

PATENTSCHRIFT 141 020

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	141 020	(44)	09.04.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 07 D 207/40 C 07 D 207/44
(21)	AP C 07 D / 206 893	(22)	24.07.78		
(31)	CI-1757	(32)	25.07.77	(33)	HU

(71) siehe (73)

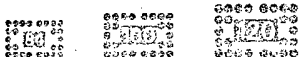
(72) Seres, Jenő, Dr. Dipl.-Ing.; Daroczi, Istvánné; Várkonyi, Jánosné; Horváth, Gábor, Dr.; Szilagyi, Ildikó, Dipl.-Chem.; Radvány, Béláné, HU

(73) Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt., Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Maleinimid- und Sukzinimid-Derivaten

(57) Die Erfindung betrifft neue Maleinimid- und Sukzinimid-Derivate der allgemeinen Formeln, worin R u.a. Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, R₁ u.a. Wasserstoff, Alkyl, Aryl, R₂ u.a. Halogen; Alkyl, Aryl, R₃ u.a. Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy bedeutet. Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II so hergestellt, daß man auf dem Stickstoffatom Wasserstoff enthaltende substituierte Maleinimide oder Sukzinimide in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Aceton) löst oder suspendiert und das so erhaltene Gemisch mit einer äquivalenten Menge des Acylierungsmittels umsetzt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur oder unter Kochen des Reaktionsgemisches unter Zugabe eines säurebindenden Mittels oder auch ohne Zugabe desselben durchgeführt. - Formeln -

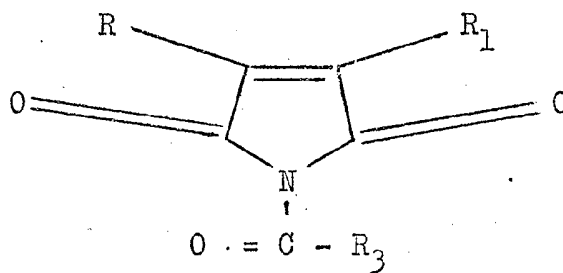


- 1 - 206893

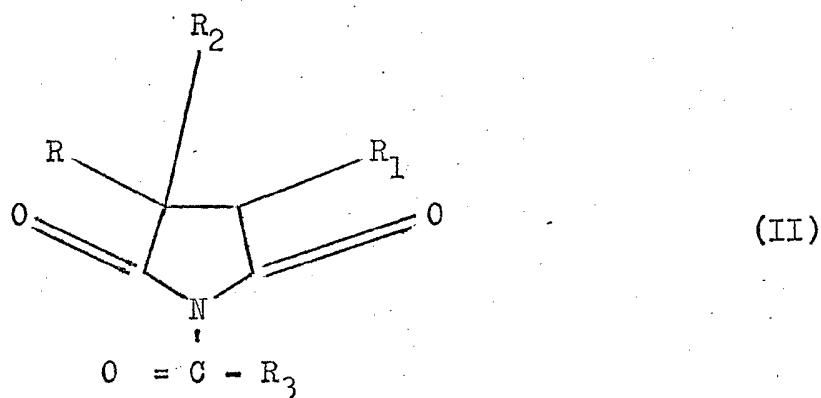
Verfahren zur Herstellung von neuen Maleinimid- und Sukzinimid-Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Maleinimid- und Sukzinimid-Derivaten der allgemeinen Formeln



und



worin

- R Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, substituiertes Hydroxy, Mercapto, substituiertes Mercapto, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl- Aralkyl, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl oder substituiertes Sulfonyl bedeutet,
- R₁ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Amino oder substituiertes Amino, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl steht,
- R₂ für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder substituiertes Amino steht,
- R₃ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy oder einen heterocyclischen Rest bedeutet.

Die substituierte Hydroxylgruppe und Mercaptogruppe in der Definition von R kann durch Alkyl, Aryl oder Aralkyl substituiertes Hydroxy oder Mercapto bedeuten.

Die Alkylgruppe bedeutet vorzugsweise eine gerade oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20, bevorzugt mit 1-6, besonders mit 1-4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, n- und iso-Propyl, n., iso, sek. oder tert. Butyl, Oentyl oder Hexyl. Die Cycloalkylgruppe kann 4-8, vorzugsweise 5-7

Kohlenstoffatome enthalten.

Die Arylgruppe kann für einen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest stehen, der 6-10 cyclische Kohlenstoffatome, beziehungsweise Kohlenstoffatome und Heteroatome enthält, und kann substituiert oder unsubstituiert sein. Die Arylgruppe kann durch eine oder mehrere Alkyl-, Alkoxygruppen oder Halogenatome substituiert sein.

Die Aralkylgruppe besteht vorzugsweise aus den oben angegebenen Alkyl- und Arylgruppen.

Als Halogenatome kommen Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Chlor und Brom in Frage.

Die heterocyclischen Gruppen enthalten vorzugsweise 5-8 cyclische Atome und sie enthalten als Heteroatome vorzugsweise ein oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, worin

- R für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise -Chlor, Phenyl, Phenyl-C₁₋₄ Alkylthio, Phenylthio, Alkylthio mit 1-6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylthio mit 5-7 Kohlenstoffatomen oder Phenylsulfonyl steht und
- R₁ für Wasserstoff, Amino, C₅₋₇ Cycloalkylamino, C₁₋₆ Alkylamino, durch C₁₋₄ Alkoxy substituiertes Phenyl-C₁₋₄ Alkylamino, Phenylamino, Naphthylamino, Furfurylamino, Phenyl-C₁₋₄alkylamino, Phenylamino steht, wobei diese letzte Gruppe durch Halogen, C₁₋₄ Alkyl oder C₁₋₄ Alkoxy substituiert sein kann,
- R₂⁰ für Wasserstoff steht und

R₃ C₁₋₆ Alkyl, Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

Die herbiziden Mittel gemäß der Erfindung können außer dem Wirkstoff die üblichen Streckmittel, Trägerstoffe, Verdünnungsmittel, oberflächenaktive Mittel und/oder andere Formulierungshilfsstoffe enthalten.

Die Trägerstoffe können in festem oder flüssigem Zustand verwendet werden. Als Beispiele sind synthetische oder natürliche Gesteinsmehle, Tonerden, interte organische Lösungsmittel, z.B. Mineralöl-Fraktionen, Alkohole, Ketone, Wasser und verschiedene ionische oder nichtionische oberflächenaktive Mittel erwähnt. Auch Adhesion fördernde Mittel können zugegeben werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 99 Gewichtsprozent Wirkstoff.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es wurden ähnliche N-acylierte Derivate der unsubstituierten Sukzinimide und Maleinimide beschrieben. N-Carbäthoxy-sukzinimid wurde z.B. aus dem Kaliumsalz des Sukzinimids und aus Äthylchloroformat in Benzol hergestellt. (Ber. 54, 1114 /1921/). N-Acetyl-sukzinimid wurde durch Kochen von Sukzinimid mit Essigsäureanhydrid hergestellt (Ber., 33, 2225 /19/).

N-Benzoyl-sukzinimid wurde durch Kochen einer Pyridin-Lösung des Sukzinimids mit Benzoylchlorid (J-Chm.Soc., 85 1685) hergestellt. N-Acetyl-maleinimid wurde aus N-Acetyl-pyrrol durch Oxydation mit Chromtrioxid hergestellt (Zhur. Obsch. Khim., 19, 2118-22 /1949/).

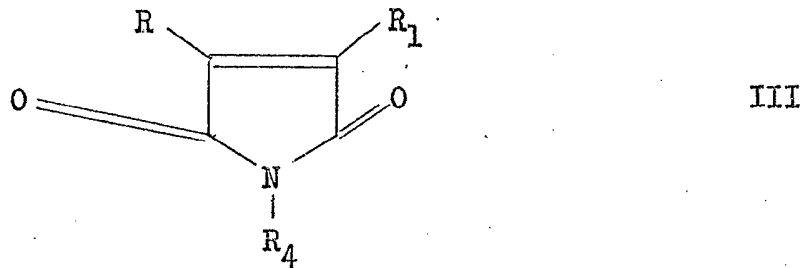
Die Verbindungen die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen am meisten ähnlich sind, wurden nach C.A. 72, 43221 b/ durch Acetylierung auf dem Stickstoff der 3-Chlor-4-aryl-substituierten-sukzinimide durch Kochen mit Essigsäureanhydrid

und durch Abspaltung von Salzsäure hergestellt. Auf diese Weise erhält man die entsprechenden 3-Aryl-N-acetylierten-maleinimide.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II so hergestellt, daß man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_4 Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet - mit Verbindungen der allgemeinen Formel



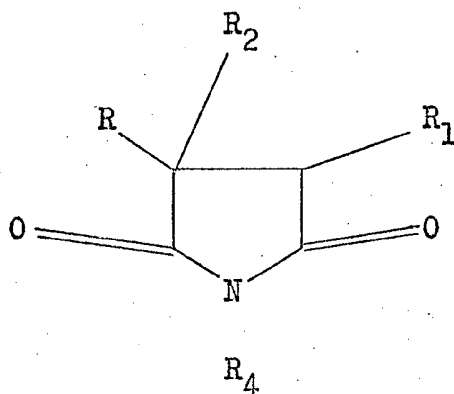
worin X Halogen bedeutet - umgesetzt oder

- b) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I Verbindungen der allgemeinen Formel III mit Verbindungen der allgemeinen Formel



umsetzt oder

- c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II Verbindungen der allgemeinen Formel



IV

mit Verbindungen der allgemeinen Formel V umgesetzt oder d) zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit Verbindungen der allgemeinen Formel VI umgesetzt.

Die Reaktionen nach Verfahrensvarianten a/, b/, c/ und d/ werden in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise von Aceton oder ohne Lösungsmittel, in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, vorzugsweise Triäthylamin oder ohne säurebindende Mittel durchgeführt.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung der allgemeinen Formeln I und II zeigen wertvolle herbizide Eigenschaften, sie können also als Wirkstoffe von agrochemischen Mitteln verwendet werden.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II so hergestellt, daß man auf dem Stickstoffatom Wasserstoff enthaltende substituierte Maleinimide oder Sukzinimide der allgemeinen Formel III oder IV in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Aceton, Benzol, Toluol oder Dioxan) löst oder suspendiert und das so erhaltene Gemisch mit einer äquivalenten Menge oder 1,5 äquivalenter Menge des Acylierungsmittels umsetzt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur oder unter Kochen des Reaktionsgemisches unter

Zugabe eines säurebindenden Mittels in einer mit der Menge des Acylierungsmittels äquivalenten Menge z.B. Triäthylamins oder anderer säurebindenden Mittel oder ohne Zugabe eines säurebindenden Mittels, durchgeführt.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Acylierung in Aceton durchgeführt wird, indem man das Acylierungsmittel gleichzeitig mit dem säurebindenden Mittel bei Raumtemperatur (25°C) zugibt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und 10-30 Minuten gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hängt von den Eigenschaften des zu acylierenden Stoffes ab.

Falls sich die acylierte Verbindung der allgemeinen Formel I oder II aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet, wird das Rohprodukt durch Filtrierung und Waschen mit Wasser erhalten, woraus das reine Endprodukt durch Kristallisierung separiert wird.

Scheidet sich die acylierte Verbindung der allgemeinen Formel I oder II aus dem Reaktionsgemisch nicht aus, so wird das gebildete und ausgeschiedene Nebenprodukt filtriert oder nach Konzentrierung filtriert, das Rohprodukt erhält man durch Eindampfen und man erhält das reine Endprodukt nach einer Kristallisierung, wie es oben beschrieben wurde.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II zeigen in einer gegebenen Zubereitung bzw. Formulierung herbizide Wirkung. Die Stoffe können auch ohne Formulierung als Intermediäre zur Herstellung von weiteren Verbindungen verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man einfach und direkt solche reinen Produkte erhält, die zur weiteren Aufarbeitung geeignet sind.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln III und IV können durch literaturbekannte Methoden hergestellt werden. 3-Brommaleinimid kann z.B. mit den entsprechenden Aminen umgesetzt werden und 3-substituierte Amino-Derivate werden erhalten (Ber, 21, 2718 /1888/, Gazz. Chim. Ital. 65, 1221 /1935/).

Die Herstellung der 3,4-disubstituierten Maleinimide ist in Tetrahedron 24, 4051 /1958/, J. Org. Chem. 26, 2032 (1961) und in J. Amer. Soc. Chem. 80, 1385 (1958) beschrieben. Die 3-substituierten Sukzinimide werden nach J. Org. Chem. 26, 787 (1961) hergestellt.

Ausführungsbeispiele:

Die weiteren Einzelheiten der Erfindung gehen aus den folgenden Beispielen hervor, ohne den Umfang der Erfindung auf die Beispiele zu limitieren.

Beispiel 1

Man löst 7,52 g (0,04 Mol) 3-Phenylamino-maleinimid unter Rühren in 280 ml Aceton. Zu diesem Gemisch tropft man gleichzeitig 6,48 g (0,06 Mol) Chlorameisensäure-äthylester und 6,06 g (0,06 Mol) Triäthylamin unter Rühren zu. Während der Zugabe wird die Temperatur des Gemisches auf 25-30°C gehalten. Nach der Zugabe wird das Gemisch auf Raumtemperatur 1,5 Stunden gerührt und 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wird für die Nacht stehen gelassen und das ausgeschiedene Triäthylamin-Chlorhydrat wird filtriert. Die Aceton-haltige Mutterlauge wird eingeengt. Der ausgeschiedene gelbe kristalline Stoff wird erwünschtenfalls mit 2 x 15 ml Wasser gewaschen und filtriert. Nach Trocknen wird das erhaltene 3-Phenylamino-N-carbäthoxy-maleinimid aus Äthylacetat oder abs. Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,6 g, (73 %), Schmp.: 168-172°C.

Beispiel 2

Man löst 1,88 g (0,01 Mol) 3-Phenylamino-maleinimid unter Rühren in 70 ml Aceton. Man tropft zu dieser Lösung gleichzeitig 1,17 g (0,015 Mol) Acetylchlorid und 1,51 g (0,015 Mol) Triethylamin unter Rühren zu. Die Temperatur des Gemisches während der Zugabe wird auf 25-35°C gehalten. Anschließend wird das Gemisch 2,5 Stunden auf Raumtemperatur gerührt, 1,5 Stunden gekocht und das Gemisch wird für die Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Produkt scheidet sich zusammen mit dem Trichloräthylamin-Chlorhydrat aus. Das kristalline Gemisch wird filtriert und mit 2 x 5 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen erhält man ein gelbes Produkt, welches aus Aceton und Dioxan umkristallisiert wird. Man erhält 3-phenylamino-N-acetyl-maleinimid. Ausbeute: 0,85 g (36,9 %), Schmp.: 217 - 219°C.

Beispiel 3

3,76 g (0,02 Mol) 3-Phenylamino-maleinimid werden in 60 ml Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird unter Rückfluß 5 Stunden erhitzt und für die Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle werden filtriert und mit 3 x 10 ml Wasser gewaschen. Das Produkt wird erwünschtenfalls aus Aceton oder Dioxan umkristallisiert. Man erhält 3-Phenylamino-N-acetyl-maleinimid. Ausbeute: 4 g (86 %), Schmp.: 218 - 219°C.

Beispiel 4

Man löst 1,88 g (0,01 Mol) 3-Phenylamino-maleinimid unter Rühren in 70 ml Aceton. Zu diesem Gemisch werden gleichzeitig 2,1 g (0,015 Mol) Benzoylchlorid und 1,51 g (0,015 Mol) Triäthylamin unter Rühren zugetropft. Während der Zugabe wird die Temperatur auf 25 - 30°C gehalten. Nach der Zugabe wird das Gemisch bei Raumtemperatur 2,5 Stunden ge-

rührt und 1,5 Stunden gekocht. Das Gemisch wird für die Nacht stehen gelassen. Das Produkt wird zusammen mit Triäthylamin-Chlorhydrat ausgeschieden. Das kristalline Gemisch wird filtriert, mit 2 x 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird das erhaltene 3-Phenylamino-N-benzoyl-maleinimid erwünschtenfalls aus Chloroform oder Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 1,24 g, (42,4 %). Schmp.: 238 - 241°C.

Beispiel 5

Man löst 4,44 g (0,015 Mol) 3-Phenylamino-4-phenylthio-maleinimid unter Rühren in 60 ml Aceton. Zu dem mit Eiswasser abgekühlten Gemisch tropft man gleichzeitig unter Rühren 1,95 ml (0,025 Mol) Chlorameisensäure-methylester und 2,25 ml (0,016 Mol) Triäthylamin zu. Nach der Zugabe rührt man noch 3 Stunden unter Kühlung mit Eiswasser. Das ausgeschiedene Triäthylamin-Chlorhydrat wird filtriert. Die Mutterlauge, die Aceton enthält, wird eingeengt. Die so erhaltenen orangenen Kristalle werden mit Petroläther gewaschen. Nach Trocknen wird das erhaltene 3-Phenylamino-4-phenylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, erwünschtenfalls aus Methanol umkristallisiert.

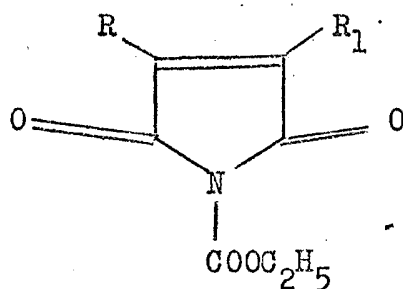
Ausbeute: 4,55 g (85 %), Schmp.: 156 - 157°C.

Beispiel 6

Man löst 18,9 (0,1 Mol) 3-Phenyl-3-methyl-sukzinimid unter Rühren in 100 ml Aceton. Zu der Lösung tropft man gleichzeitig unter Rühren 16,2 (0,15 Mol) Chlorameisensäure-methylester und 15,1 g (0,15 Mol) Triäthylamin zu. Während der Zugabe hält man die Temperatur auf 25 - 30°C. Anschließend wird das Gemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird für die Nacht stehen gelassen und das ausgeschiedene Triäthylamin-chlorhydrat filtriert. Die acetonhaltige Mutter-

lauge wird eingeengt. Der ölige Rückstand kristallisiert sich auf Kühlung. Die so erhaltenen fast weißen Kristalle werden mit Wasser gewaschen und filtriert. Nach Trocknen wird das erhaltene 3-Phenyl-3-methyl-N-carbäthoxy-sukzinimid erwünschtenfalls aus 96 %igem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 13,75 g (52 %), Schmp.: 32 - 34°C.

Die in Tabelle 1 aufgezählten Verbindungen der allgemeinen Formel



werden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode aus substituierten Maleinimiden der allgemeinen Formel III hergestellt.

Tabelle 1

Nummer des Beispiels	R	R ₁	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C
7.	Wasserstoff	4-Methyl-phenylamino-	85,7	186-89
8.	Wasserstoff	4-Methoxy-phenylamino-	70	166-69
9.	Wasserstoff	4-Chlor-phenylamino-	63	230-248
10.	Wasserstoff	4-Brom-phenylamino-	78	240-45
11.	Wasserstoff	Benzylamino-	68,4	86-90
12.	Wasserstoff	2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-äthylamino-	68,9	108-112
13.	Wasserstoff	n-Butylamino-	90	77-80
14.	Wasserstoff	Cyclohexylamino-	92	92-96
15.	Chlor	amino-	80	174-80
16.	Chlor	Phenylamino-	84	120-26
17.	Chlor	4-Methyl-phenylamino	81	135-40
18.	Chlor	4-Methoxy-phenylamino-	84,3	158-63
19.	Chlor	4-Chlor-phenylamino-	76,8	190-99
20.	Chlor	3-Chlor-phenylamino	53,6	150-161
21.	Chlor	3,5-Dichlor-phenylamino-	89	200-207
22.	Chlor	4-Brom-phenylamino-	87	190-98
23.	Chlor	2-Naphthylamino	74	170-75
24.	Phenyl-	Phenylamino-	83	132-34
25.	Phenyl-thio-	Phenylamino-	85,6	133-35
26.	Phenyl-sulfonyl-	Phenylamino-	72,5	205-206

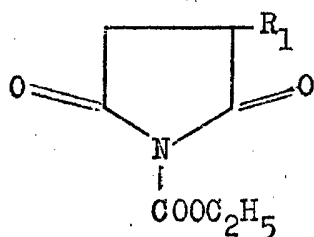
Fortsetzung der Tabelle 1

Nummer des Beispiels	R	R ₁	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C
27.	Wasserstoff	n-Hexylamino-	67	56-59
28.	Chlor	2-Methyl-phenylamino-	85	116-119
29.	Phenyl	Benzylamino-	73	109-111
30.	Phenyl-	n-Hexylamino-	80	46-47
31.	Phenyl-	Octylamino-	81	68-70
32.	Phenyl-	Cyclohexylamino-	84	87-89
33.	Phenyl-	n-Butylamino-	83	63-64
34.	Wasserstoff	Furfurylamino-	95	79-83
35.	Cyclohexylthio-	Phenylamino-	88	114-116
36.	Benzylthio-	Phenylamino-	89	107-108
37.	1-Butylthio-	Phenylamino-	89	86-88
38.	Äthylthio-	Phenylamino-	90	70-71
39.	4-Methyl-phenyl-sulfonyl-	Phenylamino-	58	182-184

Die folgenden Verbindungen der Formel I werden auch nach Beispiel 1 hergestellt:

40. 3-Phenylamino-4-(iso-butylthio)-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 113-5^oC;
41. 3-Phenylamino-4-äthylthio-N-carbomethoxy-maleinimid. Schmp.: 83-6^oC;
42. 3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 150-151^oC;
43. 3-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 131-4^oC.
44. 3-Phenylamino-4-chlor-N-carbomethoxy-maleinimid. Schmp.: 155-7^oC.

Die in Tabelle 2 aufgezählten Verbindungen der allgemeinen Formel



VIII

werden nach Beispiel 6 aus den substituierten Sukzinimiden der allgemeinen Formel IV hergestellt.

Tabelle 2

Nummer des Beispiels	R	Ausbeute %	Schmelzpunkt ^o C
45.	Phenylamino	67	102-105
46.	4-Methyl-phenylamino-	58,8	94-99
47.	4-Chlor-phenylamino-	89	130-33

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II wurde durch die folgenden Teste bewiesen.

Beispiel A

Keimhemmungs-Test

Als Testpflanzen wurden Senf (*Sinapis alba*) und Fennich (*Setaria sp.*) verwendet. Der Test-Wirkstoff wurde in einer Dose von 10 mg/Petri-Schale eingesetzt und die Keimhemmung wurde eine Woche nach der Keimung in Dunkelheit in % im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bonitiert. Die erhaltenen Resultate gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Beispiel B

Pre-emergence-Test

Samen der Testpflanzen: Senf und Fennich wurden in Kulturgefäße ausgesät. Der Wirkstoff wurde danach in einer Menge von 20 kg/ha auf den Boden appliziert und das Kulturgefäß auf eine Woche in ein Treibhaus gestellt. Die herbizide Wirkung wurde in % nach einer Woche im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bonitriert. Die erhaltenen Resultate gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Beispiel C

Post-emergence-Test

Das Laub von einwöchigem Senf und Fennich Testpflanzen wurde mit einer 20 kg/ha Wirkstoffdosis entsprechenden Wirkstoffzubereitung besprüht. Die herbizide Wirkung wurde nach einer Woche in % im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle bonitiert. Die erhaltenen Ergebnisse gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

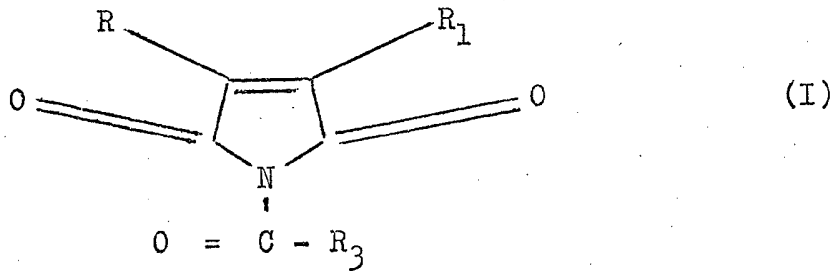
Code Nummer	Keimhemmung %		Pre-emergence-Wirkung		Post-emergence-Wirkung	
	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis	Setaria	Sinapis
971	82	75	-	-	90	45
1144	41	76	10	10	10	45
1223	97	90	18	20	0	30
1225	80	80	18	12	0	45
1227	40	70	20	18	10	20
1243	95	95	-	-	60	65
1271	10	10	-	-	-	-
1272	10	15	-	-	-	-
1473	-	-	-	-	0	0
1524	0	0	18	20	0	0
1527	10	12	12	16	0	0
1528	0	0	20	15	0	0
1532	0	0	-	-	0	0
1539	10	15	-	-	0	0
1541	0	0	-	-	0	0
1542	16	13	-	-	0	0
1622	0	0	-	-	0	0
1662	0	0	-	-	0	0
1667	15	20	-	-	0	0
1668	0	0	-	-	0	0
1670	0	0	-	-	0	0
1673	0	0	-	-	0	0

Die Code-Nummer in Tabelle 3 bedeuten die folgenden Wirkstoffe:

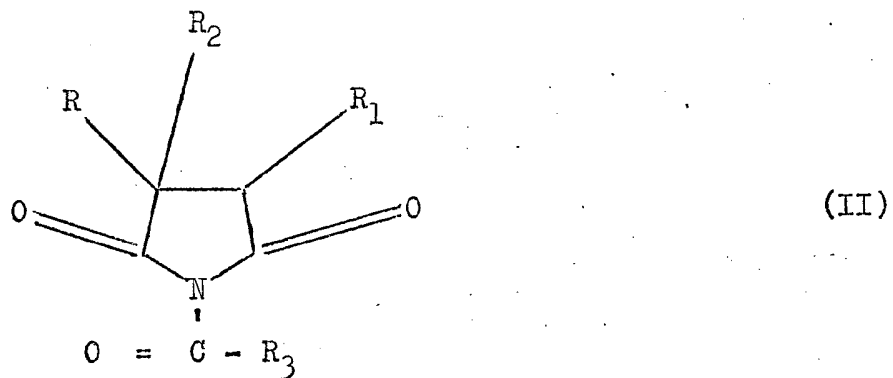
Code-Nummer	Verbindung
971	3-Phenylamino-N-carbäthoxy-maleinimid
1144	3-Cyclohexylamino-N-carbäthoxy-maleinimid
1223	3-Phenylamino-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1225	3-(4-Methyl-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1227	3-(4-Methoxy-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1243	3-Amino-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1271	3-(4-Chlor-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1272	3-(3,5-Dichlor-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1473	3-Phenylsulfonyl-N-carbäthoxy-maleinimid
1524	3-n-Butylamino-N-carbäthoxy-maleinimid
1527	3-Phenylamino-N-carbäthoxy-sukzinimid
1528	3-(3,4-Dimethoxy-phenyl-äthylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid
1532	3-(β-Naphthylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid
1539	3-(4-Methyl-phenylamino)-N-carbäthoxy-sukzinimid
1541	3-(4-Chlor-phenylamino)-N-carbäthoxy-sukzinimid
1542	3-(n-Hexylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid
1622	3-Phenylamino-4-phenylthio-N-carbäthoxy-maleinimid
1662	3-Phenylamino-4-phenylsulfonyl-N-carbäthoxy-maleinimid
1667	3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbäthoxy-maleinimid
1668	3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbäthoxy-maleinimid
1670	3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbäthoxy-maleinimid
1673	e-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbäthoxy-maleinimid

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Maleinimid- und Sukzinimid-Derivaten der allgemeinen Formeln



und

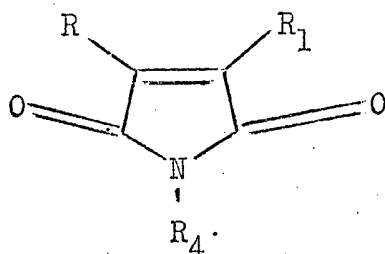


worin

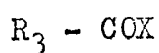
- R für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, substituiertes Hydroxy, Mercapto, substituiertes Mercapto, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl oder substituiertes Sulfonyl steht,
- R₁ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Amino oder substituiertes Amino, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl bedeutet,
- R₂ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Aralkyl, oder substituiertes Amino bedeutet,

R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy oder einen heterocyclischen Rest steht, gekennzeichnet dadurch, daß man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel



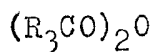
worin R und R_1 die obige Bedeutung haben und R_4 Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet - mit Verbindungen der allgemeinen Formel



V

worin R_3 die obige Bedeutung hat und X Halogen darstellt, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln und/oder säurebindenden Mitteln zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt, oder

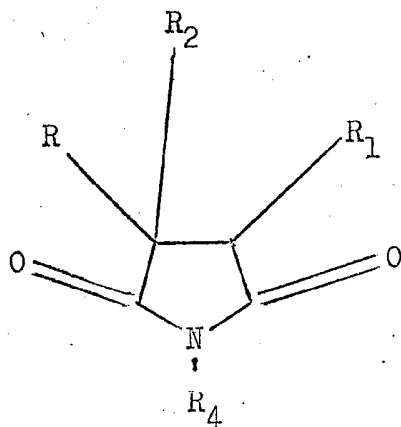
b) Verbindungen der allgemeinen Formel III, worin R und R_1 die obige Bedeutung haben und R_4 Wasserstoff oder Alkalimetall darstellt, mit Verbindungen der allgemeinen Formel



VI

worin R_3 die obige Bedeutung hat, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln und/oder säurebindenden Mitteln zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt, oder

c) Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R, R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben und R₄ Wasserstoff oder Alkalimetall darstellt, mit Verbindungen der allgemeinen Formel V zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II umsetzt, oder

d) Verbindungen der allgemeinen Formel IV, worin R, R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben und R₄ Wasserstoff oder Alkalimetall darstellt, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VI, worin R₃ die obige Bedeutung hat, in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln und/oder säurebindenden Mitteln zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II umsetzt.

2. Verfahren nach Punkt 1, Variante b) oder d), gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in einem Überschuß der Verbindung der allgemeinen Formel VI, worin R₃ die obige Bedeutung hat, durchführt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in Gegenwart von Aceton durchführt.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, Variante a) oder c), zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, worin R₃ Alkoxy oder Aryloxy darstellt und R, R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben, gekennzeichnet dadurch, daß man die Acylierung mit Chlorameisensäureestern als Verbindungen der allgemeinen Formel V durchführt.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, Varianten b) oder d), zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, worin R_3 Acetyl darstellt und R , R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben, gekennzeichnet dadurch, daß man als Acylierungsmittel der allgemeinen Formel VI Essigsäureanhydrid verwendet.
6. Verfahren nach Punkt 1, 3 oder 4, Varianten a) oder c), gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchführt.
7. Verfahren nach Punkt 4 oder 5, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in Gegenwart von Aceton durchführt.