



Ausschliessungspatent

Erteilt gemä § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0153 832

Int.Cl.³

3(51) C 07 C159/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP C 07 C/ 223 332
31) 942232;851

(22) 13.09.79
(32) 14.09.78;03.01.79

(44) 03.02.82
(33) US;US

71) GULF OIL CORPORATION, PITTSBURGH;US;
72) AHLE, JAMES;RUTTER, JERRY;US;
73) GULF OIL CORPORATION, PITTSBURGH;US;
74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR.23/24

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NEUEN 1-BENZOYL-3-THIOSEMICARBAZIDEN

57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen pflanzenwachstumsregulierenden
1-Benzoyl-3-thiosemicarbaziden, sowie von Salzen und Estern davon. Ziel der Erfindung ist es, den Stand der Technik
durch ein Verfahren zur Herstellung von Wachstumsregulatoren fuer Kulturpflanzen der Formel I zu bereichern. -Formel

223 332 -1-

Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzoyl-3-thiosemicarbaziden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzoyl-3-thiosemicarbaziden, die als Regulatoren für Pflanzenwachstum wirksam sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der USA-PS 4 026 903 ist die Herstellung von verschiedenen substituierten Thiosemicarbaziden beschrieben, die eine 5-Nitroimidazol-Gruppe besitzen und die eine antimikrobielle Aktivität entfalten.

Ziel der Erfindung

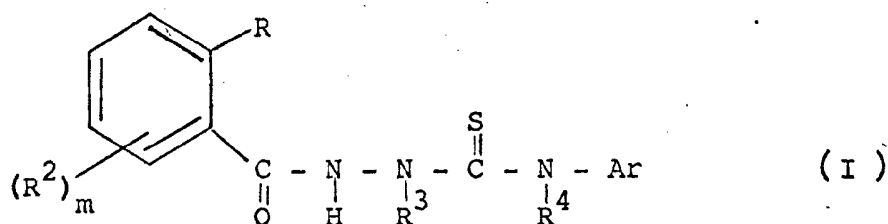
Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch ein Verfahren zur Herstellung neuer wertvoller Wachstumsregulatoren zu bereichern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzoyl-3-thiosemicarbaziden bereitzustellen.

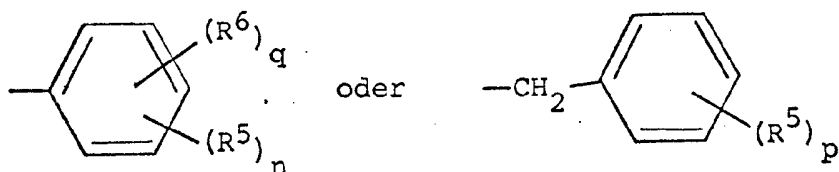
Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzoyl-3-thiosemicarbaziden der Formel I

223 332



zur Verfügung gestellt, worin bedeuten:

- R: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}^1 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CHQ} \end{array}$;
 R^1 : -OH, -NR'R'', C₁-C₄-Alkyl oder Wasserstoff;
Q: Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
wobei R' und R'' unabhängig voneinander bedeuten
können Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₇-Alkoxy-
alkyl oder Alkoxyalkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl,
Phenyl-C₁-C₂-alkyl, worin die Phenylgruppe gege-
benenfalls substituiert ist mit Halogen oder C₁-C₄-
Alkoxy, oder R' und R'' zusammen mit dem Stickstoff-
atom, an das sie gebunden sind, einen heterocycli-
schen Ring mit 5 bis 7 Ringatomen bilden;
jedes R² unabhängig voneinander: Halogen, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Trifluormethyl;
m: 0, 1 oder 2;
 R^3 : Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, die keine
 α, β -Doppelbindung enthalten, C₁-C₄-Hydroxyalkyl,
Phenyl oder Benzyl;
 R^4 : Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
Ar: Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl oder einen Rest
mit einer der folgenden Formeln



223 332

jedes R^5 unabhängig voneinander: C_1-C_4 -Alkyl, Halogen, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio, vorausgesetzt, daß beide ortho-Stellungen nicht durch Alkyl substituiert sind;

R^6 : C_1-C_4 -Carbalkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Phenyl, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino oder Di(C_1-C_4)-alkylamino;

n : 0, 1, 2 oder 3;

q : 0 oder 1;

wobei die Summe von n plus q 3 nicht überschreitet;

p : 0 oder 1;

sowie für landwirtschaftliche Zwecke geeignete Salze oder geeignete Ester davon.

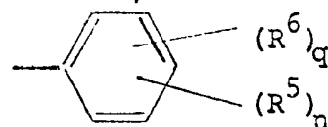
Unter den bevorzugt hergestellten Verbindungen sind solche,

worin R ist $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OH \end{array}$, m ist 0, R^3 ist Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, R^4 ist Wasserstoff und Ar ist Phenyl oder Benzyl, wobei jedes, wie in Formel I gezeigt, substituiert sein kann.

Eine weitere bevorzugt hergestellte Klasse von Verbindungen ist die, in denen Ar ist Phenyl oder Phenyl monosubstituiert mit Flour, Chlor, Brom, Methyl, Benzyloxy, Methoxy oder Trifluormethyl.

Der am meisten bevorzugte R^3 -Substituent ist Methyl.

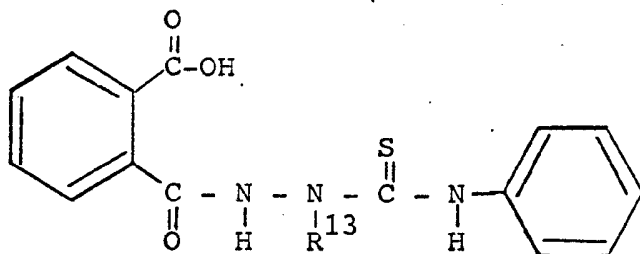
Eine andere bevorzugt hergestellte Klasse von Verbindungen der Formel I ist die, in der R ist $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OH \end{array}$, m ist 0, R^3 ist Wasserstoff oder Methyl, R^4 ist Wasserstoff, Ar ist



n ist 0 oder 1 und q ist 0, oder ein für landwirtschaftliche Zwecke verträgliches Salz oder ein ver-

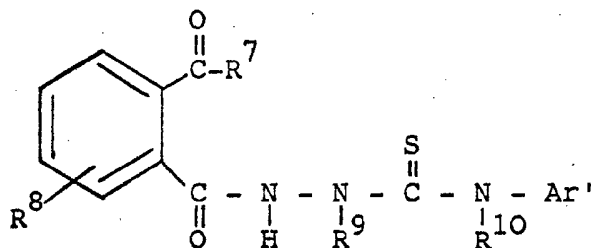
trägliches Ester davon.

Noch eine andere Klasse von bevorzugt hergestellten Verbindungen sind die der allgemeinen Formel



worin R^{13} bedeutet Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl oder ein für landwirtschaftliche Zwecke geeignetes Salz oder ein geeigneter C_1 - C_4 -Alkylester davon.

Eine weitere bevorzugt hergestellte Klasse von Verbindungen sind solche der Formel



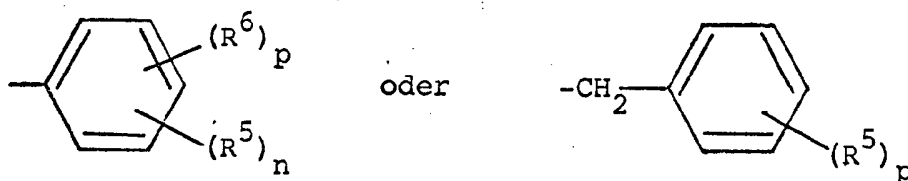
worin bedeuten:

- R^7 : -OH oder -NR'''R''', wobei R''' und R'''' Wasserstoff oder Methyl darstellen;
- R^8 : Wasserstoff, Methyl, Nitro, Chlor oder Fluor;
- R^9 : Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Alkenyl, die keine α, β -Doppelbindungen aufweisen, oder Benzyl;
- Ar': Naphthyl, Anthranyl oder Phenanthryl, oder Benzyl, das einen Methyl-, Methoxy-, Brom-, Chlor-, Fluor- oder Trifluormethyl-Substituenten aufweisen kann, oder Phenyl, das einen bis 3 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Brom, Chlor, Fluor und Trifluormethyl aufweisen kann, vorausgesetzt, daß beide ortho-Stellungen des Phenyls nicht durch Methyl

substituiert sind; und

R^{10} : Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl; oder C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Haloalkyl oder C_2-C_{10} -Alkoxyalkylester oder ein für landwirtschaftliche Zwecke geeignetes Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammonium- oder ein anderes Salz davon.

Eine weitere Klasse von bevorzugt hergestellten Verbindungen sind solche, in denen R ist $-CH_2OH$, R^3 ist Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, m ist O, R^4 ist Wasserstoff und Ar ist Naphthyl oder ein Rest der folgenden Formeln:



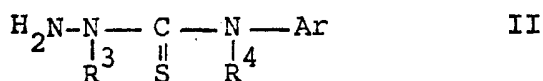
Unter dem Ausdruck "für landwirtschaftliche Zwecke geeignete Salze oder geeignete Ester" werden hier Salze und Ester von den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen verstanden, die man bei der Regulierung des Pflanzenwachstums in gleicher Weise einsetzt wie die Stammverbindungen und mit denen man die gleiche Wirkung erreicht. Diese Salze und Ester beeinflussen nicht nachteilig die Aktivität der Verbindungen noch üben sie einen merklichen nachteiligen Effekt auf die Pflanzen aus, auf die sie aufgebracht werden, um den günstigen Effekt zu erzielen.

Unter solchen für landwirtschaftliche Zwecke geeigneten Estern sind solche, die hergestellt wurden aus primären und sekundären Alkoholen, beispielsweise solchen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Haloalkanole enthaltend 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatome, Alkoxyalkanole enthaltend etwa 2 bis 10 Kohlenstoffatome und Arylalkanole enthaltend 7 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Methanol, Äthanol, Isopropanol, Neopentylalkohol, Undecanol, Hexadecanol und Octadecanol. Zu geeigneten Haloalkanolen gehören beispielsweise Chloräthanol, 3-Brompropanol und Chlor-

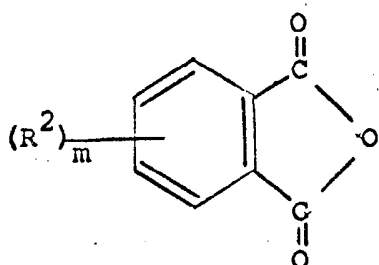
hexanol. Zu brauchbaren Alkoxyalkanolen gehören Methoxy-äthanol, Äthoxyäthanol, Butoxyäthanol und solche Alkoxyalkoxyalkanole wie Butoxyäthoxyäthanol und Äthoxyäthoxyäthanol. Zu geeigneten Aralkanolen gehören Benzylalkohol und Phenyläthanol (Benzylcarbinol).

Zu Salzen der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen gehören Metallsalze, Ammoniumsalze, quarternäre Ammoniumsalze und Aminsalze.

Die vorstehend genannten Verbindungen können hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II

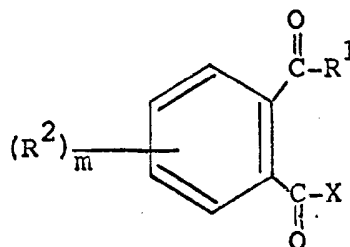


mit einem Phthalsäurederivat der Formel III oder IV



III

oder



IV

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und m die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben und X eine leicht abspaltbare Gruppe ist, vorzugsweise ein Halogenatom, wie Chlor.

Am meisten wird bevorzugt die oben angegebene Reaktion in einem homogenen System, d.h. in einer einheitlichen Phasenreaktion, durchzuführen. Demzufolge setzt man vorteilhafterweise ein organisches Lösungsmittel ein, das in der Lage ist, beide Reaktionsteilnehmer zu lösen. Als geeignete organische Lösungsmittel seien erwähnt polare organische Lösungsmittel wie Chloroform, Äthylendichlorid, Isopropanol, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan und Dimethylformamid und Methylene-

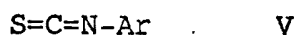
dichlorid.

Vorzugsweise führt man die Umsetzung ohne drastisches Erhitzen durch; im allgemeinen liegen die geeigneten Temperaturen im Bereich von -40 bis 100° C, wobei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 50° C bevorzugt werden.

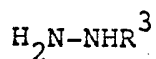
Es wird angenommen, daß viele der Zwischenprodukte gemäß Formel II neu sind.

Die freien Säuren gemäß Formel I (d.h. Verbindungen, in denen R^1 eine Hydroxylgruppe ist) können in die Salze oder Ester umgewandelt werden. Um die Salzbildung zu ermöglichen, kann man die Säure mit einer geeigneten Lauge unter Anwendung herkömmlicher Techniken neutralisieren. Beispielsweise kann man das Kaliumsalz aus der freien Säure durch Umsetzung mit KOH in Isopropanol erzeugen. Im allgemeinen kann man jedes geeignete inerte Lösungsmittel einsetzen, das befähigt ist, mindestens einen der Reaktionsteilnehmer in einem merklichen Ausmaß zu lösen. Bevorzugte Temperaturen für die Neutralisation liegen im Bereich von -40 bis 100° C, insbesondere von Raumtemperatur bis 50° C. Genauso wie die Metallsalze, Ammonium- und quaternären Ammoniumsalze können Aminsalze, beispielsweise solche aus Pyridin oder Diäthylamin, durch einen Neutralisationsprozess gebildet werden. Die erfindungsgemäßen Salze können in bekannter Weise auch durch doppelte Umsetzung hergestellt werden.

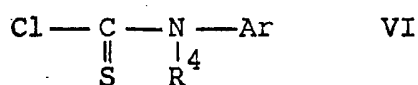
Die Verbindungen der Formel II, in denen R^4 Wasserstoff ist, können hergestellt werden durch Umsetzung des entsprechenden Isothiocyanats der Formel V



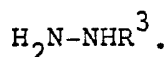
und dem entsprechenden Hydrazin der Formel



bei einer Temperatur von 0 bis 50° C in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, das befähigt ist, beide Reaktionsteilnehmer in einem merklichen Ausmaß zu lösen. Dieses Verfahren ist in Acta. Chemica. Scandinavica., 22 (1), 1, 1968 beschrieben. Verbindungen der Formel II, in denen R⁴ kein Wasserstoff ist, können hergestellt werden durch Umsetzung des entsprechenden N-Alkyl-N-arylthiocarbamylchlorids der Formel VI



mit einem Hydrazin der Formel



Die Umsetzung kann in inerten organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Diäthyläther, und bei einer Temperatur zwischen 0 und 50° C, vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Verbindungen der Formel VI kann man nach dem allgemeinen Verfahren herstellen, wie es in Chemical Abstracts, 58, 4543, beschrieben ist, d.h. das entsprechende Amin der Formel ArNHR⁴ und Thiophosphen werden in einem ätherischen Lösungsmittel unter wasserfreien Bedingungen bei einer Temperatur zwischen 0° und Raumtemperatur zur Umsetzung gebracht.

Ester der Formel I kann man in andere Ester mittels bekannter Methoden umwandeln. Beispielsweise kann man dies durch Umesterung erreichen, indem man den Ester in einem Überschuß des Alkohols löst, der ausgetauscht werden soll. Eine kleine Menge einer Base, beispielsweise tert.-Butylamin, kann man anwenden, um die Umsetzung zu beschleunigen, die vorteilhafterweise bei Temperaturen zwischen -40 bis 60° C, vorzugsweise von 0 bis 50° C, insbesondere bei etwa Raumtemperatur durchgeführt wird.

Verbindungen der Formel I, in denen R^1 den Rest $-NR'R''$ bedeutet, kann man herstellen durch Umsetzung des entsprechenden Methylesters (R ist $-COOMe$) mit dem gewünschten Amin der Formel $HNR'R''$ bei Raumtemperatur.

Die Methylester der Formel I (d.h. R ist $-COOMe$) kann man auch benutzen, um die entsprechenden Hydroxymethyl-Verbindungen (d.h. R ist $-CH_2OH$) herzustellen. Dabei kann man die Methylester zu den entsprechenden Hydroxymethylderivaten durch Behandlung mit chemischen Reduktionsmitteln, beispielsweise Natriumborant ($NaBH_4$), reduzieren. Die Reduktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0 und $50^\circ C$, insbesondere bei $5^\circ C$ bis Raumtemperatur durchgeführt. Zu geeigneten organischen Lösungsmitteln, die erwähnt werden können, gehören die alkoholischen Lösungsmittel, beispielsweise Äthanol. In ähnlicher Weise können Verbindungen der Formel I, in denen R den Rest $-CH_2OH$ darstellt, worin Q ein C_1 - C_4 -Alkylrest ist, durch Reduktion der entsprechenden Acylderivate (R ist $-COR^1$, worin R^1 ist gleich C_1 - C_4 -Alkyl) unter Verwendung chemischer Reduktionsmittel wie Lithiumalanat oder Natriumborant herstellen.

Die nachfolgenden Herstellungsverfahren dienen der Veranschaulichung der Herstellung der Zwischenprodukte, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Herstellungsverfahren 1

Methylhydrogenphthalat

300 ml Methanol gibt man auf einmal zu 148 g (1,00 Mol) Phthalsäureanhydrid und erhitzt die erhaltene Suspension 36 Stunden unter Rühren am Rückfluß. Während des Erhitzens tritt eine Lösung ein. Nach Entfernung des Lösungsmittels kristallisiert man das Produkt aus einer Mischung von Äthylacetat und Hexan um, wobei man 114,6 g der Titel-Verbindung erhält (Lit.: Beilstein, 9,797; F. $82,5 - 84^\circ$)

Herstellungsverfahren 2

Methylphthaloylchlorid

110,0 g (0,611 Mol) Methylhydrogenphthalat mischt man in 200 ml Chloroform mit 77,4 g (0,650 Mol) Thionylchlorid, wobei man die Temperatur unterhalb 30° C hält. Nachdem man das Gemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt hat, erhitzt man es unter Rückflußbedingungen 5 Stunden. Dann destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, wobei man 120,9 g Rohprodukt erhält, das man ohne weitere Reinigung weiterverwendet (Lit.: Beilstein, 9, 797 - keine Konstanten).

Herstellungsverfahren 3

2,4-Dimethyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Zu einer Lösung von 79,6 g (0,43 Mol) N-Methyl-N-phenylthiocarbamylchlorid in 250 ml trockenem Äther fügt man tropfenweise unter Rühren bei einer Temperatur unterhalb von 10° eine Lösung von 39,5 g (0,86 Mol) Methylhydrazin in 100 ml trockenem Äther. Die Umsetzungstemperatur läßt man auf Raumtemperatur klettern und filtriert das Gemisch. Das Filtrat engt man ein und verdünnt es mit etwa 300 ml Hexan. Anschließend rührt man für einige Stunden und dekantiert die Hexanschicht ab. Die nicht mit Hexan mischbare Schicht engt man ein, um organische Lösungsmittel zu entfernen, wobei man das gewünschte Produkt, 70 g einer dicken orange gefärbten Flüssigkeit erhält.

Herstellungsverfahren 4

4-Methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Zu einer Lösung von 7,7 g (0,24 Mol) wasserfreiem Hydrazin in 200 ml trockenem Äther, fügt man unter Rühren bei einer

Temperatur unterhalb 5° 20,4 g (0,11 Mol) N-Methyl-N-phenylthiocarbamylchlorid hinzu. Das Gemisch rührt man und läßt es sich dann auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch wird filtriert und der Rückstand in etwa 100 ml Wasser suspendiert und gerührt. Nach Filtration erhält man 8,8 g des gewünschten Produktes in Form eines weißlichen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von $121 - 122^{\circ}$.

Herstellungsverfahren 5

1-Amino-3-(2-naphthyl)-thioharnstoff

1,1 g (0,035 Mol) wasserfreies Hydrazin löst man in 150 ml Diäthyläther in einem Rundkolben. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise 4,6 g (0,25 Mol) 2-Naphtyl-isothiocyanat, wobei man während der Zugabe die Kolbentemperatur unterhalb 30° C hält. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur, kühlt es dann ab und filtriert das Titelprodukt ab und trocknet es an der Luft. Ausbeute: 4,5 g; F.: $174 - 176^{\circ}$.

Herstellungsverfahren 6

2-Benzyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

30 g (0,0245 Mol) Benzylhydrazin löst man in 200 ml Isopropanol und kühlt auf $0 - 5^{\circ}$ C. 33,1 g (0,0245 Mol) Phenylisothiocyanat gibt man dann tropfenweise in 50 ml Petroläther hinzu, wobei die Titel-Verbindung aus der Lösung ausgefällt wird. Nach Zugabe rührt man das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei $40 - 45^{\circ}$ und filtriert dann das Titelprodukt in Form eines weißen Feststoffes ab. F.: $121 - 123^{\circ}$;

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf Grad Celsius.

Beispiel 1

1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Eine Lösung von 45,3 g (0,25 Mol) 2-Methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid und 19,8 g (0,25 Mol) Pyridin in 800 ml 1,2-Dimethoxyäthan rührt man bei Raumtemperatur, während man innerhalb eines Zeitraumes von 2 Stunden 49,8 g (0,25 Mol) Methylphthaloylchlorid in 100 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropfenweise hinzufügt. Das erhaltene Reaktionsgemisch rührt man 16 Stunden bei Raumtemperatur und gießt es dann in Eiswasser. Man erhält 73,3 g (85 %) eines Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 153,5 - 154°.

Beispiel 2

1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-isopropyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

0,2 Mol 2-Isopropyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid, hergestellt gemäß dem in Acta. Chem. Scand. 22 (1), 1 (1968) beschriebenen Verfahren durch Umsetzung von Isopropylhydrazin mit Phenylisothiocyanat, und 0,25 Mol Pyridin löst man in 125 ml Dimethoxyäthan und gibt die Lösung in einen 300 ml-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Thermometer ausgerüstet ist. Den Kolbeninhalt kühlt man auf 10 - 15° und gibt dann tropfenweise 0,25 Mol Methylphthaloylchlorid in 25 ml Dimethoxyäthan hinzu. Das Reaktionsgemisch rührt man dann über Nacht bei Raumtemperatur und gibt es am anderen Morgen in Eiswasser, wobei man ein festes Produkt erhält, das man mit Hexan und Äthylacetat spült.

Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. F.: 145 - 147°;
Ausbeute: 15,4 g.

Beispiel 3

1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Die Titelverbindung wird entsprechend der in Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt. Der erhaltene Feststoff wird mit Hexan und Äthylacetat gespült; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. F.: 140 - 142°; Ausbeute: 87 %.

Beispiel 4

1-(2-Carboxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

0,2 Mol 2-Methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid löst man in etwa 75 ml Dimethylformamid und gibt die Lösung in einen Dreihalskolben, der mit einem Magnetrührer, Rückflußkühler, Pulverzugabetrichter und Thermometer ausgerüstet ist. 0,2 Mol Phthalsäureanhydrid gibt man in Portionen bei 20° hinzu. Den Inhalt rührt man über Nacht bei Raumtemperatur und gießt ihn am folgenden Morgen in Eiswasser. Das erhaltene feste Titelprodukt kristallisiert man aus einer Mischung aus Hexan und Äthanol um. F.: 155 - 156°; Ausbeute: 70 %.

Beispiel 5

1-(2-Carboxybenzoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Man wendet die gleiche Apparatur und die gleiche Verfahrensweise an, wie sie in Beispiel 4 beschrieben ist. Nachdem man die gesamte Menge an Phthalsäureanhydrid zugegeben hat, erhitzt man den Inhalt etwa 3 Stunden bei 80°. Nach Abkühlung gießt man den Inhalt in Eiswasser,

wobei man die Titelverbindung als Feststoff erhält. Diesen Feststoff spült man mit einem Gemisch aus Hexan und Äthanol. F.: 149 - 151°; Ausbeute: 66 %.

Beispiel 6

Natriumsalz von 1-(2-Carboxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Die nach Beispiel 4 erhaltene freie Säure suspendiert man in Methanol und gibt die Suspension in einen 300-ml-Rundkolben, der mit einem Magnetrührer und einem Rückflußkühler ausgerüstet ist. Natriummethoxid suspendiert man in Methanol und fügt es in den Reaktionskolben. Das Reaktionsgemisch rührt man 30 Minuten bei Raumtemperatur, wobei die gesamten Feststoffe in Lösung gehen. Nach Eindampfung der Lösung erhält man das Titelprodukt. Ausbeute: 7,6 g; F.: 195 - 197° (Zersetzung).

Beispiel 7

Ammoniumsalz von 1-(2-Carboxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

Die nach Beispiel 4 erhaltene freie Säure suspendiert man in 100 ml Äthanol und gibt die Suspension in einen 300-ml-Rundkolben, der mit einem Magnetrührer und einem Rückflußkühler ausgerüstet ist. Um die Verbindung in Lösung zu bringen, gibt man 20 ml Dimethoxyäthan hinzu. Nachdem das Meiste der Verbindung in Lösung gegangen ist, fügt man NH_4OH hinzu. Es trat keine merkliche Erwärmung ein. Nachdem man die Lösungsmittel abgedampft hatte, erhitzte man den erhaltenen Feststoff (Titelverbindung) unter Rückflußbedingungen in einem Gemisch von Hexan und Äthanol und filtrierte die Titelverbindung ab. Ausbeute: 4,3 g; F.: 165 - 166°.

Beispiel 8

1-(2-(Carboisopropoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thio-
semicarbazid

Zu einer Lösung von 5,0 g (0,014 Mol) 1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid in 75 ml Isopropanol fügt man 1,0 g (0,014 Mol) tert.-Butylamin und rührt die Lösung 16 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur. Das Meiste des Isopropanols entfernt man unter vermindertem Druck, gibt Wasser hinzu und sammelt den erhaltenen Niederschlag. Die auf diese Weise hergestellte Titelverbindung hat einen Schmelzpunkt von F gleich 115 - 117°.

Beispiel 9

2-Benzyl-1-(2-carboxybenzoyl)-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

3,7 g (0,25 Mol) Phthalsäureanhydrid und 6,43 g (0,25 Mol) 2-Benzyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid löst man in 100 ml Dimethylformamid und erhitzt 3 Stunden bei 90° C. Nach Abkühlung gießt man die Lösung unter Rühren in Eiswasser. Die Titelverbindung filtriert man als Feststoff ab. Nach Umkristallisation erhält man eine Substanz mit einem Schmelzpunkt von 140 - 142°.

Beispiel 10

Kaliumsalz von 1-(2-Carboxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

60 g (0,182 Mol) 1-(2-Carboxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid löst man (aufschlammend) in 400 ml Äthanol. 10,2 g Kaliumhydroxyd löst man in 200 ml Äthanol und gibt es zu dem Säure-Äthanol-Gemisch. Äthanol verdampft man dann, bis ein kristallines Produkt ausfällt. Ausbeute: 51 g; F.: 182 - 183°.

Beispiel 11

1-(2-Dimethylaminocarbonylbenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid

5 g (0,148 Mol) 1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid suspendiert man in wässrigem Dimethylamin. Den p_H -Wert der Suspension stellt man auf etwa 3 ein. Es bildet sich ein klebriger Niederschlag, der nach Zugabe von Diäthyläther fest wird. Diese feste Titelverbindung hat einen Schmelzpunkt von 140 - 143°; Ausbeute: 3,7 g.

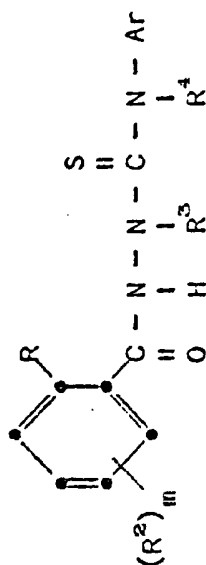
Beispiel 12

1-(2-Hydroxymethylbenzoyl)-2-methyl-4-(3-fluorphenyl)-3-thiosemicarbazid

7,2 g 1-(Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-(3-fluorphenyl)-3-thiosemicarbazid löst man in 100 ml Äthanol. Die Lösung kühlt man auf eine Temperatur unterhalb 10° und fügt 1,1 g Natriumborant (NaBH₄) hinzu. Das Gemisch rührt man dann 60 Stunden bei Raumtemperatur. Dann gibt man Wasser hinzu, wobei man einen amorphen Niederschlag erhält. Dann gibt man verdünnte Salzsäure zu dem Filtrat hinzu, um es auf einen p_H -Wert von 7 zu bringen; zusätzlichen Niederschlag entfernt man durch Filtration. Das Filtrat wird daraufhin angesäuert und man erhält 3,4 g an fester Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 136 - 137°.

Unter Anwendung der vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen wurde eine große Anzahl von Verbindungen gemäß Formel I hergestellt. Diese Verbindungen sowie die Verbindungen, die nach den Verfahrensweisen der Beispiele 1 bis 12 dargestellt wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I



Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
597	-COOCH ₃	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	153.5-154°
1685	-COOCH ₃	"	-	-CH(CH ₃) ₂	-H	phenyl	145-147°
1686	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	phenyl	140-142°
2005	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	155-156°
2008	-COOH	"	-	-H	-H	phenyl	149-151°
2044	-COONa	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	hochschmelzender Feststoff
2047	-COONH ₄	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	165-166°
2322	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	benzyl	144-146°
2324	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	benzyl	133-135°
2325	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-methyl- phenyl	138-140°
2341	-COONa	"	-	-H	-H	benzyl	hochschmelzender Feststoff
2342	-COONH ₄	"	-	-H	-H	benzyl	173-175°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F., °C
2370	-COOCH ₂ CH ₂ CH ₃	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	117-119°
2371	-COOCH ₂ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	142-145°
2372	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	98-100°
2388	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-chlor- 4-methyl- phenyl	142-146°
2389	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-methyl- phenyl	138-140°
2390	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-methoxy- phenyl	142-144°
2391	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2-fluor- phenyl	152-154°
2392	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor- 2-methyl- phenyl	127-129°
2414	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	126-131°
2415	-COO(CH ₂) ₆ Cl	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl
2418	-COOH	"	-	benzyl	-H	phenyl	140-142°
2422	-COOCH ₃	"	-	benzyl	-H	phenyl	103-106°
2432	-COOH	1	3-CH ₃	-CH ₃	-H	phenyl	123-126°
2433	-COOH	"	3-CH ₃	-H	-H	phenyl	122-123°

223 332

18

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	n	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2434	-COONH ₄	1	3-CH ₃	-CH ₃	-H	phenyl	154-157°
2444	-COO(CH ₂) ₄ CH ₃	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	131-133°
2445	-COOCH ₂ CH ₂ ^{CH₃} CHCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	126-129°
2446	-COO(CH ₂) ₅ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	113-117°
2450	-COOH	1	6-NO ₂	-CH ₃	-H	phenyl	160-163°
2470	-CONH ₂	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	161-163°
2472	-CON(CH ₃) ₂	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	140-143°
2474	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-chlor-phenyl	165-166°
2479	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	benzyl	161-163°
2480	-COOH	"	-	-H	-H	benzyl	183-184°
2481	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-methyl-phenyl	156-158°
2482	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3-methyl-phenyl	133-135°
2483	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2-fluor-phenyl	137-139°
2484	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor-2-methyl-phenyl	158-161°
2487	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor-phenyl	167-168°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2488	-COOH	0	-	-CH ₃	-H	3-fluor- phenyl	165-166°
2563	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2-chlor- phenyl	151-153°
2564	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2-nitro- phenyl	171-173°
2567	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor- phenyl	149-151°
2568	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-fluor- phenyl	146-148°
2569	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-chlor- phenyl	159-161°
2570	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-chlor- phenyl	143-145°
2571	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-nitro- phenyl	195-197°
2572	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-(tri- fluor- methyl)- phenyl	141-143°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2573	-COOCH ₃	0	-	-H	-H	3-methoxy-phenyl	132-134°
2574	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	3-chlor-4-methyl-phenyl	155-158°
2576	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	2-nitro-phenyl	144-146°
2577	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	3-methyl-phenyl	138-140°
2578	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	2-chlor-phenyl	149-151°
2579	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2-naphthyl	135-137°
2580	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	2-fluor-phenyl	151-153°
2581	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	4-fluor-phenyl	163-165°
2583	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	4-methyl-phenyl	151-153°
2584	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	3-fluor-phenyl	158-160°
2585	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	4-chlor-phenyl	162-164°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2586	-COOCH ₃	0	-	-H	-H	3-chlor-phenyl	153-155°
2588	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	3-(tri-fluor-methyl)-phenyl	161-163°
2589	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	1-naphthyl	146-148°
2590	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	2-naphthyl	148-150°
2591	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3-chlor-phenyl	157-158°
2592	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-nitro-phenyl	200°
2594	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	1-naphthyl	159-160°
2595	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2-naphthyl	112-114°
2597	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3-(tri-fluor-methyl)-phenyl	155-156°
2598	-COOH	"	-	-H	-H	3-methoxy-phenyl	150-152°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2599	-COOH	0	-	-H	-H	3-chlor- 4-methyl- phenyl	178-183°
2603	-COOH	"	-	-H	-H	2-nitro- phenyl	170-171
2604	-COOH	"	-	-H	-H	3-methyl- phenyl	169-170°
2605	-COOH	"	-	-H	-H	2-chlor- phenyl	165-167°
2622	-COO(CH ₂) ₁₁ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl
2627	-COO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl
2628	-COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl
2633	-COOCH ₂ CH ₂ O- [CH ₂ CH ₃]	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl
2634	-COOCH ₂ CH ₂ - [C ₂ H ₅ (CH ₂) ₃ CH ₃]	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Öl

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2635	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ $\left[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \right]$	0	-	$-\text{CH}_3$	-H	phenyl	Öl
2636	$-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{O}-$ $\left[\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \right]$	"	-	$-\text{CH}_3$	-H	phenyl	Öl
2637	$-\text{COOCH}_2-\text{C}-$ $\left[(\text{CH}_3)_3 \right]$	"	-	$-\text{CH}_3$	-H	phenyl	Öl
2641	$-\text{COOH}$	"	-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-H	phenyl	105-125°
2668	$-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{O}-$ $\left[\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \right]$	"	-	$-\text{CH}_3$	-H	phenyl	Öl
2669	$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 	"	-	$-\text{CH}_3$	-H	phenyl	131-133°
2697	$-\text{COOH}$	"	-	-H	-H	2-naphthyl	171-174°
2698	$-\text{COOH}$	"	-	-H	-H	1-naphthyl	158-159°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2699	-COOH	0	-	-H	-H	3-(tri- fluor- methyl)- phenyl	167-170°
2700	-COOH	"	-	-H	-H	4-nitro- phenyl	298-302°
2701	-COOH	"	-	-H	-H	3-chlor- phenyl	169-170°
2702	-COOH	"	-	-H	-H	4-chlor- phenyl	187-189°
2704	-COOH	"	-	-H	-H	3-fluor- phenyl	167-168
2705	-COOH	"	-	-H	-H	4-methyl- phenyl	164-166°
2707	-COOH	"	-	-H	-H	4-fluor- phenyl	179-181°
2708	-COOH	"	-	-H	-H	2-fluor- phenyl	170-171°
2721	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3,4-di- chlor- phenyl	165-166°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2722	-COOH	0	-	-CH ₃	-H	4-methoxy-phenyl	168-170°
2723	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2-methyl-phenyl	173-180°
2724	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-brom-phenyl	175-176°
2725	-COOH	"	-	-H	-H	3,4-di-chlor-phenyl	178-179°
2726	-COOH	"	-	-H	-H	4-methoxy-phenyl	198-201°
2727	-COOH	"	-	-H	-H	2-methyl-phenyl	179-180°
2728	-COOH	"	-	-H	-H	4-brom-phenyl	178-181°
2729	$\frac{-\text{COO}(\text{CH}_2)_{11}}{\text{CH}_3}$	"	-	-H	-H	phenyl	roher Feststoff
2732	$\frac{-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}}{\text{CH}_3}$	"	-	-H	-H	3-fluor-phenyl	roher Feststoff

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2733	-COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	0	-	-H	-H	phenyl	roher Feststoff
2734	-COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-fluor-phenyl	öl
2735	-COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor-phenyl	roher Feststoff
2736	-COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-chlor-phenyl	roher Feststoff
2740	-COOC ₂ H ₄ -O-C ₄ H ₉	"	-	-CH ₃	-H	3-fluor-phenyl	roher Feststoff
2741	-COOC ₂ H ₄ -O-C ₄ H ₉	"	-	-CH ₃	-H	4-fluor-phenyl	roher Feststoff
2742	-COOC ₂ H ₄ -O-C ₄ H ₉	"	-	-CH ₃	-H	4-chlor-phenyl	roher Feststoff
2743	-COO(CH ₂) ₉ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	öl
2744	-COO(CH ₂) ₁₇ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Gummi
2745	-COOCH ₂ CH ₂ -Br	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	Gummi
2746	-COO(CH ₂) ₇ CH ₃	"	-	-H	-H	phenyl	117-121°
2749	-COO(CH ₂) ₉ CH ₃	"	-	-H	-H	phenyl	103-105°

Tabelle I (Fortsetzung)

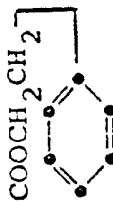
Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2750	-COOCH ₂ CH ₃	0	-	-H	-H	phenyl	148-150°
2753	-COOH	1	5-CH ₃	-CH ₃	-H	phenyl	131-132°
2754	-COOH	"	5-CH ₃	-H	-H	phenyl	137-139°
2756	-COOCH ₃	"	6-NO ₂	-CH ₃	-H	phenyl	130-135°
2760	-COOCH ₃	"	5-CH ₃	-H	-H	phenyl	111-113°
2762	-COONH ₄	"	5-CH ₃	-H	-H	phenyl	170-172°
2771	-COONH ₄	"	6-CH ₃	-CH ₃	-H	phenyl	102° (0)
2772	-COOH	"	5-NO ₂	-CH ₃	-H	phenyl	123-124°
2777	-COOC ₂ H ₄ -O- [C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅]	"	-	-H	-H	phenyl	119-124°
2778	-COOCH ₂ CH ₂ 	"	-	-H	-H	phenyl	roher Feststoff

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F., °C
2779	-COOC ₂ H ₄ -O- [C ₂ H ₄ -O-C ₄ H ₉]	0	-	-H	-H	phenyl	roher Feststoff
2781	-COOC ₂ H ₄ -O-CH ₃	"	-	-H	-H	phenyl	roher Feststoff
2783	-COOC ₃ H ₆ -Br	"	-	-H	-H	phenyl	72-75°
2784	-COOH	1	3-F	-CH ₃	-H	phenyl	134-136°
2787	-COOH	"	3-F	-H	-H	phenyl	149-150°
2788	-COOH	0	-	-CH ₂ CH ₃	-H	phenyl	153-155°
2790	-COOH, Pyridin salt	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	126-129°
2795	-COOH	"	-	-H	-CH ₃	phenyl	168°
2796	-COOCH ₃	"	-	-H	-CH ₃	phenyl	95-99°
2798	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-CH ₃	phenyl	105-106°
2799	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	3,4-di- chlor- phenyl	155-157°
2800	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	4-methoxy- phenyl	149-151°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2801	-COOCH ₃	0	-	-H	-H	2-methyl- phenyl	175-177°
2802	-COOCH ₃	"	-	-H	-H	4-brom phenyl	163-165°
2803	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-methoxy- phenyl	126-128°
2818	-COOH	1	5- chlor	-CH ₃	-H	phenyl	125-127°
2819	-COOH	"	5- chlor	-H	-H	phenyl	280-283°
2822	-COOCH ₃	0	-	-C ₂ H ₅	-H	phenyl	166-168°
2844	-COOH, Tri- äthylen- diamin- Salz	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	189-190°
2845	-COOK	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	181-183°
2850	-COOH	2	4,5- dichlor	-CH ₃	-H	phenyl	320-323°
2851	-COOH	"	4,5- dichlor	-H	-H	phenyl	158-159°
2852	-COONH ₄	"	4,5- dichlor	-H	-H	phenyl	170 (zers.)

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2853	-COONH ₄	2	4,5-dichlor	-CH ₃	-H	phenyl	112-115°
2854	-COOLi	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	---
2855	-COOH	1	3-Br	-CH ₃	-H	phenyl	Gummi
2859	-COONH ₄	"	6-F	-CH ₃	-H	phenyl	163-165°
2862	-COONH ₄	"	6-F	-H	-H	phenyl	180 (zers.)
2863	-COOH	2	3,6-dichlor	-CH ₃	-H	phenyl	116-117°
2879	-COOCH ₃	0	-	-CH ₃	-H	2,4-di-methyl-phenyl	155-157°
2882	-COOH, Di-methyl-morpholinium-Salz	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	137-139°
2883	-COOH, Salz mit 4H-Pyrido[1,2-a]pyrazin	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	168-170°

- 31 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2885	-COOH, Salz mit Diäthyl- amin	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	147-149°
2896	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2,4-di- methyl- phenyl	172-178°
2898	-COONH ₄	1	5- nitro	-CH ₃	-H	phenyl	144-145°
2914	-COOH	0	-	-CH ₃	-CH ₃	phenyl	oil
2923	-COOH	1	6-CF ₃	-CH ₃	-H	phenyl	68-74°
2954	-COOH	0	-	-phenyl	-H	phenyl	151° (Zers.)
2987	-COOH	1	4- nitro	-CH ₃	-CH ₃	phenyl	83-90°
2992	-COOCH ₃	0	-	-CH ₃	-H	2-carb- äthoxy- phenyl	120-122°
2994	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-phenoxy- phenyl	163-165°
2995	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-butyl- phenyl	143-145°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
2996	-COOCH ₃	0	-	-CH ₃	-H	3-(methyl- thio)phenyl	97-99°
2997	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-benzyl- oxyphenyl	162-164°
2998	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-dimethyl- aminophenyl	138-140°
2999	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-methyl- benzyl	147-149°
3000	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2,6-di- chlor- phenyl	162-164°
3001	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-carbäth- oxyphenyl	142-144°
3002	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-iso- propyl- phenyl	156-158°
3006	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2-carb- äthoxy- phenyl	158-159°
3017	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-phenoxy- phenyl	140-142°

1 3 1

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3018	-COOH	0	-	-CH ₃	-H	4-butyl-phenyl	134-135°
3019	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3-(methyl-thio)phenyl	glasiger Feststoff
3022	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-iso-propyl-phenyl	116-118°
3023	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-benzyl-oxyphenyl	138-139°
3024	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-(di-methyl-amino)phenyl	163-165°
3025	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-methyl-benzyl	157-158°
3026	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	4-carbäth-oxyphenyl	160-161°
3027	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2,6-di-chlor-phenyl	156-157°
3108	-COOK	"	-	-CH ₃	-H	3-fluor-phenyl	184-185°

I 34 I

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3109	-COONH ₄	0	-	-CH ₃	-H	3-fluor-phenyl	155-157°
3116	-COCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	öl
3137	-CO-l-piperidyl	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	150-152°
3146	-COOH, Octyl-amin-Salz	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	133-135°
3147	-COOH	"	-	-CH ₂ CH ₂ OH	-H	phenyl	155-157°
3151	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2,3-di-methyl-phenyl	118-120°
3152	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2,4,5-trimethyl-phenyl	160° (lagert sich um)
3153	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	2,5-di-methyl-phenyl	130° (lagert sich um)
3158	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3,5-di-methyl-phenyl	107-110°
3159	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3-ethyl-phenyl	ungereinigt
3160	-COOH	"	-	-CH ₃	-H	3,4-di-methyl-phenyl	126-128°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3180	-COOH, Salz mit Benzyl- dimethylamin	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	68-85°
3181	-COOH, Salz mit Phenyl- dimethylamin	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	145-147° (Zers.)
3182	-COOH, Salz mit (2,3- Dihydroxy- propyl)di- methylamin	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	139-141° (Zers.)
3183	-COOH, Salz mit Tri- octylamin	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	öl
3184	-COOCH ₃	"	-	-CH ₂ CH ₂ OH	-H	phenyl	147-149°
3185	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2,3-di- methyl- phenyl	136-138°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3186	-COOCH ₃	0	-	-CH ₃	-H	2,4,5-tri- methyl- phenyl	150-152°
3187	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	2,5-di- methyl- phenyl	146-147°
3194	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3,4-di- methyl- phenyl	142-144°
3195	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3,5-di- methyl- phenyl	153-155°
3196	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-ethyl- phenyl	78-81°
3210	-COOH, tetrahydro- furan Addukt	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	155-158°
3284	-CONHC(CH ₃) ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	141-142°
3285	-CONHCH ₂ CH ₂ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	144-148°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3290	-CONHCH-CH ₂ CH ₃ CH ₃	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	ungereinigt
3349	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	4-brom- phenyl	156-159°
3350	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3-nitro- phenyl	178-180°
3352	-COOCH ₃	"	-	-CH ₃	-H	3,4-di- chlor- phenyl	159-161°
3358	-COOCH-CH ₃ CH ₃	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	115-117°
3577	-COO) ₂ Ca	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	>300°
3578	-COO) ₂ Zn	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	170-175° (Zers.)
3579	-COO) ₂ Cu	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	150-153° (Zers.)
3580	-COO) ₃ Fe	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	152-157° (Zers.)
3581	-COO) ₂ Mn	"	-	-CH ₃	-H	phenyl	158-160° (Zers.)

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3582	-COO) ₂ Fe	0	-	-CH ₃	-H	phenyl	160-180° (Zers.)
3676	-COOH	2	4,5-dichlor	-H	-H	phenyl	164° (Zers.)
3716	-CH ₂ OH	0	-	-CH ₃	-H	3-fluor-phenyl	136-137°
3873	-CONH-CH ₂ CH ₂ phenyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	154-156°
3874	-CONH-CH ₂ -4-fluor-phenyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	156-158°
3875	-CONH-benzyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	143-146°
3876	-CONH-nonyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	151-152°
3877	-CONH-CH ₂ -(4-methoxyphenyl)	"	-	-CH ₃	H	phenyl	149-151°
3879	-CONH-cyclopropyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	144-146°
3880	-CON(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	"	-	-CH ₃	H	phenyl	132-134°

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	m	R ²	R ³	R ⁴	Ar	F. °C
3883	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0	-	-CH ₃	H	phenyl	143-145°
3884	-CONH(CH ₂) ₄ CH ₃	"	-	-CH ₃	H	phenyl	145-147°
3866	-CON-benzyl isopropyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	167-169°
3869	-CON-benzyl äthyl	"	-	-CH ₃	H	phenyl	132-134°
3872	-CONHC(CH ₃) ₃	2	3,6- dichlor	-CH ₃	H	phenyl	173-174°
3974	$\begin{array}{c} -\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{O} \\ \\ \text{-(CH}_2)_2\text{OCH}_3 \end{array}$	0	-	-CH ₃	H	phenyl	140-142°
3975	$\begin{array}{c} -\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	"	-	-CH ₃	H	phenyl	146-148°

Der Ausdruck "Regulator für Pflanzenwachstum" und damit verwandte Ausdrücke, wie sie hier gebraucht werden, beziehen sich auf Veränderungen in dem normalen Entwicklungsablauf einer Pflanze bis zur landwirtschaftlichen Reife. Zu Beispielen von solchen Veränderungen gehören Verkürzung oder Verlängerung des Abstandes zwischen den Knoten, Beschleunigung der Blüte und des Fruchtansatzes, Verminderung der Pflanzenstatur, Erhöhung der Verzweigung und der Sproßbildung, Keimverzögerung, Verzögerung des Sproßling-Wachstums, Fruchtrückgang, Entblätterung, Austrocknung, Verzögerung der Blüte, Widerstandsfähigkeit gegenüber Kälte, Trockenheit und anderen Streßarten, Erhöhung des Wurzelwachstums, verspätetes Altern sowie andere dem Fachmann bekannte Erscheinungen.

Wie man aus der vorstehenden Aufzählung ableiten kann, sind die Verbindungen der Formel I hauptsächlich dafür vorgesehen, das zukünftige Wachstum von erwünschten Pflanzen zu verändern. Aufgrund der Variation unter den Pflanzenarten wurden jedoch etwas herbizide Wirkungen beobachtet. Beispielsweise zeigen zahlreiche Verbindungen der Formel I in Mengen, die eine erwünschte Regulation des Pflanzenwachstums bei einigen Arten bedingen, eine herbizide Wirkung, bei Digitaria sanguinalis (crabgrass). Auch zeigen viele der erfindungsgemäßen Verbindungen zur gleichen Zeit oder nachfolgend bei einer jeweiligen Art eine Vielzahl von wachstumsregulierenden Wirkungen, die nicht alle erwünscht sind. Kriterium der Regulation des Pflanzenwachstums ist jedoch ein nicht lethaler Effekt, der überall erwünscht ist.

Die erfindungsgemäßen Regulatoren für Pflanzenwachstum können bei einer Vielzahl von verschiedenen Pflanzenarten angewandt werden. Die Regulatoren sind besonders wertvoll für landwirtschaftlich wichtige Ernten, beispielsweise Getreide, Hülsenfrüchte und den zahlreichen Gemüsearten und Obstsorten. Die erfindungsgemäßen Regulatoren können jedoch auch für Zier- und Hauspflanzen und andere Pflanzen, die

hauptsächlich oder nur für Zierzwecke wachsen, angewandt werden. Der Pflanzenwachstums-Regulationseffekt der Verbindungen der Formel I zeigt sich nach Aufbringung auf Pflanzenteile oder lebensfähige Formen. Demzufolge kann man sie aufbringen auf Blätter, Stämme, Stiele, Blüten, Früchte, Wurzeln, Wurzelstöcke, Knollen, Samen (Saatgut) und dergl.

Die Menge an eingesetzten Verbindungen ist nicht kritisch solange man eine Menge anwendet, wie sie zur wirksamen Pflanzenwuchsregulation notwendig ist. Applikationsmengen von 0,7 g bis 11,2 kg/ha (0.01 oz. bis 10 pounds per acre) sind im allgemeinen geeignet; die Menge variiert natürlich mit der jeweiligen Verbindung der Formel I, die angewandt wird, den Pflanzenarten und ihrem Wachstumsstadium, der Natur, der gesuchten Wachstumsregulation und anderen Faktoren, die dem Fachmann bekannt sind. Geringere Mengen kann man mit vielen der Verbindungen anwenden. Beispielsweise wendet man 1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid vorteilhafterweise bei Sojabohnen in einer Menge von 1,12 kg/ha und weniger an. Sehr gute Wachstumsregulationseffekte wurden beobachtet mit Mengen von 35 g/ha, wobei optimale Mengen augenblicklich bei etwa 70 g/ha erscheinen. Auf Erdbeerefeldern erhielt man durch Anwendung von 7 g/ha von 1-(2-Carboxy-benzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid eine Erhöhung der Erdbeerproduktion um 2689 kg/ha. Bei der Behandlung eines Apfelbaumes (dormant crab apple tree) im Frühling mit einer 1000 ppm-Formulierung von 1-(2-Carbomethoxybenzoyl)-2-methyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazid (in 50 : 50 Kerosin : Pflanzenöl) erhielt man eine Verspätung der Blüte, weniger Blüten und eine Vergrößerung der Blätter.

Im Falle der Aufbringung auf Saatgut zeigten erste Versuche auf Soja max (Sojabohnen), Hordeum vulgare (Gerste),

Triticum aestivum (Weizen), Oryza sativa (Reis), Setaria italica (deutsche Hirse) und Brassica napus (Raps) Anwendungsmengen von nicht mehr als etwa 1 Gewichtsprozent bezogen auf das Saatgut.

Wie nachfolgend dargelegt werden wird, ergab eine einzige Aufbringung die gewünschte Regulation des Pflanzenwachstums. Mehrere Aufbringungen während der Wachstumsperiode können jedoch erfolgen, um eine maximale Regulation des Pflanzenwachstums zu erhalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen gemäß Formel I bei Soja max angewendet. Bringt man die Verbindungen auf das Blattwerk von Soja max auf, beobachtet man letztlich für mindestens 18 Tage den Wechsel zu der mehr gewünschten Art und Weise des Pflanzenwachstums, wozu eine Erhöhung der Anzahl von Blüten und Samenhülsen gehört, wobei üblicherweise gleichzeitig eine Erhöhung des Hülsenansatzes auf etwa 6 Knoten der Pflanze erfolgt. Das beste ist, wenn man die Aufbringung auf das Blattwerk alle 15 bis 20 Tage wiederholt, wobei man bei dem frühesten Blütenstadium beginnt, um einen maximalen Erfolg bei dieser Anwendung zu erzielen. Handelt es sich bei der ausgewählten Methode um eine Anwendung auf das Erdreich (einschließlich Anwendung auf das Saatgut), beobachtet man über 30 Tage das Andauern des Wachstumsregulations-Effektes, einschließlich seiner wirksamen Kontrolle hinsichtlich gewisser Unkräuter. In Abhängigkeit von der Ernte und der Länge der Wachstumsperiode kann eine einmalige Anwendung im Erdreich (oder auf das Erntesaatgut) während der Pflanzzeit ausreichen oder zumindest den größten wirtschaftlichen Gesamtertrag für den erbrachten Aufwand bringen.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform gemäß der Erfindung werden die Verbindungen der Formel I bei Tomatenpflanzen angewendet, um die Fruchtansätze zu erhöhen.

Die Ergebnisse, die man bei Hülsenfrüchten und Tomaten erhalten hat, zeigen, daß die Verbindungen eine gleichmäßige Kombination cytokinischer und auxinischer Aktivität besitzen. In den behandelten Pflanzen liegt mehr Chlorophyll A vor, wie ein Farbwechsel zeigt. Eine stärkere Photosynthese tritt auf, wie eine Erhöhung des Gewichtes der behandelten Pflanzen zeigt, obgleich die Pflanzen im Wuchs etwas kürzer sein können. Die Stimulation von sowohl Blattwachstum als auch Fruchtansatz zur gleichen Zeit ist außerordentlich überraschend.

Obgleich die Produktivität von Soja max hierin mit erhöhter "Hülsenzahl" beschrieben ist, ist dieser Effekt ein weiteres Beispiel für erhöhten "Fruchtansatz". In diesem Ausdruck wird "Frucht" in seiner breitesten botanischen Bedeutung hinsichtlich ausgereiftem Fruchtknoten bzw. ausgereiften Fruchtknoten von samentragenden Pflanzen, mit dazugehörigen Teilen, gebraucht.

Die Verbindungen der Formel I, insbesondere solche, die als Öle existieren, können allein angewandt werden. Im allgemeinen werden die Verbindungen jedoch in Formulierungen eingesetzt, die ein oder mehrere der Verbindungen und ein landwirtschaftlich akzeptables Hilfsmittel enthalten. Das Hilfsmittel kann irgendeine Substanz sein, die die Ausnützung der Aktivität hinsichtlich der Regulierung des Pflanzenwachstums der Verbindungen der Formel I unterstützt. Beispielsweise kann das Hilfsmittel ein Lösungsmittel, ein inertes Verdünnungsmittel, eine oberflächenaktive Substanz, eine Substanz zur Verteilung des aktiven Agents als Ärosol oder dergl. sein.

Zu geeigneten inertem Verdünnungsmitteln gehören pulverisierte Kreide, die Attapulgit-Tone, die Kaolin-Tone, die Montmorillonit-Tone, die Diatomen-Erden und die Silikate. Zu geeigneten oberflächenaktiven Substanzen gehören die sulfonierten Lignine, die Naphthalinsulfonate, die Alkylbenzolsulfonate, die Addukte von Alkylphenolen, Fettsäuren, Fett-

alkoholen und dergl. mit Äthylen und/oder Propylenoxid und dergl.

Benetzbare Pulverformulierungen gehören zu der bevorzugten Art von Formulierungen, insbesondere für solche Verbindungen der Formel I, die als Feststoffe existieren. Benetzbare Pulver bestehen aus einem innigen fein zerteilten Gemisch der Verbindung der Formel I, einem inerten Träger und einer oberflächenaktiven Substanz. Der inerte Träger und die oberflächenaktive Substanz können irgendeine der oben angegebenen Substanzen sein. Die benetzbaren Pulver werden typischerweise zu Wasser gegeben, um die endgültige Behandlungsformulierung zu ergeben.

Emulgierbare Konzentrate stellen ebenfalls eine geeignete Art von Formulierung der Verbindungen gemäß Formel I dar. Solche Konzentrate bestehen aus einem Gemisch aus einer Verbindung der Formel I, einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und einem Emulgiermittel. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören die aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, insbesondere die Xylole, die verschiedenen Erdöldestillate und Öle von natürlichen Produkten, beispielsweise Maisöl, Sojabohnenöl und Baumwollsaamenöl. Das Emulgiermittel kann irgend eines oder mehrere der vorstehend angegebenen oberflächenaktiven Substanzen sein. Ein emulgierbares Konzentrat ist insbesondere so zubereitet, daß es zu Wasser gegeben werden kann, um die endgültige Behandlungsformulierung zu ergeben.

Die Verbindungen der Formel I, die verhältnismäßig wasserlöslich sind, können auch als wasserlösliche Konzentrate, entweder fest oder flüssig, formuliert sein. Solche Formulierungen enthalten vorteilhafterweise zusätzlich zu der Verbindung der Formel I eine der vorstehend aufgeführten oberflächenaktiven Substanzen, die die Lösung des aktiven Bestandteils erleichtern, wenn man sie zu Wasser

gibt, um die endgültige Behandlungsformulierung herzustellen.

Im allgemeinen enthalten die Formulierungen vorzugsweise etwa 0,1 % bis etwa 95 % der Verbindung der Formel I. Solche Formulierungen enthalten typischerweise etwa 0,1 bis etwa 75 % an oberflächenaktiver Substanz. Wie bereits bemerkt, dienen die Formulierungen typischerweise als Konzentrate, die zur endgültigen Behandlungsformulierung verdünnt werden. Bei gewissen speziellen Anwendungsarten, die dem Fachmann bekannt sind, können diese konzentrierten Formulierungen jedoch auch direkt als Behandlungsformulierung eingesetzt werden. Hingewiesen wird in diesem Zusammenhang auf einen Sprüher des rotierenden atomisierenden Typs, mit dem ein geringes Volumen versprüht werden kann, und der bekannt ist als "Micron Herbi Sprayer".

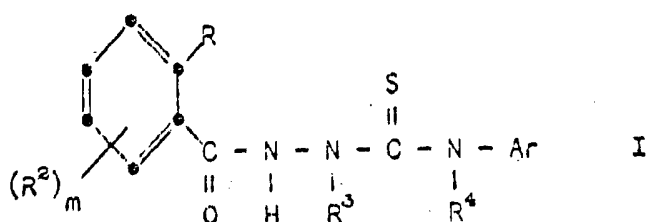
Die Zubereitungen, die vorgesehen sind zur Anwendung in Form wässriger Dispersionen oder Emulsionen, können auch ein Feuchthaltemittel enthalten, d.h. ein Mittel, das das Austrocknen der Zubereitung in Verbindung mit der Vegetation, auf das sie aufgebracht wurde, verzögert. Zu geeigneten Feuchthaltemitteln gehören Glyzerin, Diäthylenglykol, löslich gemachte Lignine, beispielsweise Calcium-Lignosulfonat und dergl. Die Zubereitungen bzw. Formulierungen können andere Bestandteile enthalten, beispielsweise geschützte Kolloide, wie Gelatine, Leim, Kasein, Pflanzengummis und Polyvinylalkohol; Natrium-polyphosphate; Zelluloseäther, Stabilisierungs- und Klebemittel, beispielsweise nicht flüchtige Öle.

Wie bereits bemerkt zeigen die Verbindungen der Formel I manchmal eine Vielzahl von Wachstumsregulations-Effekten, von denen nicht alle erwünscht sind. Beispielsweise ergeben sich manchmal bei der Anwendung der Verbindungen der Formel I anfänglich negative Effekte, typischerweise Verkümmierungen, die von der Pflanze ausgewachsen werden,

und die Pflanzen bei ihrer landwirtschaftlichen Reife einen geflecht -positiven Wachstumsregulations-Effekt zeigen. Es wurde ferner beobachtet, daß der anfängliche negative Seiteneffekt auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden kann durch gleichzeitige Anwendung einer Kaliumionen liefernden Verbindung, beispielsweise einem Kaliumsalz wie Kalium-dihydrogenphosphat.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Benzoyl-3-thiosemi-carbaziden der allgemeinen Formel I



worin bedeuten

R: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}^1 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CHQ} \end{array}$;

R¹: -OH, -NR'R'', C₁-C₄-Alkyl oder Wasserstoff;

Q: Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

R' und R'' unabhängig voneinander: Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₇-Alkoxyalkyl oder Alkoxyalkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, worin die Phenylgruppe gegebenenfalls substituiert ist mit Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy, oder R' und R'' bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring mit 5 bis 7 Ringatomen;

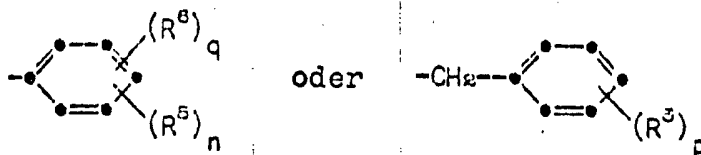
R² jedes unabhängig voneinander: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Trifluormethyl;

m: 0, 1 oder 2;

R³: Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, die keine α,β-Doppelbindung enthalten, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Phenyl oder Benzyl;

R⁴: Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

Ar: Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl oder einen Rest mit einer der folgenden Formeln



R^5 jedes unabhängig voneinander: C_1-C_4 -Alkyl, Halogen, Nitro, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio, vorausgesetzt, daß beide ortho-Stellungen nicht durch Alkyl substituiert sind;

R^6 : C_1-C_4 -Carbalkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Phenyl, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino oder $Di(C_1-C_4)$ -alkylamino;

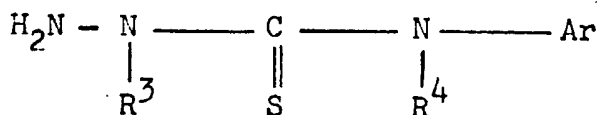
n : 0, 1, 2 oder 3;

q : 0 oder 1,
wobei die Summe von n plus q 3 nicht überschreitet;

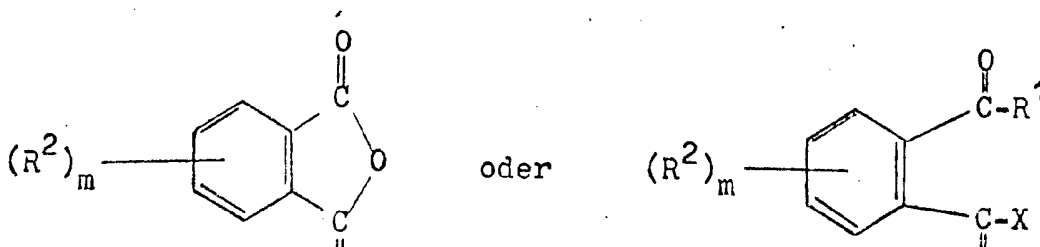
p : 0 oder 1;

oder für landwirtschaftliche Zwecke geeignete Salze oder geeignete Ester davon, gekennzeichnet dadurch, daß man

(a) eine Verbindung der Formel II:



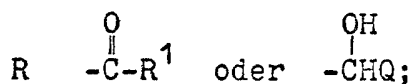
mit einem Phthalsäurederivat der Formel



umsetzt, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , m und Ar die vorstehend angegebene Bedeutung haben und X eine leicht austauschbare Gruppe darstellt;

- (b) eine Verbindung der Formel I, worin R ist $-COOH$, mit einer Base neutralisiert, um das entsprechende landwirtschaftlich verträgliche Salz zu erhalten;
- (c) eine Verbindung der Formel I, worin R ist $-COOH$, verestert, um den entsprechenden landwirtschaftlich verträglichen Ester zu erhalten; oder
- (d) einen Ester der Formel I einer Umesterungsreaktion unterwirft, um den gewünschten landwirtschaftlich verträglichen Ester einer Verbindung der Formel I, in der R ist $-COOH$, zu erhalten.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ausgangsverbindungen einsetzt, in denen die Reste folgende Bedeutung haben:



R^1 $-OH$, $-NR'R''$, C_1-C_4 -Alkyl oder Wasserstoff;

Q Wasserstoff oder ein gradkettiges C_1-C_4 -Alkyl;

R und R'' unabhängig voneinander: Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_3-C_7 -Alkoxyalkyl oder Alkoxyalkoxyalkyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl- C_1-C_2 -alkyl, worin die Phenylgruppe gegebenenfalls monosubstituiert ist mit Fluor oder Methoxy, oder R' und R'' bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholin-Ring;

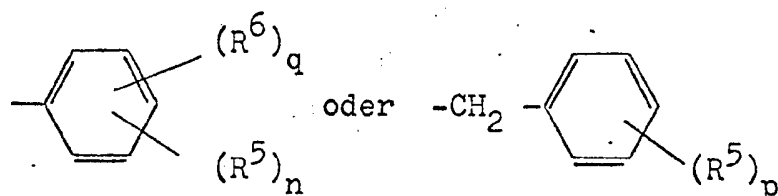
R^2 jedes unabhängig voneinander: Chlor, Fluor, Brom, Methyl, Nitro oder Trifluormethyl;

m 0, 1 oder 2;

R³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, die keine α , β -Doppelbindung enthalten, 2-Hydroxyethyl, Phenyl oder Benzyl;

R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl;

Ar Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl oder einen Rest mit einer der folgenden Formeln



R⁵ jedes unabhängig voneinander: C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Brom, Fluor, Nitro, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Alkylthio, vorausgesetzt, daß beide ortho-Stellungen nicht durch Alkyl substituiert sind;

R⁶ C₁-C₄-Carbäthoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Phenyl oder Dimethylamino;

n 0, 1, 2 oder 3;

q 0 oder 1, wobei die Summe von n plus q 3 nicht überschreitet;

p 0 oder 1.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man Ausgangsverbindungen einsetzt, in denen der Rest Ar ein unsubstituiertes Phenyl ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man den Rest R, der eine -COOH-Gruppe bedeutet, in ein Salz mit einem Metall aus der Gruppe IA des Periodensystems oder einen C₁-C₄-Alkylester davon überführt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man Ausgangsverbindungen einsetzt, in denen der Rest R^3 Methyl bedeutet.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man Ausgangsverbindungen einsetzt, in denen der Rest R^4 Wasserstoff bedeutet.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man Ausgangsverbindungen einsetzt, in denen $n = 0$ ist.