



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 207/40  
C 07 D 207/444  
A 01 N 43/36  
A 01 N 37/32

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**PATENTSCHRIFT** A5

**642 352**

⑳ Gesuchsnummer: 7971/78

㉒ Anmeldungsdatum: 24.07.1978

㉓ Priorität(en): 25.07.1977 HU CI 1757

㉔ Patent erteilt: 13.04.1984

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 13.04.1984

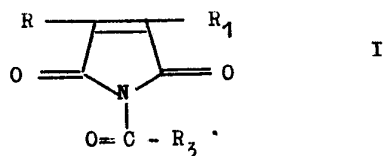
㉗ Inhaber:  
Chinoïn Gyogyszer- és Vegyészeti Termékek  
Gyara RT, Budapest IV (HU)

㉘ Erfinder:  
Dr. Jenő Seres, Budapest (HU)  
Istvánné Daroczi, Budapest (HU)  
Janosné Varkonyi, Budapest (HU)  
Dr. Gabor Horvath, Budapest (HU)  
Ildiko Szilagyi, Ocsa (HU)  
Bélané Radvány, Budapest (HU)

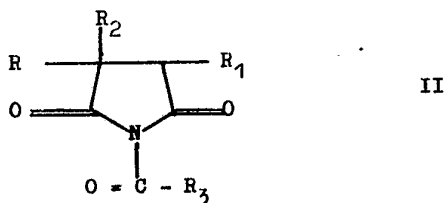
㉙ Vertreter:  
Kirker & Cie SA, Genève

㉚ Maleinimid- und Sukzinimid-Derivate, Verfahren zur Herstellung derselben sowie Herbizide enthaltend diese Derivate.

㉛ Verbindungen der allgemeinen Formeln



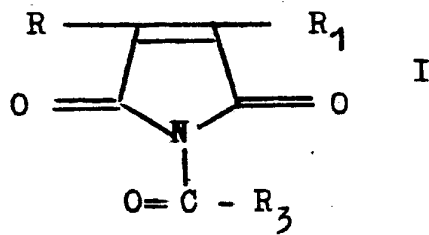
und



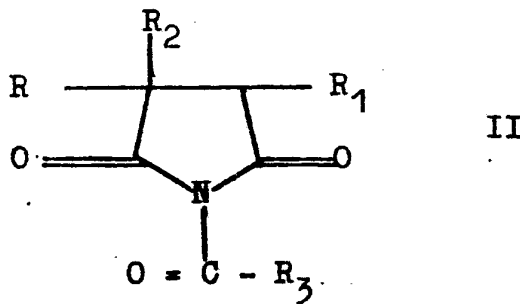
sind als Herbizide wirksam. Die Substituenten in den Formeln haben die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formeln



und



worin

R für Wasserstoff, Halogen, Mercapto, durch Alkyl, C<sub>5-7</sub>-Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl substituiertes Mercapto, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl oder Phenylsulfonyl steht,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Amino oder durch – gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiertes – Phenyl oder durch C<sub>5-7</sub>-Cycloalkyl oder durch C<sub>1-6</sub>-Alkyl substituiertes Amino, einen heterocyclischen Rest oder durch einen heterocyclischen Rest substituiertes Alkyl bedeutet,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder durch – gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiertes – Phenyl oder durch C<sub>5-7</sub>-Cycloalkyl oder durch C<sub>1-6</sub>-Alkyl substituiertes Amino,

R<sub>3</sub> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, oder einen heterocyclischen Rest bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, der allgemeinen Formeln I und II, worin

R für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, Phenyl, Phenyl-Alkylthio im Alkylteil mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylthio mit 5–7 Kohlenstoffatomen, Phenylthio oder Phenylsulfonyl,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, Amino, Cycloalkylamino mit 5–7 Kohlenstoffatomen, Alkylamino mit 1–6 Kohlenstoffatomen, durch einen 1–4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxyrest substituiertes Phenylalkylamino, worin die Alkylgruppe 1–4 Kohlenstoffatome enthält, Phenylamino, Naphthylamino, Furfurylamino, Phenyl-alkylamino im Alkylteil mit 1–4 Kohlenstoffatomen, durch 1–4 Kohlenstoffatome enthaltendes Alkoxy, Halogen oder durch 1–4 Kohlenstoffatome enthaltendes Alkyl substituiertes Phenylalkylamino,

R<sub>2</sub> Wasserstoff und

R<sub>3</sub> Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

3. 3-Phenylamino-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

4. 3-Phenylamino-N-acetyl-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

5. 3-Phenylamino-N-benzoyl-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

6. 3-Phenylamino-4-phenylthio-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

7. 3-(4-Methyl-phenylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

8. 3-(4-Methoxy-phenylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

9. 3-(4-Chlorphenylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

10. 3-(4-Bromphenylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

11. 3-Benzylamino-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

12. 3-[2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-äthylamino]-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

13. 3-(n-Butylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

14. 3-Cyclohexylamino-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

15. 3-Amino-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

16. 3-(4-Methyl-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

17. 3-(4-Methoxy-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

18. 3-(4-Chlorphenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

19. 3-(3-Chlorphenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

20. 3-(4-Bromphenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

21. 3-(2-Naphthylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

22. 3-Phenylamino-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

23. 3-Phenylamino-4-phenylthio-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

24. 3-Phenylamino-4-phenylsulfonyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

25. 3-(n-Hexylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

26. 3-(2-Methyl-phenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

27. 3-Benzylamino-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

28. 3-(n-Hexylamino)-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

29. 3-Octylamino-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

30. 3-Cyclohexylamino-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

31. 3-(n-Butylamino)-4-phenyl-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

32. 3-Furfurylamino-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

33. 3-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

34. 3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

35. 3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

36. 3-Phenylamino-4-äthylthio-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

37. 3-Phenylamino-4-(4-methyl-phenylsulfonyl)-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

38. 3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

39. 3-Phenylamino-4-äthylthio-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

40. 3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

41. 3-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

42. 3-Phenylamino-4-chlor-N-carbomethoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

43. 3-Phenylamino-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

44. 3-(3,5-Dichlorphenylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

45. 3-Phenyl-3-methyl-N-carbäthoxy-sukzinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

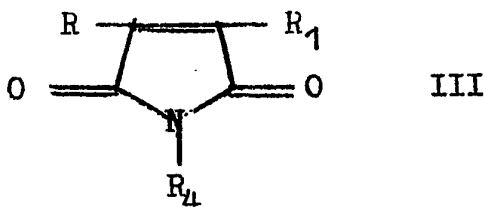
46. 3-Phenylamino-N-carbäthoxy-sukzinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

47. 3-(4-Methyl-phenylamino)-N-carbäthoxy-sukzinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

48. 3-(4-Chlorphenylamino)-N-carbäthoxy-sukzinimid als Verbindung nach Anspruch 1.

49. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R und R<sub>1</sub> wie oben angegeben sind und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet – mit Verbindungen der allgemeinen Formel



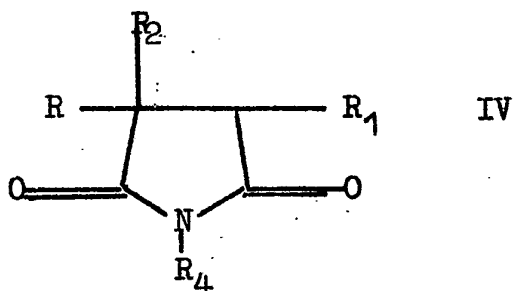
worin R<sub>3</sub> wie oben angegeben ist und X Halogen darstellt, zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt, oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel III – worin R und R<sub>1</sub> wie oben angegeben sind und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Alkalimetall darstellt – mit Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R<sub>3</sub> wie oben angegeben ist, zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt, oder

c) Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben angegeben sind und R<sub>4</sub> 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, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben angegeben sind und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Alkalimetall darstellt – mit Verbindungen der allgemeinen Formel VI – worin R<sub>3</sub> wie oben angegeben ist – zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II umsetzt.

50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Verfahrensvariante b) oder d) die Reaktion in einem Überschuss der Verbindung der allgemeinen Formel VI – worin R<sub>3</sub> wie oben angegeben ist – durchführt.

51. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Aceton durchführt.

52. Verfahren nach Anspruch 49 oder 51 zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II – worin R<sub>3</sub> Alkoxy oder Aryloxy darstellt und R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben angegeben sind – dadurch gekennzeichnet, dass man die Acylierung mit Chlorameisensäureestern als Verbindungen der allgemeinen Formel V durchführt.

53. Verfahren nach Anspruch 49 oder 50 oder 51 für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II – worin R<sub>3</sub> Methyl und R, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie oben angegeben sind – dadurch gekennzeichnet, dass man als Acylierungsmittel der allgemeinen Formel VI Essigsäureanhydrid verwendet.

54. Verfahren nach Anspruch 49 oder 51 oder 52, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Verfahrensvariante a) oder c) die Reaktion in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchführt.

55. Verfahren nach Anspruch 52 oder 53, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Aceton durchführt.

56. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II als Wirkstoff.

57. Herbizide Mittel nach Anspruch 56, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer der Verbindungen gemäss Ansprüchen 3 bis 48.

Die vorliegende Erfindung betrifft die neuen Maleinimid- und Sukzinimid-Derivate der in Anspruch 1 angegebenen allgemeinen Formeln (I) und (II).

Die in Anspruch 1 erwähnte 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, Pentyl 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 Alkylgruppe 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 vor-

zugsweise 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-C<sub>1-4</sub> Alkylthio, Phenylthio, Alkylthio mit 1-6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylthio mit 5-7 Kohlenstoffatomen oder Phenylsulfonyl steht und

R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Amino, C<sub>5-7</sub> Cycloalkylamino, C<sub>1-6</sub> Alkylamino, durch C<sub>1-4</sub> Alkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1-4</sub> Alkylamino, Phenylamino, Naphthylamino, Furfurylamino, Phenyl-C<sub>1-4</sub>alkylamino, Phenylamino steht, wobei diese letzte Gruppe durch Halogen, C<sub>1-4</sub> Alkyl oder C<sub>1-4</sub> Alkoxy substituiert sein kann,

R<sub>2</sub><sup>o</sup> für Wasserstoff steht und

R<sub>3</sub> C<sub>1-6</sub> 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, inerte organische Lösungsmittel, z. B. Mineralöl-Fractionen, Alkohole, Ketone, Wasser und verschiedene ionische oder nichtionogene oberflächenaktive Mittel erwähnt. Auch Adhäsion fördernde Mittel können zugegeben werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 99 Gewichtsprozent Wirkstoff.

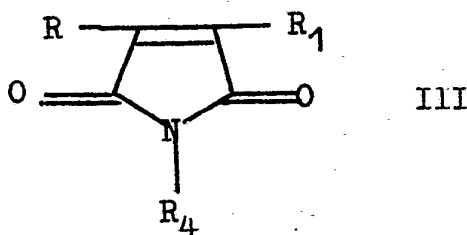
Es wurden ähnliche N-acylierte Derivate der unsubstituierten Sukzinimide und Maleinimide beschrieben. N-Carbäthoxy-sukzinimid wurde z. B. aus dem Kaliumsalz des Sukzinimids und aus Äthylchloroformat in Benzol hergestellt. (Ber. 54, 1114 [1921]). N-Acetyl-sukzinimid wurde durch Kochen von Sukzinimid mit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

N-Benzoyl-sukzinimid wurde durch Kochen einer Pyridin-Lösung des Sukzinimids mit Benzoylchlorid (J. Chem. 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, 43 221 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-acylierten-Maleinimide.

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<sub>4</sub> Wasserstoff oder Alkalimetall bedeutet – mit Verbindungen der allgemeinen Formel



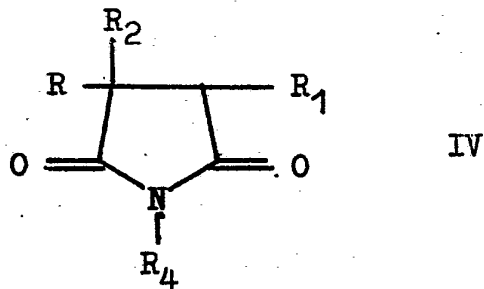
worin X Halogen bedeutet – umgesetzt oder

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



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 reine 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 [1968], 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.

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 stehengelassen, und das ausgeschiedene Triäthylamin-Chlorhydrat wird filtriert. Die Aceton-haltige Mutterlauge wird eingeeengt. Der ausgeschiedene gelbe kristalline Stoff wird erwünschtenfalls mit 2 × 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 stehengelassen. Das Produkt scheidet sich zusammen mit dem Trichloräthylamin-Chlorhydrat aus. Das kristalline Gemisch wird filtriert und mit 2 × 5 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen erhält man ein gelbes Produkt, welches aus Aceton und Dioxan umkristallisiert wird. Man erhält 3-Phenylamino-N-acetylmaleinimid.

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 stehengelassen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle werden filtriert und mit 3 × 10 ml Wasser gewaschen. Das Produkt wird erwünschtenfalls aus Aceton oder Dioxan um-

kristallisiert. 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 gerührt und 1,5 Stunden gekocht. Das Gemisch wird für die Nacht stehengelassen. Das Produkt wird zusammen mit Triäthylamin-Chlorhydrat ausgeschieden. Das kristalline Gemisch wird filtriert, mit 2 × 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.: 238–41 °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 Eis-Wasser 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 Eis-Wasser. Das ausgeschiedene Triäthylamin-Chlorhydrat wird filtriert. Die Mutterlauge, die Aceton enthält, wird eingeeengt. Die so erhaltenen orangen Kristalle werden mit Petroläther gewaschen. Nach Trocknen wird das erhaltene 3-Phenylamino-4-phenylthio-N-carbomethoxy-maleinimid erwünschtenfalls aus Methanol umkristallisiert.

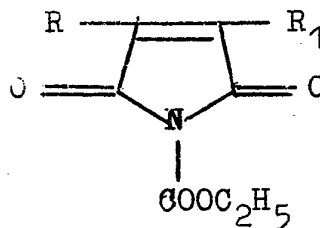
Ausbeute: 4,55 g (85%), Schmp.: 156–157 °C.

#### Beispiel 6

Man löst 18,9 g (0,1 Mol) 3-Phenyl-3-methyl-sukzinimid unter Rühren in 100 ml Aceton. Zu der Lösung tropft man gleichzeitig unter Rühren 16,2 g (0,15 Mol) Chlorameisensäure-äthylester 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 stehengelassen und das ausgeschiedene Triäthylamin-chlorhydrat filtriert. Die acetonhaltige Mutterlauge wird eingeeengt. 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



VII

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

Tabelle I

Nummer des Beispiels	R	R <sub>1</sub>	Ausbeute %	Schmelzpunkt °C
7.	Wasserstoff	4-Methyl-phenylamino-	85,7	186–189
8.	Wasserstoff	4-Methoxy-phenylamino-	70	166–169
9.	Wasserstoff	4-Chlor-phenylamino-	63	230–248
10.	Wasserstoff	4-Brom-phenylamino-	78	240–245
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	174–180
16.	Chlor	Phenylamino-	84	120–126
17.	Chlor	4-Methyl-phenylamino-	81	135–140
18.	Chlor	4-Methoxy-phenylamino-	84,3	158–163
19.	Chlor	4-Chlor-phenylamino-	76,8	190–199
20.	Chlor	3-Chlor-phenylamino	53,6	150–161
21.	Chlor	3,5-Dichlor-phenylamino-	89	200–207
22.	Chlor	4-Brom-phenylamino-	87	190–198
23.	Chlor	2-Naphthylamino-	74	170–175
24.	Phenyl-	Phenylamino-	83	132–134
25.	Phenyl-thio	Phenylamino-	85,6	133–135
26.	Phenyl-sulfonyl-	Phenylamino-	72,5	205–206
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.	i-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 °C;

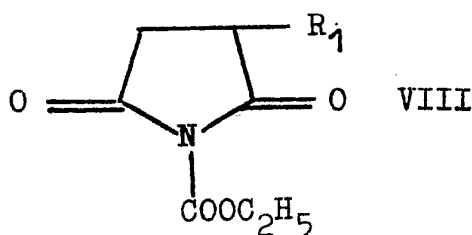
41. 3-Phenylamino-4-äthylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 83–6 °C;

42. 3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 150–151 °C;

43. 3-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 131–4 °C.

44. 3-Phenylamino-4-chlor-N-carbomethoxy-maleinimid, Schmp.: 155–7 °C.

Die in Tabelle 2 aufgezählten Verbindungen der allgemeinen Formel



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

Tabelle 2

Nummer des Beispiels	R <sub>1</sub>	Ausbeute	Schmelzpunkt °C
45.	Phenylamino	67	102–105
46.	4-Methyl-phenylamino-	58,8	94–99
47.	4-Chlor-phenylamino-	89	130–133

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 Fench (*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 bonitiert. Die erhaltenen Resultate gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Beispiel C  
Post-emergence-Test

Das Laub von einwöchigen 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-Nummern 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

40 1528 3-(3,4-Dimethoxy-phenyl-äthylamino)-N-carbäthoxy-maleinimid  
 1532 3-( $\beta$ -Naphthylamino)-4-chlor-N-carbäthoxy-maleinimid  
 1539 3-(4-Methyl-phenylamino)-N-carbäthoxy-sukzinimid  
 45 1542 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  
 50 1667 3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbäthoxy-maleinimid  
 1668 3-Phenylamino-4-(i-butylthio)-N-carbäthoxy-maleinimid  
 55 1670 3-Phenylamino-4-benzylthio-N-carbäthoxy-maleinimid  
 1673 3-Phenylamino-4-cyclohexylthio-N-carbäthoxy-maleinimid