) aufgeführten Säuren genannt.

- 5 Das Verfahren wird wie bei Verfahren 4 (oben) beschrieben durchgeführt.

Verfahren 11

- 10 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXVII mit Säureanhydriden der Formel XXVIII erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 15 Die Verbindungen der Formel XXVII sind neu. Sie sind zum Teil Gegenstand einer ältern noch nicht zum Stand der Technik gehörenden Anmeldung der Anmelderin (Deutsche Anmeldung P 31 40 275.5).

Sie können nach den unter $2a_2$ und $2a_1$ aufgeführten Verfahren erhalten werden.

Bevorzugt seien die unter $2a_2$ aufgeführten Verbindungen genannt. Zusätzlich seien die O-Benzoyl, O-Acetyl, O-
5 O-3,4-Dichlorbenzoyl, O-4-Chlorbenzoyl, O-3-Chlorbenzoyl, O-Propionyl-derivate der dort aufgeführten Hydroxymalonsäureamide genannt, sowie die diesen entsprechenden Hydroxymalonsäureamidmethylamide und Hydroxymalonsäurebis-methylamide.

10 Säureanhydride der Formel XXVIII sind bekannt. Bevorzugt seien genannt Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid.

Die Reaktion wird durchgeführt indem mindestens die stöchiometrische Menge Anhydrid mit der Verbindung XXVII umgesetzt wird. Dabei erfolgt die Umsetzung der Hy-
15 droxylgruppe und zusätzlich an einer oder beiden Amidgruppen in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Anhydrid und der Reaktionsdauer.

Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren $2a_2$ genannten in Frage.

20 Bevorzugt wird das Verfahren in Gegenwart des eingesetzten Anhydrids als Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen Mineralsäuren wie HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄ in Frage. Der Katalysator wird in 0,01 - 10 % der Reaktionsmischung zugesetzt.

Das Verfahren wird bei 20 - 120°C bevorzugt 40 - 90°C
5 durchgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

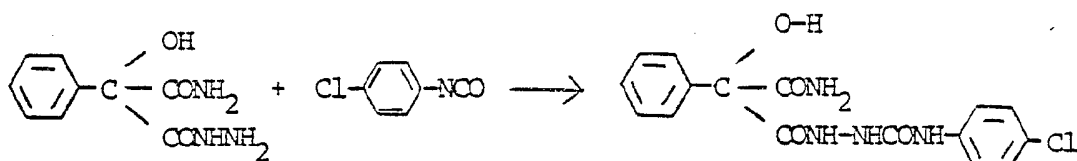
Verfahren 12

Die Verfahrensbedingungen von Verfahren 12 sind identisch mit denen des Verfahren 11. Die Ausgangsverbindungen der
10 Formel XXX sind neu. Sie werden nach den unter 2a₂ und 2a₁ aufgeführten Verfahren erhalten. Bevorzugt seien auch hier die für das Verfahren 2a₁ aufgeführten bevorzugten Ausgangsverbindungen genannt.

Verfahren 13

15 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXXII mit den Isocyanaten der Formel XXXIII erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formel-
20 schema wiedergegeben werden:



Die Verbindungen der Formel XXXII sind neu. Sie werden nach den unter 5 beschriebenen Verfahren hergestellt. Bevorzugt sind die aus den dort genannten bevorzugten Ausgangsverbindungen hergestellten Verbindungen der Formel XXXII.

Isocyanate der Formel XXXIII sind bekannt. Bevorzugt werden die bei Verfahren 2a₃ genannten verwendet.

Als Verdünnungsmittel und Katalysatoren werden die bei Verfahren 2a₃ genannten eingesetzt.

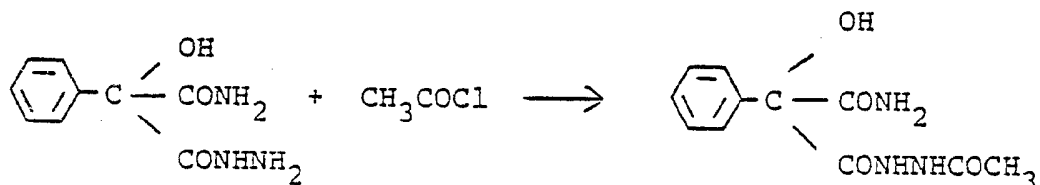
Im allgemeinen werden die Verbindungen XXXII im Verdünnungsmittel vorgelegt und bei Temperaturen von 0 - 100°C bevorzugt 10 - 50°C mit den Isocyanaten umgesetzt.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

15 Verfahren 14

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXXII mit den Acylierungsmitteln der Formel XXXV erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren gegebenenfalls in Gegenwart von Säureakzeptoren.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formel-
schema wiedergegeben werden.



5 Verbindungen der Formel XXXII sind neu. Sie werden nach dem unter 5 beschriebenen Verfahren hergestellt. Bevorzugt sind die aus der dort genannten bevorzugten Ausgangsverbindungen hergestellten Verbindungen der Formel XXXII.

10 Verbindungen der Formel XXXV sind bekannt. Bevorzugt werden Verbindungen eingesetzt in denen R^{29} für C_{1-4} -Alkylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, C_{1-4} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl steht.

Insbesondere seien genannt:

15 Benzoylchlorid, 3,4-Dichlorbenzoylchlorid, 3-Chlorbenzoylbromid, Acetylchlorid, Acetanhydrid, Propionylchlorid, Methansulfonsäurechlorid, Benzoylcyanid, Tosylchlorid.

Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren $2a_1$ genannten infrage.

20 Als Säureakzeptoren kommen die bei Verfahren $2a_1$ genannten infrage.

Die Verbindungen der Formeln XXXII und XXXV werden bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis (1:1) umgesetzt. Ein geringer Überschuß der einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteile.

- 5 Der Säureakzeptor wird bezogen auf die Verbindung XXXV vorzugsweise mindestens äquimolar eingesetzt. Er kann auch im Überschuß eingesetzt als Verdünnungsmittel dienen. Einige Säureakzeptoren insbesondere die tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, können in geringer
10 Menge als Katalysatoren eingesetzt werden und beeinflussen die Reaktion günstig.

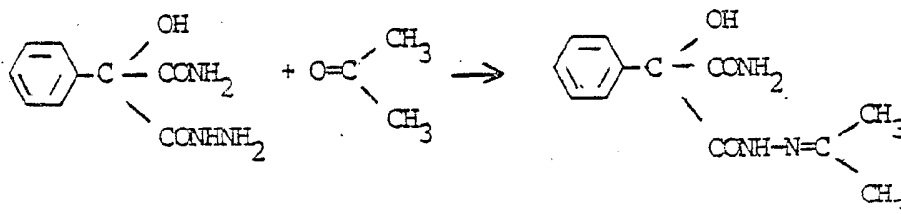
Das Verfahren wird von 0 - 100°C bevorzugt 10 - 60°C durchgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

- 15 Verfahren 15

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXXII mit den Carbonylverbindungen der Formel XXXVII erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.

- 20 Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Für die Verbindungen der Formel XXXII gilt das bei Verfahren 14 gesagte.

Die Verbindungen der Formel XXXVII sind bekannt.

5 Als bevorzugt werden eingesetzt Verbindungen der Formel XXXVII in denen R⁸ und R⁹ die oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben.

Im Einzelnen seien genannt:

Acetaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Acetophenon, Aceton, Methylethylketon.

10 Als Verdünnungsmittel kommen die bei Verfahren 5 genannten infrage.

Das Verfahren wird bei 20 - 120°C bevorzugt 50 - 100°C durchgeführt.

15 Die Verbindungen der Formel XXXII und XXXVII werden in etwa äquimolarem Verhältnis eingesetzt. Die Carbonylverbindungen der Formel XXXVII können im Überschuß und zum Teil als Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Art und Weise.

20 Als Katalysatoren können zusätzlich zur Beschleunigung der Reaktion Säuren wie p-Toluolsulfonsäure, HCl, H₂SO₄ oder Basen wie Triethylamin, Pyridin, NaOH eingesetzt werden.

Verfahren 16

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXXIX mit den Verbindungen der Formeln XXXIII, XXXV, XXXVII erfolgt wie bei Verfahren 13, 14 und 15 beschrieben.

- 5 Die Verbindungen der Formel XXXIX sind neu. Ihre Herstellung erfolgt wie bei Verfahren 6 beschrieben.

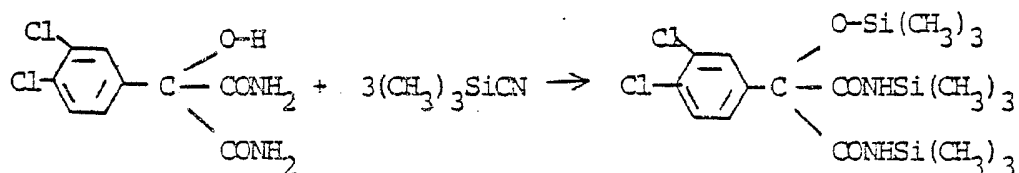
Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel XXXIX eingesetzt, die aus den bei Verfahren 6 genannten bevorzugten Ausgangsverbindungen hergestellt werden.

- 10 Die Verbindungen XXXIX und XXXIII, XXXV, XXXVII werden jeweils im stöchiometrischen Verhältnis (1:2) umgesetzt. Ein geringer Überschuß der einen oder anderen Komponente bringt keine wesentlichen Vorteil.

Verfahren 17

- 15 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XLI mit Trialkylsilylverbindungen der Formel VIII erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren.

- 20 Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die Trialkylsilylverbindungen sind bekannt. Bevorzugt sind die in Verfahren 2b erwähnten.

Die Verbindungen der Formel XLI sind in Verfahren 2a₂ als Ausgangsprodukte der Formel II genannt. Bevorzugt sind auch hier die dort genannten bevorzugten Verbindungen der Formel II. Weitere Verbindungen der Formel XLI sind diejenigen Umsetzungsprodukte der Verbindungen der Formeln II gemäß Verfahren 2 die mindestens ein Amidwasserstoff enthalten.

10 Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel XLI die sich aus der Umsetzung der bevorzugten Edukte des Verfahrens 2a₂ ergeben.

Als Verdünnungsmittel kommen die in Verfahren 2b erwähnten infrage. Gegebenenfalls kann auch ohne Verdünnungsmittel gearbeitet werden.

Die Ausgangsprodukte werden mindestens äquimolar d.h. mindestens 1 Äquivalent Trialkylsilylverbindung pro zu silylierende Amid und gegebenenfalls Hydroxylgruppe eingesetzt.

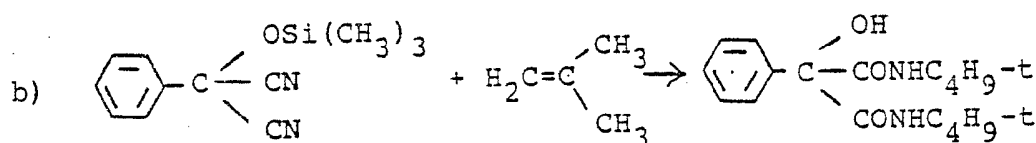
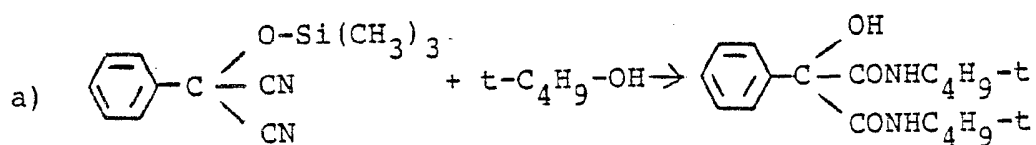
20 Bevorzugt wird ein Überschuß der Trialkylsilylverbindung eingesetzt.

Als Katalysatoren kommen die bei Verfahren 2b genannten Katalysatoren und/oder Säureakzeptoren infrage.

Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Verfahren 18

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXV und XLVI oder XLVII erfolgt in Gegenwart von Säuren gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln. Der Reaktionsablauf kann durch die folgenden Reaktionsschemata wiedergegeben werden:



Als Verbindungen der Formel XXV werden bevorzugt die bei Verfahren 10 genannten eingesetzt.

- 10 Als Alkohole der Formel XLVI seien bevorzugt genannt t-Butanol, 2-Methylbutanol-2.

Als Olefine der Formel XLVII seien bevorzugt genannt Isobuten, 2-Methylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2-Methylbuten-2, 2-Methylbuten-1.

Die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel XXV mit den tertiären Alkoholen der allgemeinen Formel XLVI bzw. den Alkenen der allgemeinen Formel XLVII erfolgt unter den Bedingungen der sogenannten "Ritter-Reaktion" bzw. "Graf-Ritter-Reaktion" (JACS 70, 4045 (1948); JACS 70, 4048 (1948); Methodicum Chemicum, Band 6 (1974). Es ist überraschend, daß die recht labilen Verbindungen der Formel XXV dieser Reaktion zugänglich sind, da viel eher durch die Säurebehandlung
5
10 eine Blausäureabspaltung zu erwarten gewesen ist.

Die Umsetzung kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden, wird jedoch zweckmäßigerweise in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels vorgenommen, insbesondere können Säuren wie Eisessig oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan
15 verwendet werden. Weitere brauchbare Lösungsmittel sind Ether wie Dibutylether, Diisopropylether oder Anhydride wie Essigsäureanhydrid.

Die Umsetzungstemperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt kommen Temperaturen zwischen
20 -20° und +50°C in Frage.

Zweckmäßigerweise werden die Reaktionspartner in solchen Mengen eingesetzt, daß auf ein Mol der Verbindungen der Formel XXV überstöchiometrische Mengen des Alkohols bzw.
25 des Alkens kommen. Zum Beispiel kann man pro Mol Verbindung der Formel XXV 2 bis 40 Mol vorzugsweise 3 - 4 Mol des Alkohols bzw. des Alkens einsetzen.

Auch die Säure wird zweckmäßigerweise in gering überschüssigen Mengen verwendet. Zum Beispiel kann man pro Mol Verbindung der Formel XXV 2 bis 20 Mol, vorzugsweise 2,2 bis 3 Mol, Säure aufwenden.

- 5 Als Säure wird vorzugsweise Schwefelsäure verwendet, jedoch können auch andere Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, eingesetzt werden.

10 Nach der Hydrolyse des Reaktionsgemisches können die Verbindungen der Formel XLV in an sich bekannter Weise, zum Beispiel durch Kristallisation oder Extraktion mit anschließender Kristallisation oder Destillation, isoliert werden.

15 Die Verfahrensvariante b) (Umsetzung mit Alkenen) kann in manchen Fällen, zum Beispiel, wenn R^1 einen niederen Alkylrest bedeutet, gegenüber der Variante a) (Umsetzung mit einem Alkohol) bevorzugt sein.

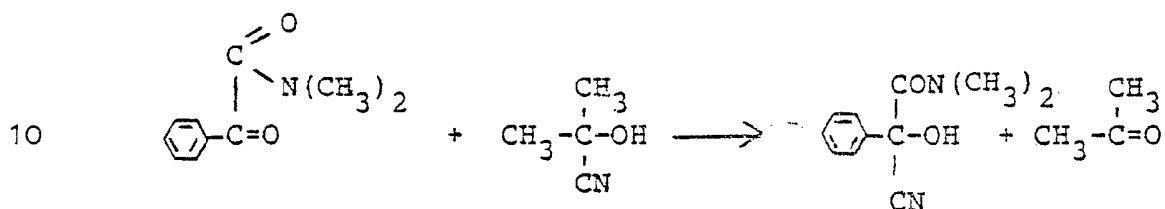
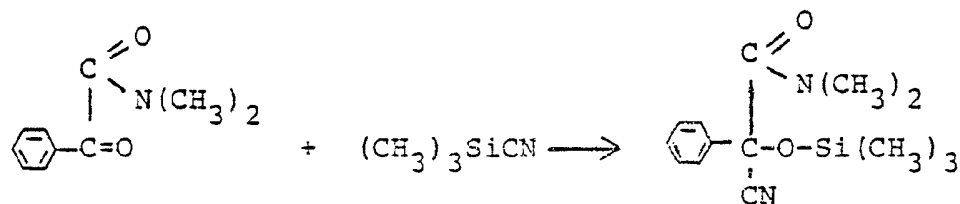
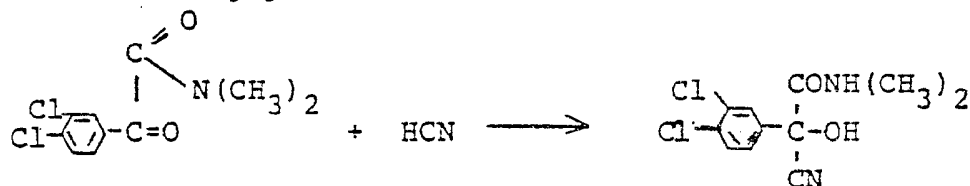
Verfahren 19

20 Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XXII mit Alkoholen oder Alkenen der Formeln XLVI und XLVII erfolgt analog zu den bei Verfahren 18 beschriebenen Bedingungen.

Verfahren 21

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel XLII mit HCN, HCN-
 5 abspaltenden Verbindungen oder Trimethylsilylcyanid erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungs-
 mitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren.

Der Reaktionsablauf kann z.B. durch das folgende Formel-
 schema wiedergegeben werden:



Als HCN-
 10 abspaltende Substanzen kommen hierfür Cyanhy-
 drine zum Einsatz, beispielsweise seien Acetoncyan-
 hydrin oder Benzaldehydcyanhydrin genannt.

Die Umsetzung von Verbindungen der Formel XLII zur Ver-
 15 bindungen der Formel X verläuft nach in der Litera-

tur bekannten Methoden unter Anwesenheit geringer Mengen alkalischer Katalysatoren, beispielsweise Natriumcyanid, Kaliumcyanid oder tertiäre Amine wie Triethylamin, sowie Alkali- und Erdalkalihydroxide und -carbonate.

5 Während die Addition von molaren Mengen HCN bzw. Trimethylsilylcyanid leicht exotherm bereits bei Raumtemperatur verläuft und nach beendeter Zugabe der Reagenzien abgeschlossen ist muß bei Einsatz von Cyanhydrinen einige Zeit erhitzt werden um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Hierbei ist es auch sinnvoll
10 auf 1 Mol α -Ketoverbindung der Formel XLII mehr als 1 Mol Cyanhydrin anzusetzen. Bevorzugt werden 1,1 - 3 bevorzugt 1,2 - 2 Mol Cyanhydrin verwendet. Der Überschuß wird nach beendeter Reaktion wieder ab-
15 destilliert.

Die Reaktionen verlaufen im allgemeinen ohne Anwesenheit von Verdünnungsmittel, jedoch kann die Verwendung von gegenüber den Produkten und Edukten inerten Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol,
20 Toluol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Glutarsäuredinitril, Dioxan und Diethylether in einigen Fällen durchaus sinnvoll sein.

Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen sind sehr variabel. So können z.B. HCN und Trimethylsilylcyanid
25 auch überstöchiometrisch eingesetzt werden, jedoch bringt ein mehr als 10 %iger molarer Überschuß keinerlei Vorteile mehr. Ebenso ist die Reaktionstemperatur in weiten Grenzen variierbar, es kann im Tempera-

turbereich von -50 bis 300°C gearbeitet werden, wobei bei höheren Temperaturen entweder in der Gasphase oder in der Flüssigphase unter Druck die Umsetzungen vorgenommen werden. Aber auch hier ergibt sich gegenüber den
5 zuerst beschriebenen bevorzugten Versuchsparametern kein signifikanter Vorteil.

Verfahren 23

Das Verfahren wird in einer älteren noch nicht zum Stand der Technik gehörenden Anmeldung der Anmelderin be-
10 schrieben (Deutsche Anmeldung P 31 40 275.5).

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XVII kann nach den folgenden Methoden von Pinner durchgeführt (A. Pinner, die Imidoether und ihre Derivate, Berlin 1882) werden.

15 Hierbei wird im allgemeinen die nitrilgruppenhaltige Verbindung entweder mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung und Wasser umgesetzt.

Im folgenden werden beide Methoden beispielhaft beschrieben, ohne jedoch deshalb die Allgemeingültig-
20 keit der Verfahren einzuschränken.

Verseifung mit Schwefelsäure:

Auf 1 Mol der Verbindung der Formel XXV werden 100 - 1000 g konzentrierte Schwefelsäure, 2 - 25 Mol des Alkohols der Formel R^2OH sowie 1 Mol Wasser eingesetzt.

Ein stärkeres Abweichen von der Stöchiometrie bei der Dosierung der Wassermenge führt zu Ausbeuteverlusten. Ein eventueller Wassergehalt der Ausgangsprodukte (Alkohol und Schwefelsäure) kann bei der Menge zuzusetzenden Wasser
5 berücksichtigt werden. Die Ansatzlösung wird bei Temperaturen von 0 - 150°C, bevorzugt 20 - 100°C, besonders bevorzugt 60 - 90°C, 1 - 20 Stunden gerührt. Gegebenenfalls kann unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Dann wird in
10 Eiswasser eingerührt und mit einem gebräuchlichen organischen Lösungsmittel wie z.B. Methylenchlorid, Toluol, Essigsäureethylester kalt extrahiert und das Produkt gegebenenfalls durch Destillation gereinigt.

Besonders bevorzugt wird hierbei aber die Verfahrensvariante, bei der Alkohol, Säure und Wasser vorgelegt werden
15 und sodann die Verbindungen der Formel XXV zugegeben wird.

Im folgenden soll beispielhaft die Reaktionsdurchführung für die inverse Pinner-Veresterung mit Salzsäure beschrieben werden:

Der absolute Alkohol wird im 2 - 20 fachen molaren Überschuss - bezogen auf die Verbindung der Formel XXV - vorgelegt und bei -10 bis +10°C mit HCl-Gas gesättigt. Hierbei müssen für 1 Mol Verbindung der Formel XXV mindestens 2 Mol HCl aufgenommen werden. Bei -20 bis +10°C, bevorzugt bei -10°C wird die Reaktionskomponente der
20 Formel XXV zugetropft und anschließend ca. 1 Stunde bei
25 max. 30°C nachgerührt, bevor mit der stöchiometrischen

Menge Wasser bezogen auf eingesetzte CN-Gruppen, gegebenenfalls verdünnt im Alkohol, versetzt wird.

Ein zu starker Über- oder Unterschuss der Wassermenge führt zu Ausbeuteverlusten.

- 5 Nachdem noch ca. 1 Stunde bei 0 - 50°C nachgerührt worden ist, wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Von einer Destillation der Verbindungen der Formel XVII sollte abgesehen werden, wenn deren Siedepunkte bei Destillationsbedingungen 160°C deutlich überschreiten.

10 Verfahren 25

- Die Hydroxy-malonsäurediamide der Formel XLIV sind Gegenstand einer noch nicht zum Stand der Technik gehörenden Anmeldung der Anmelderin. Man erhält sie beispielsweise durch Verseifung von Trimethylsilyloxymalonsäuredinitrilen mit anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Flußsäure und Borsäure, vorzugsweise Schwefelsäure und Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -15°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C, gegebenenfalls unter Verwendung von Wasser als
- 15
- 20 Verdünnungsmittel (Deutsche Anmeldung Nr. P 31 40 275.5).

Die als Vorprodukte für die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel XXV einzusetzenden Trimethylsilyloxymalonsäurenitrile sind bekannt (Chem. Ber. 106, (1973), Tetrahedron Letters 17, 1449 - 1450 (1973) oder

lassen sich nach den dort angegebenen Methoden leicht herstellen.

Als Beispiele für die Ausgangsstoffe der Formel (II) seien genannt:

- 5 Phenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Chlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,3-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 3,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 3,5-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,4-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,5-Di-
10 chlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2,6-Dichlorphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Nitrophenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-Chlormethylphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Trifluormethylphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Methoxyphenyl-hydroxy-malon-
15 säurediamid, 2,6-Dimethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Tolyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3-, 4-Trifluormethoxyphenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 2-, 3- und 4-Fluorphenyl-hydroxymalonsäurediamid.

- Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglich-
20 keit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor
vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente
25 Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
- Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- 5 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
- 10 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 15 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*.
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- 20 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- 25 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,

Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, 5 Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederæ, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., 10 Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea 15 pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, 25 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho-

- nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus,
Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hype-
ra postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus
spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus,
5 Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides,
Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono-
derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti-
tialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hop-
10 locampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa
spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles
spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp.,
15 Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyp-
pobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma
spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Os-
cinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Cerati-
tis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
- 20 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheo-
pis, Ceratophyllus spp..
- Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus,
Latrodectus mactans.
- Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp.,
25 Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus
spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psorop-
tes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus
spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus
30 spp..

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, 5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumergezeugenden Mitteln. Im Falle der 15 Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlor- 20 ethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methyloisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulf- 25 oxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten ge-

meint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe, verwendet werden.

stoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen
5 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen,
10 Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.
15

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen,
20 durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten
25 Bereichen variiert werden. Die Wirkstoffkonzentration

der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen
5 angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

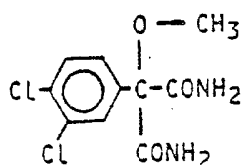
10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten vorzugsweise von ektoparasitierenden Insekten auf dem Gebiet der Tierhaltung und der Tierzucht.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht
15 hier in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pur-on and spot-on) und des Einpuderns.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Verfahren 2a₁

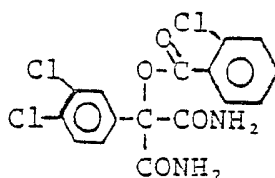


30 g (0,114 Mol) 3,4-Dichlor-phenyl-hydroxy-malonsäure-
5 diamid werden in 60 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt. Dann
werden 6,38 g (0,144 Mol) Kaliumhydroxid in 150 ml Was-
ser, anschließend 16,1 g (0,114 Mol) Methyljodid zu-
getropft. Die Reaktion ist exotherm: Die Temperatur
steigt auf etwa 50°C. Man läßt abkühlen und rührt 16
10 Stunden bei 20°C nach. Der ausgefallene Feststoff
wird abgesaugt und mit Wasser und dann mit Petrol-
ether gewaschen.

Nach Umkristallisieren aus Essigester erhält man
14,1 g (44,3 % der Theorie) 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-
15 methoxy-malonsäurediamid vom Schmelzpunkt 211 bis
213°C.

Beispiel 2

Verfahren 2a₂



26,3 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wurde in 50 ml Pyridin gelöst und bei unter 30°C mit 17,1 g o-Chlorbenzoylchlorid versetzt. Nach einer Stunde wurde in kalte 1n HCl eingerührt, der Niederschlag in
5 Essigsäureethylester aufgenommen, ausgeschüttelt und aufgearbeitet. Es blieben 26,5 g Rohprodukt, welches auf 400 ml Ethanol umkristallisiert wurde. Es wurden 13 g reines 3,4-Dichlorphenyl-(2-chlorbenzoyloxy)-malonsäurediamid vom Fp. 220°C erhalten.

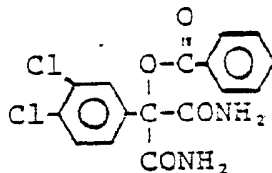
10 Beispiel 2a

Analog obigem Verfahren wurde 3,4-Dichlorphenyl-(3,4-dichlorbenzoyloxy)-malonsäurediamid vom Fp. 237°C (Zersetzung) erhalten.

Beispiel 3

Verfahren 2a₂

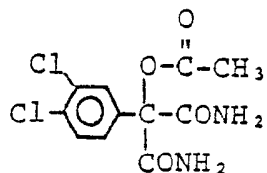
15



13,1 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wurden in 200 ml Benzoylchlorid 9 Stunden auf 110°C erhitzt. Anschließend wurde auf 5°C abgekühlt, abgesaugt, der Niederschlag mit Toluol gewaschen und anschließend aus
20 550 ml i-Propanol umkristallisiert. Es wurden 10 g 3,4-Dichlorphenylbenzoyloxymalonsäurediamid isoliert: Fp. 225°C unter Zersetzung.

Beispiel 4

Verfahren 2a₂

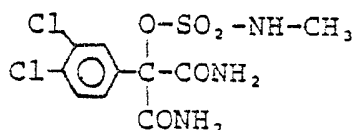


131 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid, 850 ml Tetrahydrofuran und 750 ml Acetylchlorid wurden 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit i-Propanol gewaschen. Es wurden 115 g 3,4-Dichlorphenylacetoxymalonsäurediamid vom Fp. = 206°C erhalten.

Beispiel 5

Verfahren 2a₂

10

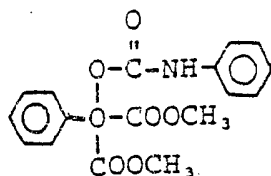


26,3 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wurden in 70 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur mit 18 g Methylsulfamoylchlorid versetzt.

15 Nach 3 Stunden wurde in kalte 1n HCl eingerührt, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase aufgearbeitet. Es wurden 17 g 3,4-Dichlorphenylmethylsulfamoyloxymalonsäurediamid vom Fp. = 124°C isoliert.

Beispiel 6

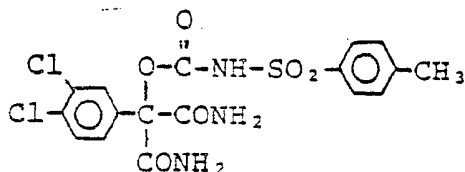
Verfahren 2a₃



22,4 g Phenylhydroxymalonsäuredimethylester wurden in
 100 ml Essigsäureethylester gelöst, mit 11,9 g Phenyl-
 5 isocyanat und 2 Tropfen Dibutylzinndilaurat 3 Stunden
 am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt
 und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Es blei-
 ben 11 g Phenyl-(phenylaminocarbonyloxy)-malonsäuredi-
 methylester; Fp. 170°C (unter starker Zersetzung).

10 Beispiel 7

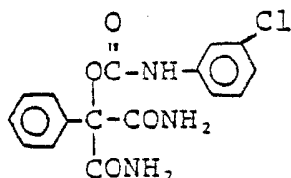
Verfahren 2a₃



26,3 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wurden
 in 350 ml Essigsäureethylester bei 65°C gelöst und lang-
 sam mit einer Lösung von 19,7 g p-Toluolsulfonyliso-
 15 cyanat versetzt. Nachdem 1 Stunde bei 70°C gehalten
 worden war, wurde abgekühlt und abgesaugt. Es wurden
 14 g 3,4-Dichlorphenyl-p-toluolsulfonylamino-carbonyl-
 oxy-malonsäurediamid (Fp. 178°C, Zersetzung) erhalten.
 Aus der Mutterlauge war weiteres Produkt zu isolieren.

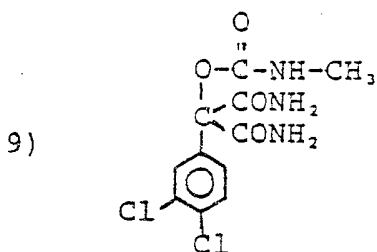
Beispiel 8

Verfahren 2a₃

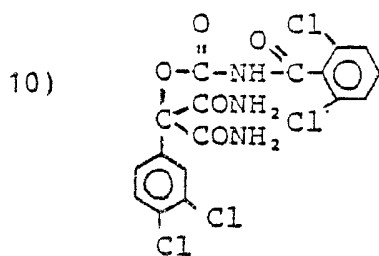


8,2 g Phenylhydroxymalonsäurediamid wurde in 30 ml Essigsäureethylester mit 0,5 g Zinkoctoat und 4,45 g 3-Chlorphenylisocyanat versetzt und 30 min auf 50°C gehalten. Nach Abkühlen wurde abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Es bleiben 5,6 g Phenyl-(3-chlorphenylaminocarbonyloxy)-malonsäurediamid vom Fp. 196 - 198°C erhalten.

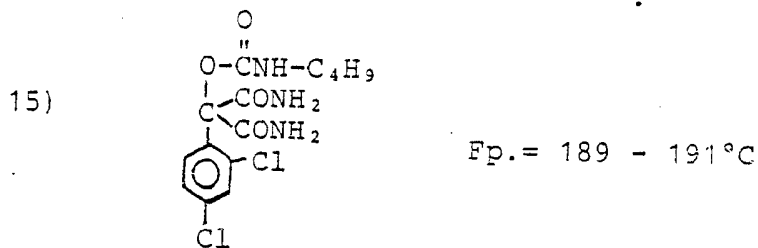
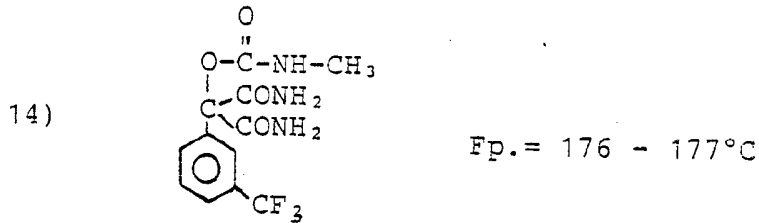
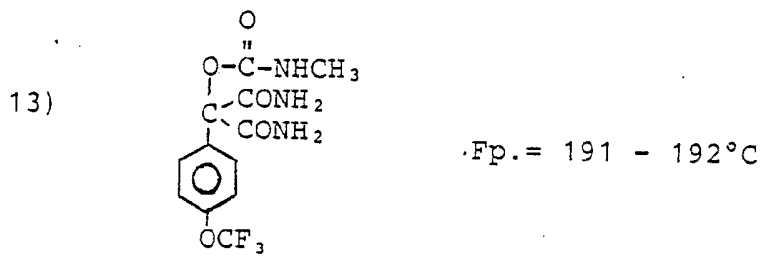
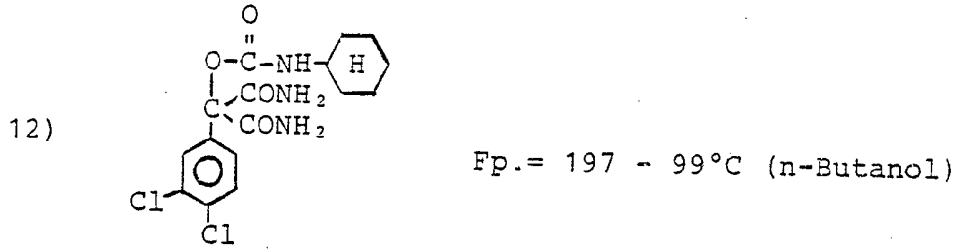
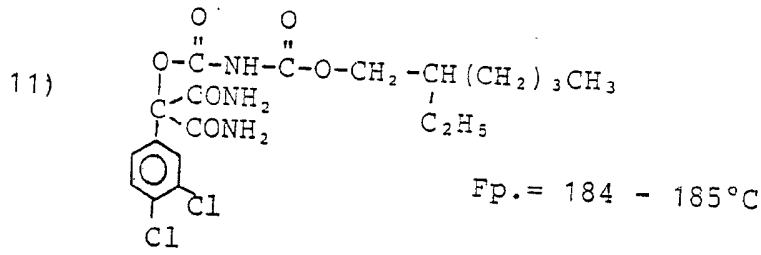
10 Nach obiger Vorschrift wurden folgende Isocyanat-umsetzungsprodukte erhalten:

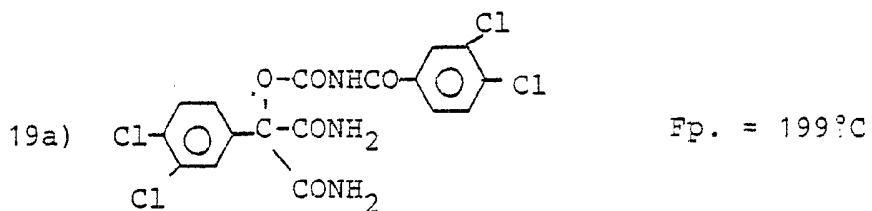
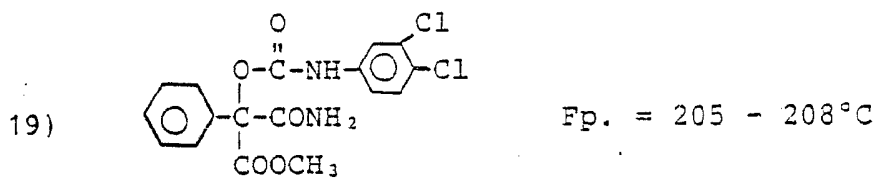
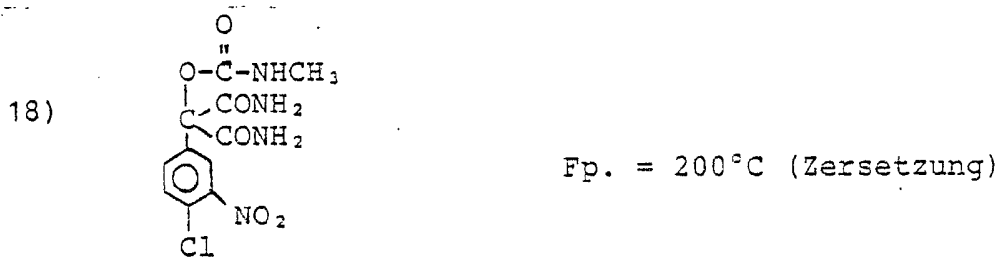
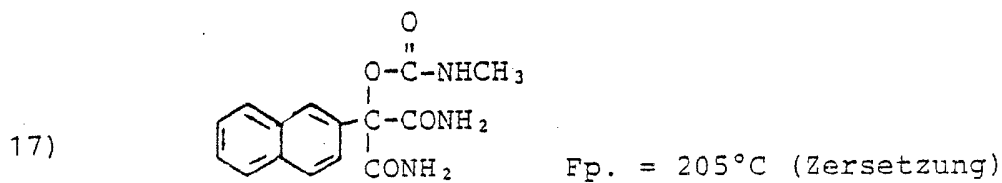
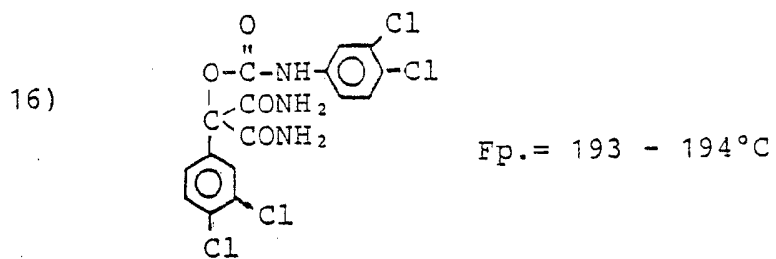


Fp.: 199°C Acetonitril



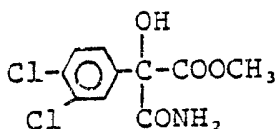
Fp.: 189 - 191°C





Beispiel 20

Verfahren 3



in 400 g Schwefelsäure (96 %ig) wurde bei max. 40°C
210 g 3,4-Dichlorphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäure-
5 ethylesternitril eingetropt. Es wurde noch 1 Stunde
bei Raumtemperatur nachgerührt und dann in Eiswasser
eingerührt.

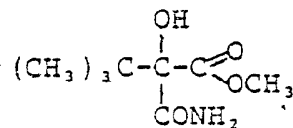
Der zuerst schmierige, dann kristallisierende Nieder-
schlag wurde in Essigsäureethylester aufgenommen, ge-
10 waschen, getrocknet und eingeengt.

Durch Umkristallisation aus Isopropanol wurde 3,4-Di-
chlorphenyl-hydroxy-malonsäuremethylesteramid vom
Schmelzpunkt 132 - 133°C erhalten.

Beispiel 21

Verfahren 3

15

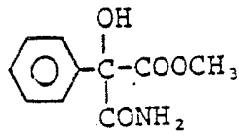


Analog zu obigem Beispiel wurden aus 187 g tert.-Butyl-trimethylsilyloxy-malonsäuremethylesternitril durch Verseifung im 500 g H₂SO₄ 55 g tert.-Butylhydroxymalonsäuremethylesteramid hergestellt.

5 Schmelzpunkt 102 - 103°C (aus Waschbenzin).

Beispiel 22

Verfahren 3



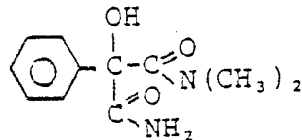
95 g Phenyl-hydroxy-malonsäuremethylesternitril werden bei 30°C zu 500 g H₂SO₄ getropft.

10 Nachdem 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt wurde, wurde in Eiswasser eingerührt, mit Methylenchlorid aufgenommen, gewaschen und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 72 g Phenyl-hydroxy-malonsäuremethylesteramid vom Schmelz-

15 punkt 123 - 4°C erhalten.

Beispiel 23

Verfahren 3

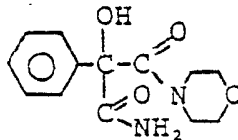


Zu 250 ml H_2SO_4 konz. wurden bei $40^\circ C$ 63 g Phenyltrimethylsilyloxymalonsäuredimethylamidnitril getropft. Nachdem unter Rühren die Temperatur 9 h auf $40^\circ C$ gehalten worden war, wurde auf Eis gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase aufgearbeitet. Es blieben 31 g Rückstand, der aus i-Propanol umkristallisiert wurde. Es bleiben 26,2 g Phenylhydroxymalonsäureamid; Fp. $137 - 8^\circ C$.

Beispiel 24

Verfahren 3

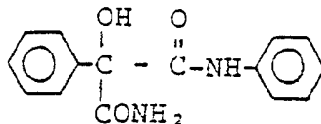
10



In 300 ml H_2SO_4 konz. wurde bei max. $40^\circ C$ 90 g Phenyltrimethylsilyloxymalonsäuremorpholidnitril eingetragen. Nach 2,5 Stunden bei $40^\circ C$ wurde in Eiswasser eingerührt und 3x mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei gegen Ende Hochvakuum angelegt wurde. Es bleiben 57 g glasiges Produkt, welches spektroskopisch als Phenylhydroxymalonsäuremorpholidamid identifiziert wurde.

20 Beispiel 25

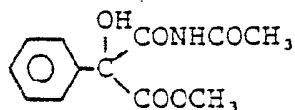
Verfahren 3



10 g Phenyltrimethylsilyloxymalonsäureanilidnitril wurden bei 30°C in 100 ml konzentrierte Salzsäure eingetragen. Die Suspension wurde anschließend 2 Stunden auf 50°C erhitzt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, gewaschen und aufgearbeitet. Es blieben 5 g glasiges Rohprodukt, welches aus Toluol umkristallisiert wurde. Es konnten 4 g Phenylhydroxymalonsäureanilidamid isoliert werden. Fp. ab 110°C unter Zersetzung.

10 Beispiel 26

Verfahren 4

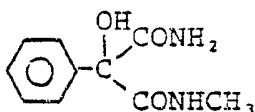


Zu einer Lösung aus 88,6 g Eisessig und 74 ml H₂SO₄ konz. wurde bei 40 - 50°C 94 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesternitril zugetropft. Nach 1 Stunde wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Aufarbeiten der organischen Phase wurde der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert. Es blieben 50 g eines Gemisches aus Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid und Phenylhydroxymalonsäuremethylesteracetylamid im ungefähren Verhältnis 1:1, wie aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen war.

Durch Behandeln des Substanzgemisches mit NH_3 in methanolischer Lösung bei $30 - 50^\circ\text{C}$ während 2 Stunden wurde Phenylhydroxymalonsäurediamid vom Fp. 159°C erhalten.

5 Beispiel 27

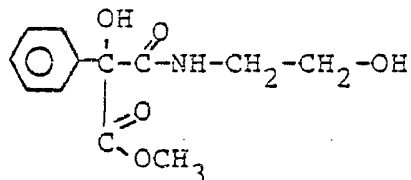
Verfahren 5



10 In eine Lösung von 42 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid in 400 ml Methanol wurde 4 Stunden bei Rückflußtemperatur Methylamin eingeleitet. Nachdem eingengt worden war, wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol 30 g Phenylhydroxymalonsäureamidmethylamid (Fp. = 128°C) erhalten.

Beispiel 28

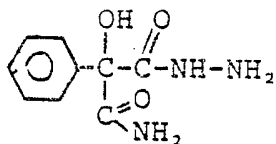
Verfahren 5



15 20,9 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid 6,1 g Ethanolamin und 60 ml Methanol wurden 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen (gegen Ende im Hochvakuum) blieben 24 g hochviskoser Rückstand, der
20 spektroskopisch als das gewünschte Phenylhydroxymalonsäureamid- β -hydroxyethylamid identifiziert wurde.

Beispiel 29

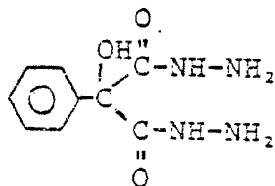
Verfahren 5



62,7 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid, 15 g
Hydrazinhydrat und 200 ml Methanol wurden 4 Stunden
5 am Rückfluß erhitzt. Es wurde bis 60°C Badtemperatur
im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, mit Toluol versetzt
und erneut eingeeengt, gegen Ende im Hochvakuum. Es
blieben 65 g glasiger Rückstand, der sich spektros-
kopisch als Phenylhydroxymalonsäureamidhydrazid erwies.

10. Beispiel 30

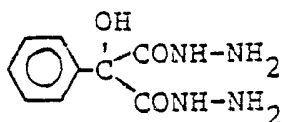
Verfahren 6



22,4 g Phenylhydroxymalonsäuredimethylester und 10 g
Hydrazinhydrat wurden in 100 ml Methanol 5 Stunden
am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde bei 50°C ein-
15 geeengt, gegen Ende im Hochvakuum. Es blieben 24 g
eines glasigen Rückstandes, der aus Wasser umkristal-
lisiert wurde. Es wurden 14 g Phenylhydroxymalonsäure-
bishydrazid Fp. 159°C (Zersetzung) erhalten.

Beispiel 31

Verfahren 6

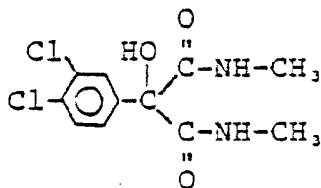


20,9 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid und
25 g Hydrazinhydrat wurden in 150 ml Ethanol 12 Stun-
5 den am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde eingeengt
und aus 75 ml Wasser umkristallisiert. Es blieben 13 g
Phenylhydroxymalonsäurebishydrazid vom Fp. 159°C (Zer-
setzung).

Beispiel 32

Verfahren 6

10



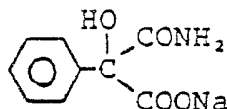
14,7 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäuredimethylester
wurden in 100 ml Methanol gelöst und bei 60°C 1 Stunde
Methylamin eingeleitet. Es wurde völlig eingeengt und
der kristalline Rückstand aus 100 ml Ethanol umkristal-
15 lisiert. Es wurden 12 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalon-
säuredimethylamid (Fp. = 158 - 60°C) erhalten.

Beispiel 32a

Analog zu obigem Verfahren wurde 3,4-Dichlorphenyl-
hydroxymalonsäuredineopentylamid (Fp. = 94 - 95°C)
20 erhalten.

Beispiel 33

Verfahren 7



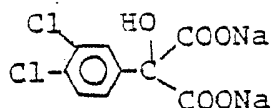
5,41 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid wurden mit 25,9 ml wäßriger 1n NaOH-Lösung 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde dabei fast homogen, der pH-Wert fiel auf 6. Nach Filtration wurde eingeeengt, gegen Ende im Hochvakuum. IR, NMR und MS (FAB) bestätigten das Vorliegen des Mononatriumsalzes des Phenylhydroxymalonsäuremonoamids.

Beispiel 33a

Die freie Säure der Verbindung des Beispiels 32 wurde erhalten indem man das Salz des Bsp. 33 in Methylenchlorid suspendierte und mit HCl-Gas behandelte.

15 Beispiel 34

Verfahren 8



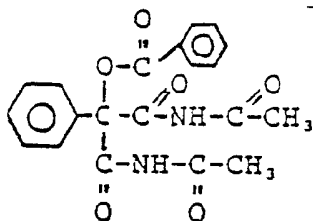
11,2 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäuredimethylester wurden mit 76,6 ml wäßriger 1n NaOH-Lösung bei Raumtemperatur gerührt, bis die Lösung einen pH-Wert von 6 aufwies. Anschließend wurde abfiltriert und eingeeengt.

IR, NRM und MS (FAB) bestätigten das Vorliegen des Dinatriumsalzes der 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäure.

Beispiel 35

Verfahren 9

5



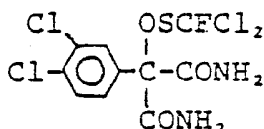
10

26,5 g dimeres Benzoylcyanid wurden bei 75 - 80°C zu einer Lösung aus 12 g Eisessig und 1,5 ml H₂SO₄ konz. getropft. Nach einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen, mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase gewaschen und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde zuerst aus Isopropanol, dann aus Ethanol umkristallisiert. Es blieben 10 g Benzoyl-benzoyloxymalonsäurebisacetylamid vom Fp. 186 - 87°C.

Beispiel 36

Verfahren 2a₂

15

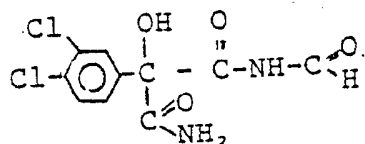


20

13 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid und 8,5 g Dichlorfluormethylsulfonylchlorid wurden in 100 ml Dioxan 10 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen blieben 20 g 3,4-Dichlorphenyl-dichlorfluormethylsulfonyloxy-malonsäurediamid vom Fp. 120°C Zersetzung).

Beispiel 37

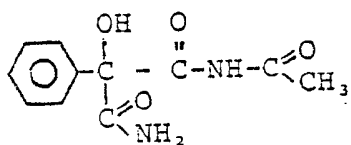
Verfahren 10



In 67 g Ameisensäure und 16,8 ml H₂SO₄ konz. wurden
77,3 g 3,4-Dichlorphenyltrimethylsilyloxymalonsäure-
5 dinitril bei 25°C zugetropft und 28 Stunden bei die-
ser Temperatur unter gelegentlichem Rühren gehalten.
Anschließend wurde in Eiswasser eingerührt, mit Essig-
säureethylester aufgenommen und die organische Phase
neutral gewaschen. Nach dem Aufarbeiten blieben 48 g
10 Rohprodukt, das aus Isopropanol umkristallisiert wur-
de. Nach spektroskopischen Untersuchungen (IR, H¹-
und C¹³-NMR, MS (DCI) lag 3,4-Dichlorphenylhydroxy-
malonsäureamidformylamid neben 3,4-Dichlorphenyl-
hydroxymalonsäurediamid im ungefähren Verhältnis
15 1:1 vor.

Beispiel 38

Verfahren 10



Zu einer Lösung aus 72 g Eisessig und 60 ml H₂SO₄
konz. wurden bei 40 - 50°C 92 g Phenyltrimethylsilyl-
20 oxymalonsäuredinitril zugetropft. Nach 2 Stunden wur-

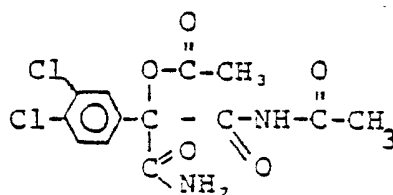
de die viskose Lösung auf Eis gegossen, gut durchge-
rührt und abgesaugt. Es blieben 53 g Rohprodukt, wel-
ches aus Wasser umkristallisiert wurde. Es blieben
40 g Phenylhydroxymalonsäureamidacetylamid; Fp. 210°C
5 (Zersetzung).

Beispiel 38a

Analog zu obigem Verfahren wurde 3,4-Dichlorphenyl-
hydroxymalonsäureamidacetylamid - Fp. 202°C (Zer-
setzung) - synthetisiert.

10 Beispiel 39

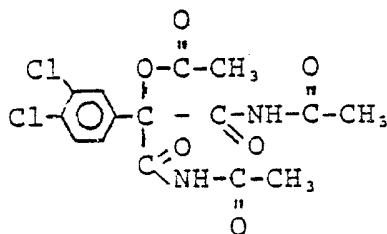
Verfahren 11



13,2 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wur-
den in 60 ml Acetanhydrid auf 80°C erhitzt und bei
dieser Temperatur 6 ml einer Lösung aus 0,3 g H₂SO₄
15 konz. in 100 ml Acetanhydrid zugegeben. Es wurde
10 min. bei 80°C weitergerührt, dann auf 20°C abge-
kühlt, auf Eis gegossen und das Rohprodukt abgesaugt.
Nach dem Trocknen wurde in Methylenchlorid digeriert
und abgesaugt. Es blieben 8 g 3,4-Dichlorphenyl-
20 acetoxy-malonsäureamidacetylamid vom Fp. 202°C (Zer-
setzung).

Beispiel 40

Verfahren 11



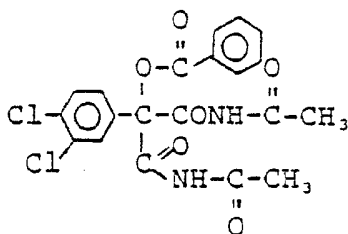
52,6 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid wur-
den in 130 ml Acetanhydrid suspendiert und mit 0,3 ml
5 H₂SO₄ konz. versetzt. Es wurde 45 min auf 80° erwärmt,
wobei eine klare Lösung entstand. Die nach dem Abkühlen
ausgefallenen Kristalle wurden scharf abgesaugt, mit
Wasser und wenig i-Propanol digeriert. Es blieben
10 55 g 3,4-Dichlorphenyl-acetoxy-malonsäurebisacetyl-
amid vom Fp. 170°C.

Beispiel 40a

Analog obigem Beispiel wurden 12 g 4-Chlor-3-methyl-
phenylhydroxymalonsäurediamid umgesetzt. Es wurden
14,3 g 4-Chlor-3-methylphenyl-acetoxymalonsäurebis-
15 acetylamid vom Fp. 169 - 171°C erhalten.

Beispiel 41

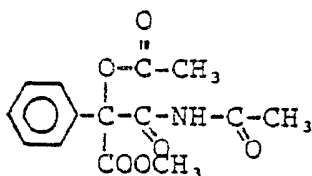
Verfahren 11



7,7 g 3,4-Dichlorphenylbenzoyloxymalonsäurediamid wurden in 60 ml Acetanhydrid mit 3 Tropfen H₂SO₄ konz. versetzt und 7 Stunden auf 75°C erhitzt. Anschließend wurde auf Eiswasser gegossen, abgesaugt und aus i-Propanol umkristallisiert. Es wurden 4 g 3,4-Dichlorphenylbenzoyloxymalonsäurebisacetylamid erhalten Fp. 198°C (Zersetzung).

Beispiel 42

Verfahren 12

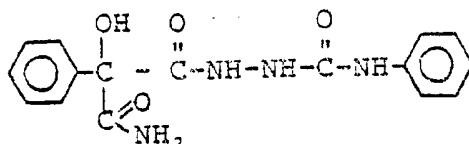


10 20,9 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid wurden in 150 ml Acetanhydrid bei 60°C gelöst und mit 3 Tropfen H₂SO₄ konz. versetzt. Die Temperatur stieg dabei auf 75°C an. Es wurde weitere 2 Stunden auf 80°C erhitzt, dann eingeengt, mit Toluol aufgenommen
15 und mit Wasser und NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Aufarbeiten blieben 25 g Öl, welches laut spektroskopischen Daten aus Phenylacetoxymalonsäuremethylesteracetylamid bestand.

Beispiel 43

Verfahren 13

20

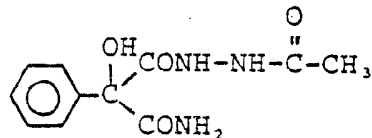


26,4 g Phenylhydroxymalonsäureamidhydrazid wurden in 50 ml abs. Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 15 g Phenylisocyanat in 15 ml abs. Dioxan versetzt. Die Temperatur stieg dabei auf 40°C an und es fiel ein Niederschlag aus. Es wurde kalt abgesaugt und der Rückstand mit 500 ml Wasser ausgekocht. Es blieben 27 g nicht ganz sauberes Phenylhydroxymalonsäureamid-(phenylaminocarbonyl)-hydrazid (Fp. 199°C).

Beispiel 44

Verfahren 14

10

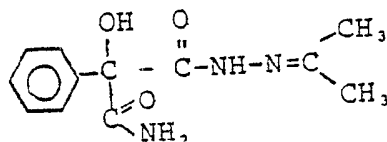


21,2 g Phenylhydroxymalonsäureamidhydrazid wurde in 100 ml Dioxan gelöst, 10,3 g Triethylamin zugefügt und 8 g Acetylchlorid zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, der Niederschlag abgesaugt und die Mutterlauge eingeengt. Danach blieben 28 g unsauberes Rohprodukt, welches in Essigsäureethylester aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Nach entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 60°C Badtemperatur blieb Phenylhydroxymalonsäureamidacetylhydrazid als glasiger Rückstand.

20

Beispiel 45

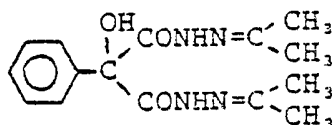
Verfahren 15



20 g Phenylhydroxymalonsäureamidhydrazid wurden in 100 ml Aceton 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Es fielen 15 g Phenylhydroxymalonsäureamid-(2-propyliden)-hydrazid (Fp. 199 - 201°C) an.

Beispiel 46

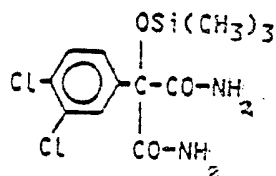
Verfahren 16



11,2 g Phenylhydroxymalonsäurebishydrazid wurde in 100 ml Aceton 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde eingeengt, gegen Ende im Hochvakuum. Es blieben 13,8 g rohes Phenylhydroxymalonsäurebis-(2-propyliden-hydrazid) als hochviskoser Rückstand.

Beispiel 47

Verfahren 17



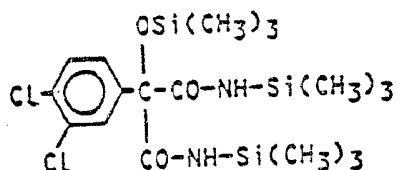
3 g (0,0114 Mol) 3,4-Dichlor-phenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 1,12 g (0,114 Mol) Trimethylsilylcyanid und 0,9 g (0,0114 Mol) Pyridin werden 6 Stunden auf 100°C (Badtemperatur) erhitzt. Nach Entfernen des Pyridins im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert.

Man erhält 3,45 g (90,3 g der Theorie) 2-(3,4-Dichlor-phenyl)-2-trimethylsilyloxy-malonsäurediamid vom Schmelzpunkt 156°C.

Beispiel 48

Verfahren 17

5



10

30 g (0,114 Mol) 3,4-Dichlor-phenyl-hydroxy-malonsäurediamid, 46 g (0,464 Mol) Trimethylsilylcyanid und einige Tropfen Pyridin werden gemischt und 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht mit wenig kaltem Petrolether.

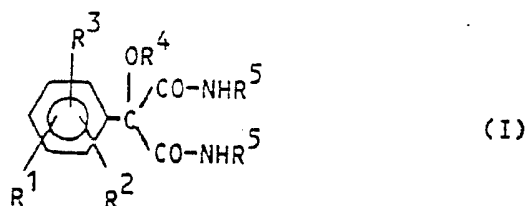
Man erhält 48,6 g (89 % der Theorie) 2-(3,4-Dichlor-phenyl)-2-trimethylsilyl-1,3-bis-trimethylsilylmalonsäurediamid vom Schmelzpunkt 107 bis 109°C.

15

Es wurde vorgegangen wie in obigem Beispiel, jedoch ohne Pyridin als Katalysator, dafür in 130 ml Dioxan als Lösungsmittel. Nach Einengen und Umkristallisation aus Waschbenzin wurde auch hier das gewünschte Endprodukt erhalten.

20

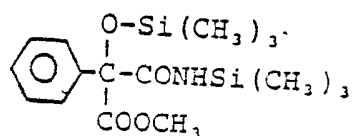
Analog Beispiel 48 können die folgenden Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden:



Beispiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt °C
49	4-Cl	H	H	-Si(CH ₃) ₃	-Si(CH ₃) ₃	134
50	3-Cl	5-Cl	H	-Si(CH ₃) ₃	-Si(CH ₃) ₃	112-113
50a	3-Cl	3-Cl	5-Cl	-Si(CH ₃) ₃	-Si(CH ₃) ₃	236

Beispiel 51

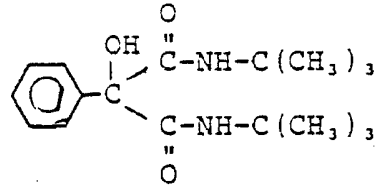
Verfahren 17



- 5 4,2 g Phenylhydroxymalonsäuremethylesteramid wurden
mit 8 g Trimethylsilylcyanid und 1 Tropfen Pyridin 8
Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei der Kühler auf
40°C vorgeheizt war, um die entstehende Blausäure ab-
zutrennen. Anschließend wurde bei 40°C Badtemperatur
10 eingeengt, gegen Ende im Hochvakuum. Es blieb ein vis-
koses Öl, welches nach spektroskopischen Untersuchungen
aus Phenyltrimethylsilyloxymalonsäuremethylestertri-
methylsilylamid bestand.

Beispiel 52

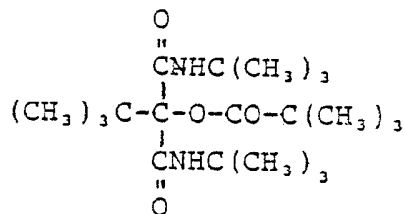
Verfahren 18



Zu einer Lösung auf 69 g Phenyltrimethylsilyloxymalonsäuredinitril und 89 g tert. Butanol in 150 ml Methylenchlorid wurde bei 0 - 5°C 100 g Schwefelsäure konz. zugetropft. Anschließend wurde die exotherme Reaktion bei 40°C gehalten und weitere 30 min. bei 30°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegeben und mit weiterem Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Aufarbeiten des Rohproduktes (98 g) wurde destilliert. Es konnten 89 g Phenylhydroxymalonsäure-bis-tert.-butylamid erhalten werden. $Kp_{0,2} = 116 - 118^\circ\text{C}$, $Fp. = 99 - 100^\circ\text{C}$.

Beispiel 53

Verfahren 19



15

90 g dimeres Pivaloylcyamid, 120 g tert. Butanol 150 ml Methylenchlorid und 122 g Schwefelsäure wurden wie in Beispiel 52 umgesetzt.

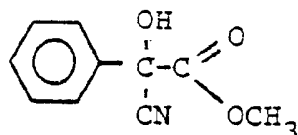
Es wurden 136 g tert.-Butyl-O-tert.-butylcarbonyloxy-malonsäure-bis-tert.-butylamid isoliert.

Kp_{0,2} = 105 - 106°C; Fp. 63 - 64°C.

Beispiel 54

Verfahren 21

5

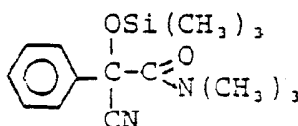


10

Zu 82 g Phenylglyoxylsäuremethylester und 1 ml Triethylamin wurden 13,5 g Blausäure bei 25 - 30°C zugeotropft. Auf Grund der spektroskopischen Daten hatte sich Phenyl-hydroxy-malonsäuremethylesternitril gebildet.

Beispiel 55

Verfahren 21



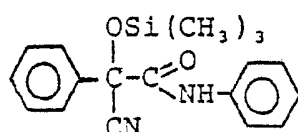
15 Zu 88,5 g Phenylglyoxylsäuredimethylamid und 1 ml Triethylamin wurde bei 30°C unter Eiskühlung 50 g Trimethylsilylcyanid zugeotropft. Nach 45 min. wurde im Wasserstrahlvakuum entgast. IR, NMR, MG, GC bestätigten die Struktur von Phenyltrimethylsilyloxy-malonsäuredimethylamidnitril.

Beispiel 56

Analog zu Beispiel 55 wurde Phenylglyoxylsäuremorpholid zu Phenyltrimethylsilyloxymalonsäuremorpholidnitril umgesetzt.

5 Beispiel 57

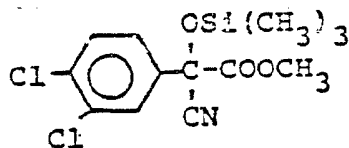
Verfahren 21



52,3 g Phenylglyoxylsäureanilid wurden in 100 ml abs. Methylenchlorid gelöst, mit 3 ml Triethylamin versetzt und bei max. 30°C 23 g Trimethylsilylcyanid zuge-
10 getropft. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Waschbenzin umkristallisiert; es wurden 70 g Phenyltrimethylsilyloxymalonsäureanilidnitril vom Fp. 106 - 107°C erhalten.

15 Beispiel 58

Verfahren 21



zweiphasig wurde. Anschließend wurde 9 g Wasser, verdünnt mit 50 ml Methanol, zugetropft und 2 Stunden bei 20°C nachgerührt.

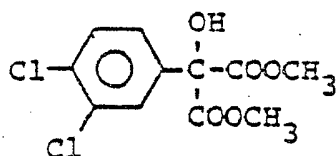
Es wurde eingeengt, mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und destilliert.

Es wurde 84 g Phenyl-hydroxy-malonsäurebismethylester von $Kp_{0,5} = 126 - 28^\circ C$ erhalten.

Beispiel 61

Verfahren 23

10



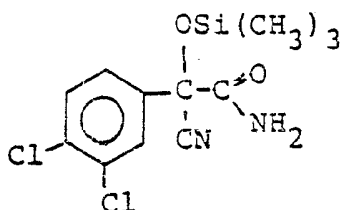
15

20

320 ml abs. Methanol wurden bei 10°C mit ca. 210 g Salzsäure gesättigt. Bei -10°C wurden 300 g 3,4-Dichlorphenyl-trimethylsilyloxy-malonsäuredinitril zugetropft, 1 Stunde bei 10 - 15°C nachgerührt und bei 15°C mit 36 g Wasser, verdünnt mit 50 ml Methanol, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei max. 30°C nachgerührt, von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Es wurde mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Eiswasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand destilliert. Es wurden 165 g 3,4-Dichlorphenylhydroxy-malonsäuredimethylester erhalten. $Kp_{0,3} = 154 - 58^\circ C$.

Beispiel 62

Verfahren 21



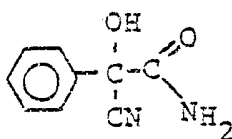
32,7 g 3,4-Dichlorphenylglyoxylsäureamid wurden in 100 ml Methylenchlorid suspendiert, mit 0,2 ml Triethylamin versetzt und 15 g Trimethylsilylcyanid zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, eingengt und aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 41 g 3,4-Dichlorphenyltrimethylsilyloxymalonsäureamidnitril erhalten. Fp. 148 - 149°C.

10 Beispiel 62a

5 g des Produktes wurden in 25 ml konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde bei 25°C gerührt; die Lösung auf Eis gegeben, abgesaugt und neutral gewaschen. Es fielen 3,2 g 3,4-Dichlorphenylhydroxymalonsäurediamid an.

15 Beispiel 63

Verfahren 21



29,8 g Phenylglyoxylsäureamid wurden in 30 ml Ethylenglykoldimethylether suspendiert, 0,5 ml Triethylamin zugegeben und mit 5,4 g Blausäure versetzt. Es entstand eine homogene Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb Phenylhydroxymalonsäureamidnitril zurück.

Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 37, 38, 38a, 4, 39, 40, 5,
20 36, 3, 2, 41, 16, 10, 19a, 1, 47, 50, 48.

Beispiel B

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnen-spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.
- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
20 der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 37, 39, 40, 9, 5, 36, 41, 16, 10, 19a, 1, 47, 49, 50, 48.

Beispiel C

Test mit *Lucilia cuprina* res.-Larven

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.
- 10 Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm² Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigte z.B. die Verbindung des Beispiels
15 (47) bei einer Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine 100 %-ige Abtötung.

Beispiel D

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Myzus persicae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die
10 gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.
15

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle
25

Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
5 der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 13, 27, 33, 47, 52.

Beispiel E.

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Phaedon cochleariae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

15

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den obengenannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle

20

25

Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
5 der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 49.

Beispiel F

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: *Phorbia antiqua* (im Boden)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser
10 auf die gewünschte Konzentration.

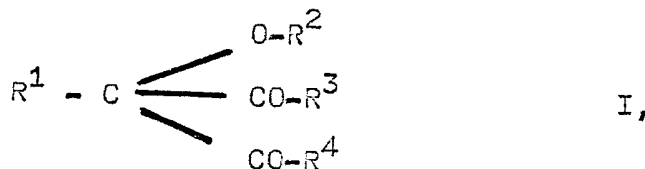
Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit
15 Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der
20 Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1, 47, 48, 40, 39, 35, 38a.

Erfindungsanspruch

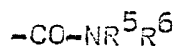
1. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an substituierten Malonsäurederivaten der allgemeinen Formel I



wobei

R^1 für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können, steht,

R^2 für Wasserstoff, Trialkylsilyl sowie für Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Arylalkyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Alkylsulfenyl, Arylsulfenyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl, Arylaminosulfonyl, Arylalkylaminosulfonyl, die gegebenenfalls substituiert sein können, sowie für Reste der Formel



steht, wobei

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkylaminocarbonyl, Arylaminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, wobei diese Reste gegebenenfalls substituiert sein können, steht,

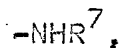
20.9.1983

- 142 -

62 918/11

R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander für die Reste Amino, OX, wobei X für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, Aralkyl sowie für ein Äquivalent Alkali oder Erdalkali steht,

ferner stehen R^3 und R^4 für Alkylamino, Arylamino, Aralkylamino, Dialkylamino, Cycloalkylamino, Alkenylamino, Trialkylsilylamino, Trialkylsilylalkylamino, stickstoffhaltige gesättigte heterocyclische Reste, die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, wobei die Reste gegebenenfalls substituiert sein können, ferner stehen R^3 und R^4 für Reste der Formel



wobei

R^7

für Hydroxyl, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Cycloalkenylcarbonyl, Arylcarbonyl, Amino, Alkylamino, Arylamino, Alkylarylamino, Dialkylamino, Alkylaminocarbonylamino ($-NH-C-NH-$ Alkyl), Alkylaminothiocarbonylamino

$\begin{matrix} S \\ || \\ (-NH-C-NH-Alkyl) \end{matrix}$, Arylaminothiocarbonylamino, Arylaminothiocarbonylamino,

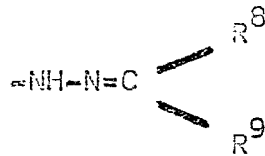
Alkylcarbonylamino ($-NH-\overset{O}{||}-C-Alkyl$), Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylaminothiocarbonylamino

$\begin{matrix} O \\ | \\ (-NH-C-NHSO_2-Alkyl) \end{matrix}$, Arylsulfonylaminothiocarbonylamino, Alkylsulfonylaminothiocarbonylamino

$\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ (-NH-C-NH-C-Alkyl) \end{matrix}$, Arylsulfonylaminothiocarbonylamino, wobei die Alkyl- oder Arylreste gegebenen-

falls substituiert sein können,

R^3 und R^4 stehen ferner für Reste der Formel



wobei

R^8 für Alkyl oder Aryl, die gegebenenfalls substituiert sein können, steht und

R^9 für Wasserstoff oder Alkyl steht.

Steht R^2 für Wasserstoff, dürfen R^3 und R^4 nicht gleichzeitig für Amino stehen,

neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

2. Verwendung von substituierten Malonsäurederivaten der Formel I gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, gekennzeichnet dadurch, daß man substituierte Malonsäurederivate der Formel I gemäß Punkt 1 auf diese und/oder ihren Lebensraum ausbringt.