



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 456 A5

4(51) C 07 C 83/00
 C 07 C 121/50
 C 07 C 121/75
 C 07 D 213/02
 C 07 D 215/12
 C 07 D 215/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 07 C / 260 216 3	(22)	21.02.84	(44)	24.04.85
(31)	83-02916	(32)	23.02.83	(33)	FR

(71) siehe (73)

(72) Tessier, Jean; Girault, Pierre; Herve, Jean-Jacques, Dr.; van Assche, Carles J., Prof. Dr., FR

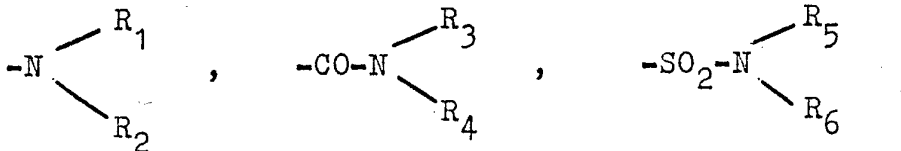
(73) Roussel Uclaf, 93230 Romainville (Seine-St.-Denis), FR

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Derivaten von Hydroxylamine

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Hydroxylamin-Derivaten für die Anwendung in der Landwirtschaft. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften. Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel I



hergestellt, worin Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches, mono- oder polycyclisches Radikal darstellt, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Radikale, die aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe ausgewählt wurden: das Hydroxylradikal, die Halogenatome, die Gruppen NO₂ und CN, die Radikale



in denen R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder ein lineares oder verzweigtes Alkylnradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

A

Berlin, den 22. 06. 1984

AP C 07 C/ 260 216/3

63 469 11

Verfahren zur Herstellung von neuen Hydroxylamin-Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Hydroxylamin-Derivaten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt in der Landwirtschaft als Pflanzenwachstumsfaktoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Verbindungen mit wachstumsregulatorischen Eigenschaften bisher in der Landwirtschaft angewandt wurden.

Es sind auch keine Angaben über Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin-Derivaten bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit wachstumsregulatorischen Eigenschaften, die in der Landwirtschaft zur Erhöhung des Erntegewichts von Wurzeln, Schoten, Früchten und Blättern angewandt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren

22 JUN 1984 *180040

zu ihrer Herstellung aufzufinden.

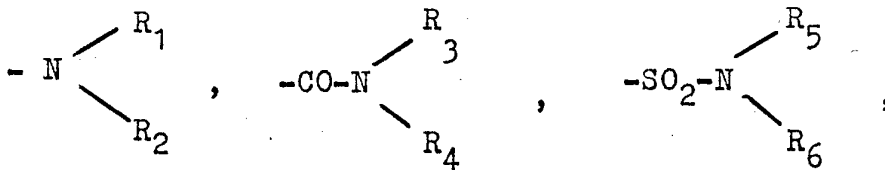
Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel I



hergestellt,

in der

Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches, mono- oder polycyclisches Radikal darstellt, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Radikale, die aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe ausgewählt wurden: das Hydroxylradikal, die Halogenatome, die Gruppen NO_2 und CN , die Radikale



in denen $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ und R_6 , gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten; die Radikale R_7 und OR_8 , wobei R_7 und R_8 lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylradikale mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen darstellen, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome oder durch ein Cyanoradikal; die Radikale $-\text{CO}-\text{R}_9$; die Radikale $-\underset{\text{OZ}}{\text{C}}\text{H}-\text{R}_{10}$, worin Z ein Wasserstoffatom, ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder ein Acylradikal mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; die Radikale $\text{NHCOR}_{11}, \text{SO}_2\text{R}_{12}, \text{SO}_3\text{R}_{13}$, in denen $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}$ und R_{13} ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind; die Radikale CO_2R_{14} , in denen R_{14} ein Wasserstoffatom oder ein

- 2 -

Alkyllradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt; die Aryllradikale mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; die Gruppen $-\text{CH}_2-\text{CN}$ oder $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}_{15}$, in denen R_{15} ein Alkyllradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Aryllradikal mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls substituiert durch ein Alkyllradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und die Gruppen $-\text{OR}_{16}$, in denen R_{16} ein Aryllradikal mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, gegebenenfalls substituiert durch ein Alkyllradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, durch ein Halogenatom oder durch ein NO_2 -Radikal; wobei die Substituenten von Ar gegebenenfalls Ringe bilden, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, enthalten; sowie ihren Additionssalzen mit Säuren, unter der Bedingung, daß Ar weder ein nicht-substituiertes Phenylradikal, noch ein durch ein Methylradikal in Stellung 2, 3 oder 4, durch ein Nitroradikal in Stellung 2 oder 4, durch ein Chloratom in Stellung 3 oder 4, durch ein Bromatom in Stellung 4 oder durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 4 monosubstituiertes Phenylradikal, noch ein in Stellung 2 durch ein Nitroradikal und in Stellung 4 durch ein CF_3 -Radikal oder durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal oder ein in Stellung 2 und 6 durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal, noch ein durch Nitroradikale in Stellung 2, 4 und 6 oder durch Nitroradikale in Stellung 2 und 4 und durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 6 trisubstituiertes Phenylradikal, darstellt,

Wenn Ar ein aromatisches Radikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um das Phenyl-, Naphthyl- oder Anthrazenyl-Radikal.

Wenn Ar ein heteroaromatisches Radikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um das Pyridyl-, Chinolyl-, Benzothiazolyl- oder Oxazolyl-Radikal.

- 3 -

Wenn Ar durch ein Halogen substituiert ist, versteht man darunter vorzugsweise die Halogene Fluor, Chlor oder Brom.

Wenn R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 oder R_6 ein Alkylradikal bedeuten, handelt es sich vorzugsweise um das Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butyl-Radikal.

Wenn $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ oder R_{14} ein Alkylradikal bedeuten, handelt es sich vorzugsweise um ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl oder tert.-Butyl-Radikal.

Wenn R_7 oder R_8 ein durch ein oder mehrere Halogenatome substituiertes Alkyl-Radikal bedeuten, handelt es sich vorzugsweise um die Radikale $CF_3, CHCl_2, CCl_3, OCF_3, OCHCl_2$ oder $OCCl_3$.

Wenn R_7 oder R_8 ein ungesättigtes Alkylradikal bedeuten, handelt es sich vorzugsweise um das Vinyl-, Allyl- oder Propargyl-Radikal.

Wenn Z ein ungesättigtes Alkylradikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um das Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butyl-Radikal.

Wenn Z ein ungesättigtes Alkylradikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um das Vinyl-, Allyl- oder Propargyl-Radikal.

Wenn Z ein Acyl-Radikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um das Acetyloxy- oder Propionyloxy-Radikal.

Wenn Ar durch ein Aryl-Radikal substituiert ist, handelt es sich vorzugsweise um ein durch ein Phenyl-Radikal substituiertes Aryl-Radikal.

Wenn R_{15} ein Alkylradikal bedeutet, handelt es sich vorzugs-

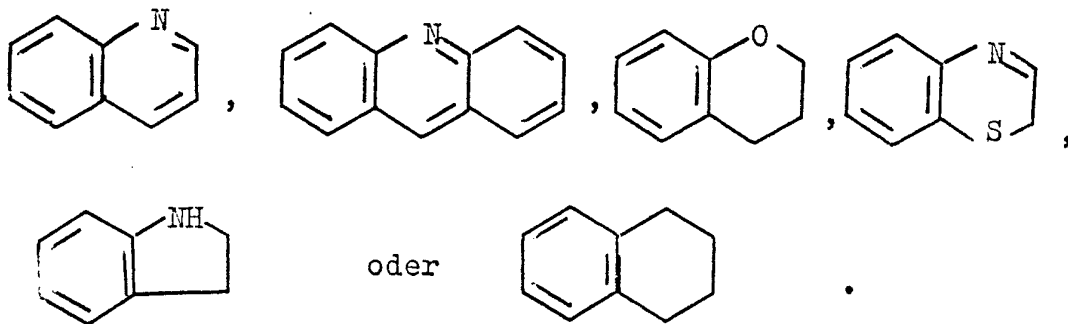
- 4 -

weise um ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butyl-Radikal.

Wenn R_{15} ein Arylradikal bedeutet, handelt es sich vorzugsweise um ein Phenyl- oder para-Tolyl-Radikal.

R_{16} stellt ein Arylradikal dar, nämlich vorzugsweise Phenyl, und wenn R_{16} substituiert ist, bedeutet der Substituent vorzugsweise ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-Radikal, ein Chlor-, Brom- oder Jodatome oder ein Nitro-Radikal.

Wenn Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches Radikal bedeutet, substituiert durch mehrere Substituenten, die untereinander Ringe bilden, handelt es sich vorzugsweise um die Radikale:



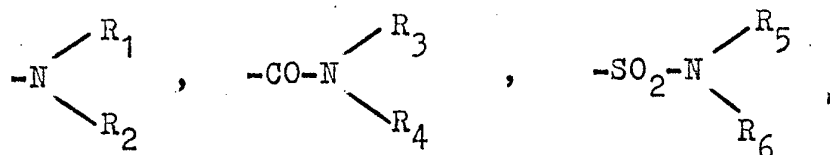
Als Salze der Produkte der Formel I kann man die Additionssalze mit starken Säuren nennen, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Trifluoressigsäure.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von solchen Verbindungen der Formel I, die der allgemeinen Formel I_A entsprechen:



in der Ar' ein aromatisches oder heteroaromatisches, Mono- oder polycyclisches Radikal darstellt, gegebenenfalls sub-

stituiert durch ein oder mehrere Radikale, die aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe ausgewählt wurden: das Hydroxylradikal, die Halogenatome, die Gruppen NO_2 und CN , die Radikale



in denen $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ und R_6 , gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten; die Radikale R_7 und R_8 , wobei R_7 und R_8 lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylradikale mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen darstellen, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome oder durch ein Cyanoradikal; die Radikale -CO-R_9 ; die Radikale -CH-R_{10} , worin Z ein Wasserstoffatom,

OZ

ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder ein Acylradikal mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; die Radikale $\text{NHCOR}_{11}, \text{SO}_2\text{R}_{12}, \text{SO}_3\text{R}_{13}$, in denen $\text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}, \text{R}_{12}$ und R_{13} ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, die Radikale CO_2R_{14} , in denen R_{14} ein Wasserstoffatom oder ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt und die Arylradikale, wobei die Substituenten von Ar' gegebenenfalls Ringe bilden, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, enthalten; unter der Bedingung, daß Ar' weder ein nicht-substituiertes Phenylradikal, noch ein durch ein Methylradikal in Stellung 2, 3 oder 4, durch ein Nitroradikal in Stellung 2 oder 4, durch ein Chloratom in Stellung 3 oder 4, durch ein Bromatom in Stellung 4 oder durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 4 monosubstituiertes Phenylradikal, noch ein in Stellung 2 durch ein Nitroradikal und in Stellung 4 durch ein

CF_3 -Radikal oder durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal oder ein in Stellung 2 und 6 durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal, noch ein durch Nitroradikale in Stellung 2, 4 und 6 oder durch Nitroradikale in Stellung 2 und 4 und durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 6 trisubstituiertes Phenylradikal, darstellt.

Die Erfindung betrifft ganz besonders ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in denen Ar ein Phenylradikal darstellt, substituiert durch ein oder mehrere der vorstehend bezeichneten Radikale, sowie ihre Additionssalze mit Säuren.

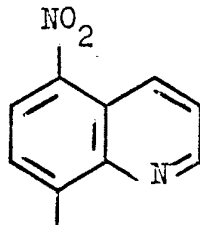
Unter diesen letzten Verbindungen kann man die Verbindungen der Formel I nennen, in denen mindestens einer der Substituenten des Phenyl Radikals ein Nitroradikal ist, und die Verbindungen der Formel I, in denen mindestens einer der Substituenten des Phenyl-Radikals ein Chlor-Atom in para-Stellung bedeutet.

Als bevorzugte, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Verbindungen kann man beispielsweise diejenigen nennen, in denen Ar ein Phenylradikal bedeutet, das in Stellung 2 durch ein Nitro-Radikal und in Stellung 4 durch ein Chloratom substituiert ist, sowie diejenigen, in denen Ar ein Phenylradikal darstellt, das in Stellung 4 durch ein Nitroradikal und in Stellung 3 durch ein Alkoxy-Radikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere durch ein Methoxy- oder Ethoxy-Radikal, substituiert ist. Man kann ebenfalls die Verbindungen der Formel I nennen, in denen Ar ein Phenylradikal bedeutet, das in Stellung 4 durch ein Nitro-Radikal und in Stellung 2 durch ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere durch ein Methyl- oder Ethylradikal substituiert ist.

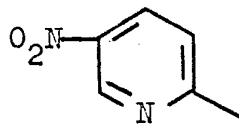
Als bevorzugte, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene

- 7 -

Verbindungen kann man außerdem die Verbindungen der Formel I nennen, in denen Ar das Radikal



darstellt, gegebenenfalls substituiert durch einen oder mehrere der vorstehend erwähnten Substituenten, sowie diejenigen, in denen Ar das Radikal



bedeutet.

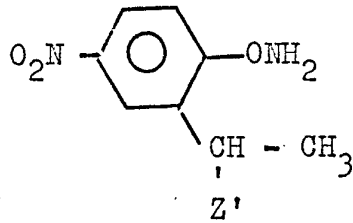
Die Erfindung betrifft ganz speziell ein Verfahren zur Herstellung der in den Beispielen beschriebenen Produkte und insbesondere von O-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-hydroxylamin, O-(4-Nitro-3-methoxyphenyl)-hydroxylamin, oder auch:

- O-(5-Nitro-8-chinolyl)-hydroxylamin,
- O-(2-Chlor-4-nitro-phenyl)-hydroxylamin,
- O-(2-Nitro-4-chlor-phenyl)-hydroxylamin,
- O-(2,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(4-Nitro-2-trifluormethyl-phenyl)-hydroxylamin,
- O- $\sqrt{2}$ -(1RS-Hydroxy-ethyl)-4-nitro-phenyl $\sqrt{7}$ -hydroxylamin,
- O-(2,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(4-Cyano-phenyl)-hydroxylamin,
- O- $\sqrt{3}$ -(Propyn-2-yloxy)-4-nitro-phenyl $\sqrt{7}$ -hydroxylamin,
- O-(3,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,

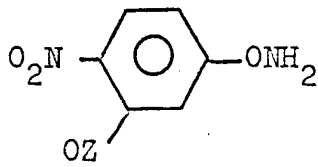
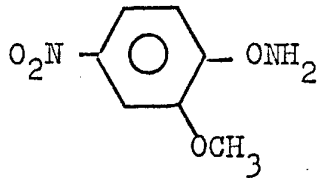
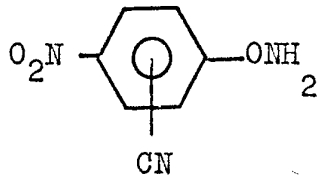
sowie ihre Additionssalze mit Säuren.

Die Erfindung betrifft gleichfalls insbesondere ein Ver-

fahren zur Herstellung der Verbindungen, deren chemische Strukturen nachfolgend angegeben werden:

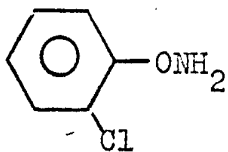
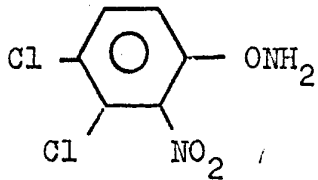
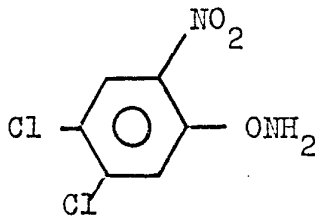


} mit Z' als Acyloxyradikal mit bis
zu 8 Kohlenstoffatomen oder als Fluor-,
Chlor- oder Bromatom.

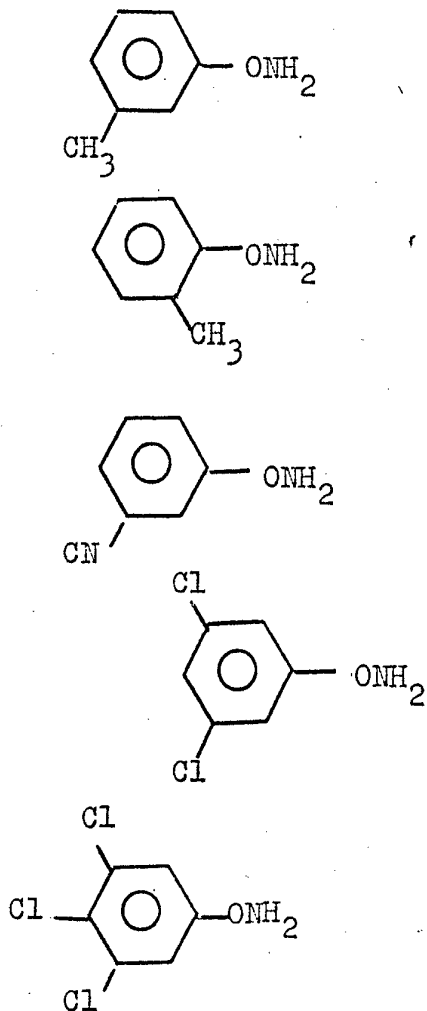


mit Z als:

- $\text{C} - \text{C} = \text{C}$ $\begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$
- CH_2 -
- CH_2 - CN



- 9 -



Die Verbindungen der Formel I können in der Landwirtschaft als Pflanzenwachstumsfaktoren verwendet werden, um den physiologischen Zustand der kultivierten Pflanzen zu verbessern und eine Erhöhung des Ernteertrages zu erhalten. Man kann beispielsweise eine Erhöhung des Erntegewichtes von Wurzeln, Schoten, Früchten und Blättern erreichen. Man kann die Verbindungen der Formel I bei Soja, Weizen, Gerste, Hafer, Baumwolle, Bohnen, Tomaten, Zwiebeln, Kartoffeln, Salaten, den Rosengewächsen, den Korbblütengewächsen usw. anwenden, und speziell bei den "C₃" genannten Pflanzen (das sind die Pflanzen, bei denen das erste im Verlauf der Photosynthese gebildete Produkt ein Molekül mit 3 Kohlenstoffatomen ist).

Die Verbindungen der Formel I besitzen die Wirkung, die durch Sauerstoff verursachte Inhibierung der Photosynthese zu verringern.

Die Verbindungen der Formel I können zur Herstellung von als Pflanzenwachstumsfaktoren verwendeten Zusammensetzungen herangezogen werden, die sie als Wirkstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in Form von Pulvern, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen, Wirkstofflösungen, beispielsweise in Mischung mit einem Trägerstoff und/oder einem anionischen, kationischen oder nicht-ionischen tensio-aktiven Mittel vorliegen, das unter anderem eine gleichmäßige Dispersion der Substanzen in der Zusammensetzung gewährleistet. Der verwendete Trägerstoff kann eine Flüssigkeit sein, wie Wasser, Alkohol, die Kohlenwasserstoffe oder andere organische Lösungsmittel, ein Mineralöl, ein tierisches oder pflanzliches Öl, oder ein Pulver, wie Talkum, Tonerde, Silikate oder Kieselgur.

Die in Form von Pulvern für die Verstäubung von benetzbaren Pulvern oder Granulaten vorliegenden festen Zusammensetzungen können durch Mischen des Wirkstoffs mit einem inerten Feststoff oder durch Imprägnieren des festen Trägers mit einer Lösung des Wirkstoffs in einem Lösungsmittel, das anschließend verdampft wird, hergestellt werden.

Außer einem Füll- oder Trägerstoff und/oder einem tensio-aktiven Mittel können die Zusammensetzungen als Wirkstoff eine oder mehrere andere Substanzen enthalten, die das Wachstum von Pflanzen beeinflussende Eigenschaften besitzen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind selbstverständlich in Dosierungen anzuwenden, die für die Gewährleistung der Wirkung als Pflanzenwachstumsfaktor ausreichen. Die

Wirkstoff-Dosierungen in den Zusammensetzungen schwanken insbesondere in Abhängigkeit von den zu behandelnden Pflanzen, der Sonnen-Einwirkung, den atmosphärischen Bedingungen und dem Wachstums-Zustand der Vegetation.

Die erfindungsgemäß als Wachstumsfaktor verwendeten Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen 10 bis 80 % (Gewicht) und vorzugsweise 10 bis 50 % (Gewicht) an Produkten der Formel I.

Bei der Verwendung der Produkte der Formel I als Pflanzenwachstumsfaktoren schwanken die angewendeten Wirkstoffmengen zwischen 20 g/ha und 500 g/ha, und vorzugsweise zwischen 40 g/ha und 120 g/ha.

Unter den erfindungsgemäß erhaltenen Zusammensetzungen kann man insbesondere diejenigen nennen, die als Wirkstoff mindestens eine der folgenden Verbindungen enthalten:

- O-(2-Methyl-4-nitrophenyl)-hydroxylamin,
 - O-(4-Nitro-3-methoxyphenyl)-hydroxylamin,
- oder auch eine der folgenden Verbindungen:

- O-(5-Nitro-8-chinolyl)-hydroxylamin,
- O-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-hydroxylamin,
- O-(2-Nitro-4-chlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(2,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(4-Nitro-2-trifluormethyl-phenyl)-hydroxylamin,
- O- \int 2-(1RS-hydroxyethyl)-4-nitrophenyl \int -hydroxylamin,
- O-(3,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(2,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin,
- O-(4-Cyano-phenyl)-hydroxylamin,
- O- \int 3-(Propyn-2-yloxy)-4-nitrophenyl \int -hydroxylamin

sowie ihre Additionssalze mit Säuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,

- 12 -

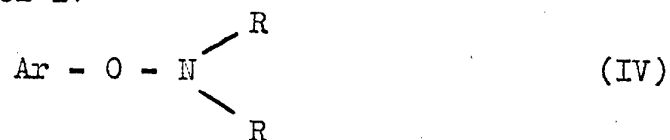
daß man eine Verbindung der Formel II



in der Ar die vorstehenden Bezeichnungen behält und Hal ein Halogenatom darstellt, mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, in der R ein Wasserstoffatom darstellt oder die beiden Radikale R einen Phthalimido-Rest bilden, um eine Verbindung der Formel IV



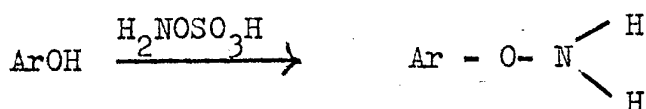
zu erhalten, in der Ar und R die vorgenannte Bedeutung besitzen, die einer Verbindung der Formel I in dem Fall entspricht, wo R Wasserstoff darstellt, und man die Verbindung der Formel IV, wenn R von Wasserstoff verschieden ist, mit Hydrazin umsetzt, um eine Verbindung der Formel I zu erhalten, wonach man gewünschtenfalls diese erhaltene Verbindung der Formel I mit einer Säure umsetzt, um die Salze zu bilden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man

- in dem Fall, wo in der Formel III R ein Wasserstoffatom darstellt, ein Produkt der Formel II verwendet, in der Hal ein Fluoratom oder ein Bromatom bedeutet;
- gegebenenfalls ein Hydroxylaminsalz, beispielsweise das Hydrochlorid, mit der Verbindung Ar-Hal umsetzt, in Lösung in einem Alkohol oder einem hydroalkoholischen Medium und in Anwesenheit einer starken Base wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder einem Alkoholat;
- gegebenenfalls die Verbindung der Formel III, in der die Radikale R einen Phthalimido-Rest bilden, mit einer starken

Base wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid und anschließend mit der Verbindung der Formel II umgesetzt, oder auch direkt mit der Verbindung der Formel II zur Reaktion bringt, in einem inerten Lösungsmittel wie beispielsweise Acetonitril, in Anwesenheit einer tertiären Base wie Triethylamin oder Pyridin. Die Bildung der Salze erfolgt nach klassischen Verfahren durch Einwirkung der Säuren auf die Verbindungen der Formel I in einem gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, beispielsweise in Alkoholen oder Ethern oder den Mischungen dieser Lösungsmittel.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Variante des Verfahrens zur Herstellung der Produkte der Formel I, das auf die folgende Weise schematisiert werden kann



und das deshalb dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel V



in der Ar seine vorstehende Bedeutung behält, mit einer Verbindung der Formel VI



umsetzt, um die entsprechende Verbindung der Formel I zu erhalten, die man gewünschtenfalls mit einer Säure zur Reaktion bringt, um das Salz zu bilden.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1

O-(2-Methyl-4-nitro-phenyl)-hydroxylamin

- 14 -

Man trägt 8,35 g Hydroxylamin-Hydrochlorid, 84 cm³ Wasser und 15,5 g 2-Fluor-5-nitro-toluol in 84 cm³ Ethylalkohol ein. Dann gibt man weiterhin innerhalb von 15 Minuten bei einer Temperatur von 0 °C 22 cm³ Natriumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 400 g/Liter hinzu. Man läßt die Temperatur auf 20 °C ansteigen und rührt 17 Stunden lang. Dann gießt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit Wasser, trocknet die organische Phase und führt sie zur Trockne. Man isoliert 1,1 g des gesuchten Produkts nach Chromatographie über Kieselerde unter Eluieren mit Methylenchlorid, Fp = 118 °C.

Herstellung 1

Das als Ausgangsprodukt von Beispiel 1 verwendete 2-Fluor-5-nitro-toluol wird auf die folgende Art und Weise hergestellt: Man kühlt 30 g 2-Fluor-toluol auf eine Temperatur von -15 °C und gibt innerhalb von 2 Stunden ungefähr 33 cm³ Salpetersäure hinzu. Dann rührt man noch 1 Stunde lang bei -15 °C und läßt die Temperatur anschließend auf 20 °C ansteigen. Man gießt die Reaktionslösung auf Eis, extrahiert mit Ether, wäscht mit Wasser, trocknet die organische Phase und führt sie zur Trockne. Nach Rektifikation erhält man 34,4 g des gesuchten Produkts (Kp= 100 °C - 101 °C, unter einem Druck von 10 bis 11 mm Hg).

Beispiel 2

O-(4-Nitro-3-methoxy-phenyl)-hydroxylamin

Man kühlt 10 g 2-Nitro-5-fluor-anisol, 38 cm³ Ethanol, 38 cm³ Wasser und 4,88 g Hydroxylamin-Hydrochlorid auf eine Temperatur von 0 °C. Dann trägt man unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur innerhalb von 15 Minuten 13 cm³ einer 10 N-Natriumhydroxid-Lösung ein. Wenn die Zugabe der

Natriumhydroxid-Lösung beendet ist, läßt man die Temperatur wieder auf 20 °C bis 25 °C ansteigen. Man rührt die Lösung 6 Stunden lang bei Umgebungstemperatur, zentrifugiert den gebildeten Niederschlag und trocknet ihn. Man rekristallisiert das erhaltene Produkt in Methanol, zentrifugiert, trocknet und isoliert 5,85 g des gesuchten Produkts, Fp = 106 °C bis 107 °C.

Herstellung 2

Das als Ausgangspunkt verwendete 2-Nitro-5-fluoranisol wird auf die folgende Art und Weise hergestellt: Man löst 12,6 g 3-Fluor-anisol in 100 cm³ Essigsäureanhydrid. Dann kühlt man unter Rühren auf -5 °C bis 0 °C und gibt tropfenweise eine Mischung von 32 cm³ Salpetersäure und 95 cm³ Essigsäureanhydrid hinzu. Dann hält man die Reaktionsmischung noch 1 Stunde lang unter Rühren bei 0 °C bis 5 °C. Man hydrolysiert die Reaktionsmischung, indem man sie auf Eis gießt. Dann zentrifugiert man, filtriert und trocknet den erhaltenen Niederschlag. Man erhält auf diese Weise 6,77 g des gesuchten Produkts (Fp < 50 °C).

Beispiel 3

O-(2-Chlor-4-nitro-phenyl)-hydroxylamin

Man trägt innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von 8,5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 85 cm³ Wasser bei einer Temperatur von 5 °C in eine Lösung von 17,5 g 3-Chlor-4-fluor-nitrobenzol in 170 cm³ Ethanol ein. Dann gibt man 22 cm³ einer 10N-Natriumhydroxid-Lösung hinzu und rührt die Mischung 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C. Man fügt 100 cm³ Wasser hinzu und zentrifugiert die erhaltene Suspension. Dann wäscht man mit Wasser und trocknet unter vermindertem Druck. Man erhält 9 g Produkt, das man durch Kristallisation in Methanol reinigt. Man erhält auf diese Weise

7,6 g des gesuchten Produkts, Fp = 125 °C bis 126 °C.

Herstellung 3

Das als Ausgangsprodukt verwendete 3-Chlor-4-fluornitrobenzol wird wie folgt hergestellt:

Man mischt 120 cm³ Dimethylsulfoxid, 80 cm³ Benzol und 35 g Kaliumfluorid und gibt gleichzeitig 50 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol hinzu.

Dann rührt man die Mischung 2 Stunden lang unter Erhitzen auf eine Temperatur von 180 °C bis 185 °C. Anschließend führt man eine Wasserdampfdestillation durch und extrahiert das Destillat mit Isopropylether. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet sie und destilliert sie unter einem Druck von 3 bis 4 mm Hg bei einer Temperatur von 40 °C. Den erhaltenen Rückstand rektifiziert man unter einem Druck von 15 mm Hg.

Man erhält 29 g des gesuchten Produkts, Fp = 41 °C bis 43 °C.

Beispiel 4

O-(2-Nitro-4-chlorphenyl)-hydroxylamin

Man rührt eine Lösung von 8,7 g 2-Fluor-5-chlornitrobenzol in 85 cm³ Ethanol bei einer Temperatur von 5 °C und gibt anschließend 4,4 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 45 cm³ Wasser zu. Dann setzt man 11 cm³ einer 10N-Natriumhydroxid-Lösung zu und rührt anschließend 6 Stunden lang bei 20 °C. Man gibt 45 cm³ Wasser zu, zentrifugiert den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser. Dann extrahiert man den Niederschlag mit Methylenchlorid, vereinigt die organischen Phasen, wäscht mit Wasser, trocknet und destilliert unter vermindertem Druck (3 bis 4 mm Hg) bei einer Temperatur von 40 °C. Man erhält 2,1 g des gesuchten Produkts, Fp = 125 °C bis 126 °C.

Herstellung 4

Das als Ausgangsprodukt in diesem Beispiel verwendete

2-Fluor-5-chlor-nitrobenzol wird wie folgt hergestellt:

Man erhitzt eine Mischung von 130 cm³ Dimethylsulfoxid, 80 cm³ Benzol, 35 g Kaliumfluorid und 50 g 2,5-Dichlor-nitrobenzol unter Rühren auf eine Temperatur von 140 °C. Dann hält man die Mischung 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 180 °C bis 185 °C. Man kühlt ab und führt eine Wasserdampfdestillation durch, wonach das Destillat mit Isopropylether extrahiert wird. Man vereinigt die Extrakte, trocknet sie und destilliert sie unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 40 °C. Nach Rektifikation unter einem Druck von 14 mm Hg erhält man 10,1 g des gesuchten Produkts ($n_D^{20} = 1,5558$).

Beispiel 5

O-(5-Nitro-8-chinolyl)-hydroxylamin

Man erhitzt 9,6 g 8-Fluor-5-nitro-chinolin, 300 cm³ Methanol und 4,4 g Hydroxylamin-Hydrochlorid unter Rühren auf eine Temperatur von 40 °C. Dann kühlt man die erhaltene Lösung auf eine Temperatur von 5 °C ab und gibt innerhalb von 30 Minuten bei 5 °C bis 10 °C 11 cm³ einer 10N-Natriumhydroxid-Lösung hinzu. Anschließend rührt man 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C. Man zentrifugiert, extrahiert den Niederschlag mit Methylenchlorid, trocknet und destilliert unter vermindertem Druck. Dann gibt man 15 cm³ Methylenchlorid hinzu und erhält 1,6 g des gesuchten Produkts, Fp = 228 °C bis 230 °C.

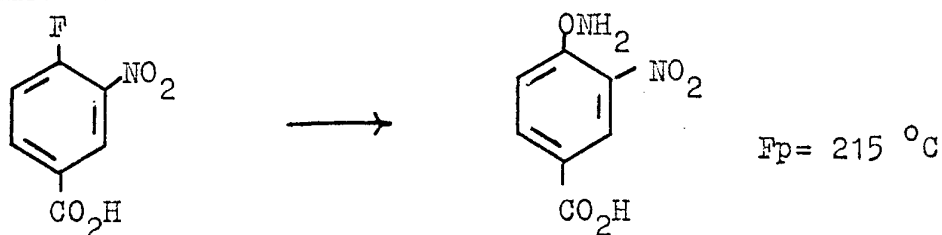
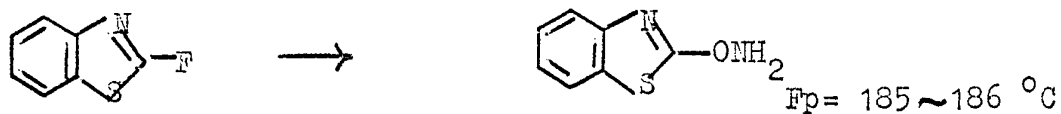
Herstellung 5

Das als Ausgangsprodukt verwendete 8-Fluor-5-nitro-chinolin wird auf die folgende Art und Weise hergestellt:

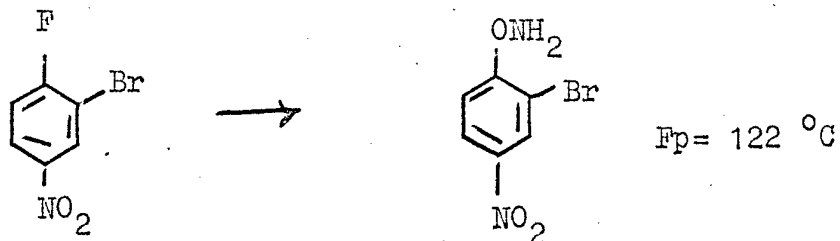
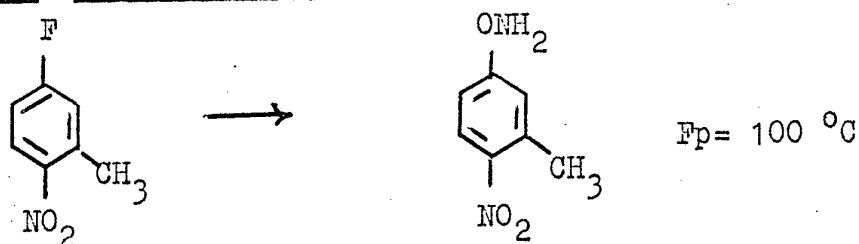
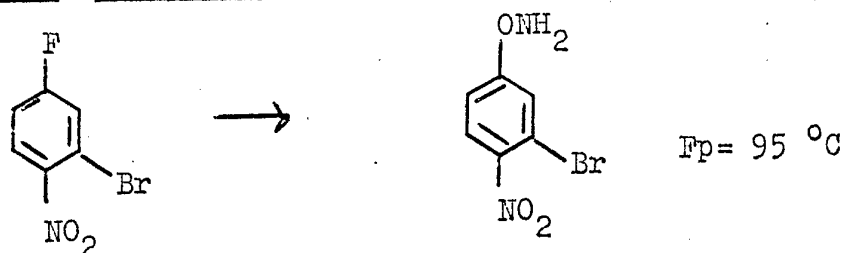
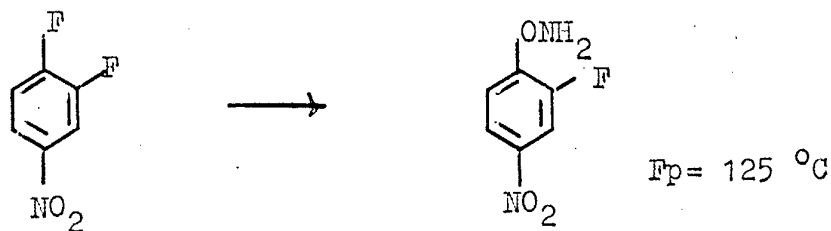
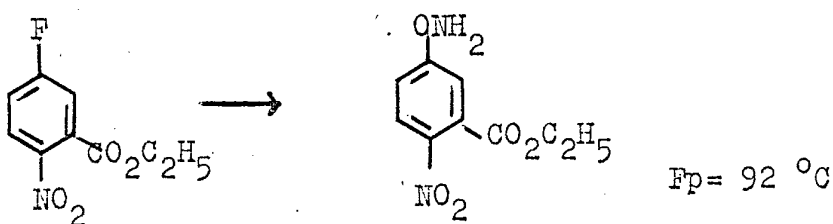
Man kühlt 30 cm³ konzentrierte Schwefelsäure auf eine Tem-

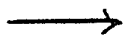
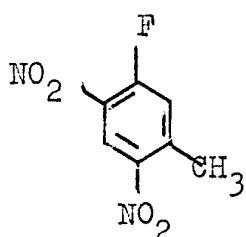
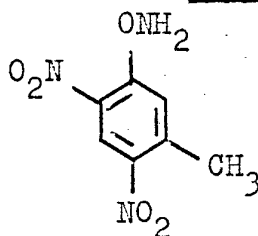
peratur von -5°C und gibt dann unter Rühren 15 cm^3 Salpetersäure hinzu. Dann trägt man innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen -5°C und 0°C unter Rühren 16 g 8-Fluor-chinolin ein. Man rührt die Reaktionsmischung noch 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 0°C und läßt sie anschließend auf Umgebungstemperatur erwärmen. Dann rührt man noch 2 Stunden lang bei dieser Temperatur und gießt die Mischung anschließend in eine Eis-Wasser-Mischung. Man zentrifugiert den erhaltenen Niederschlag, bringt ihn in Wasser in Suspension und stellt mit einer 10%igen Natriumcarbonat-Lösung alkalisch ein. Dann extrahiert man mit Methylenchlorid, trocknet und destilliert bis zur Trockne. Man erhält 12 g des gesuchten Produkts (Fp = 132°C bis 133°C).

Indem man wie vorstehend arbeitete, wurden ausgehend von den Produkten der Formel II die Endprodukte der Formel I erhalten:

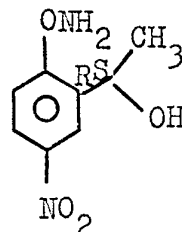
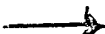
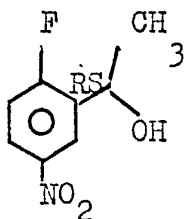
Produkte IIProdukte IBeispiel 6: O-(2-Nitro-4-carboxyphenyl)-hydroxylaminBeispiel 7: O-Benzothiazolyl-hydroxylaminBeispiel 8: O-(4-Nitro-2-bromphenyl)-hydroxylamin

- 19 -

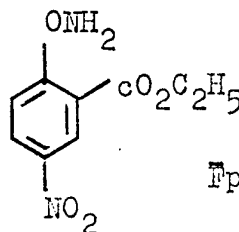
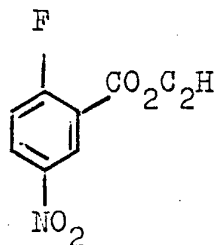
Beispiel 9: O-(4-Nitro-3-methylphenyl)-hydroxylaminBeispiel 10: O-(4-Nitro-3-bromphenyl)-hydroxylaminBeispiel 11: O-(4-Nitro-2-fluorphenyl)hydroxylaminBeispiel 12: O-(4-Nitro-3-ethoxycarbonylphenyl)-hydroxylaminBeispiel 13: O-(2,4-Dinitro-5-methylphenyl)-hydroxylamin

Produkte IIProdukte I

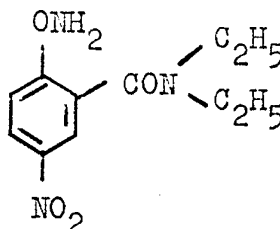
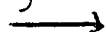
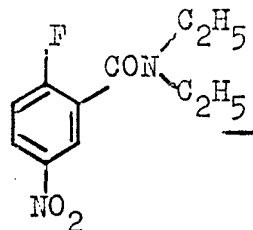
Fp = 105°C

Beispiel 14: O-(4-Nitro-2-(1-RS-hydroxyethyl)-phenyl)-hydroxylamin

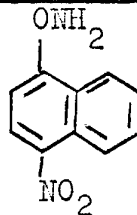
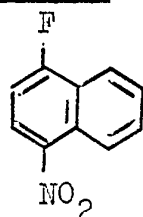
Fp = 120 °C

Beispiel 15: O-(4-Nitro-2-ethoxycarbonylphenyl)-hydroxylamin

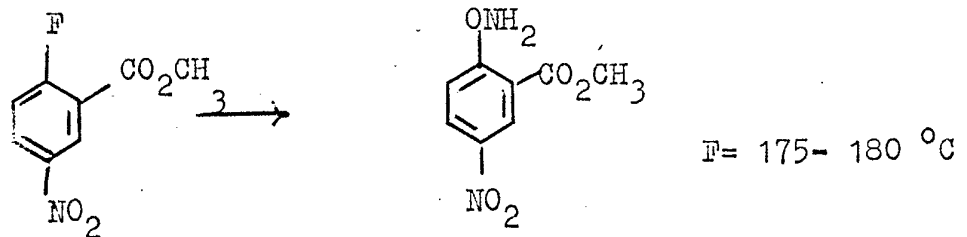
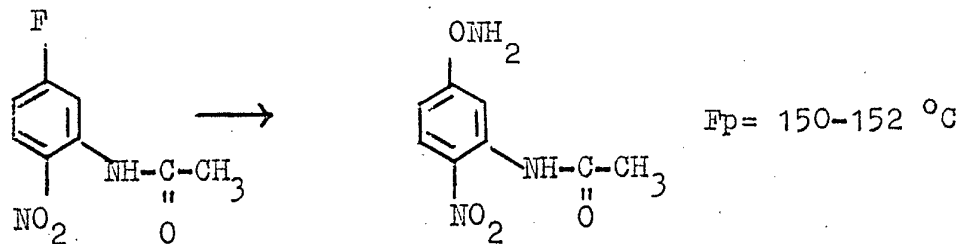
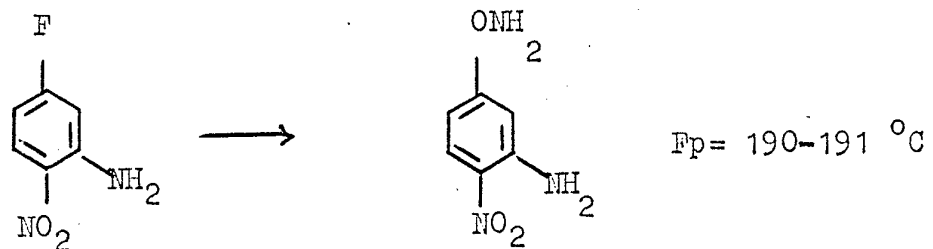
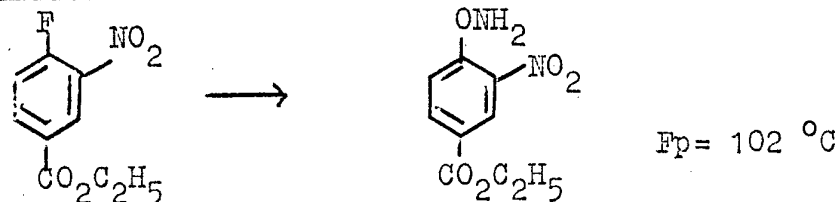
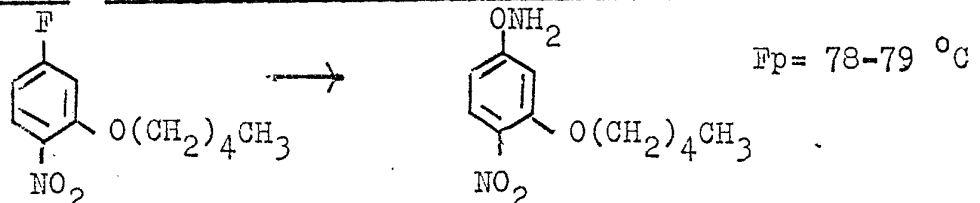
Fp = 116-117 °C

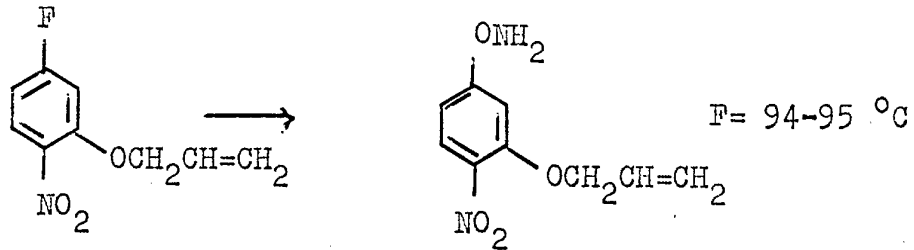
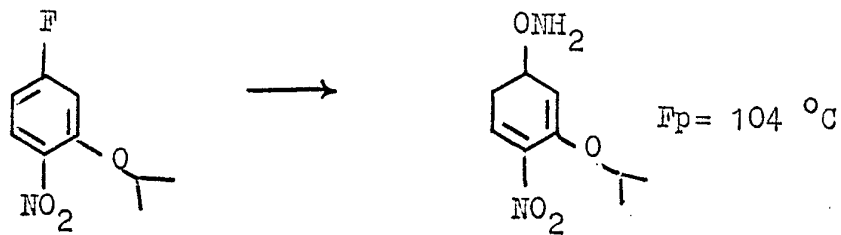
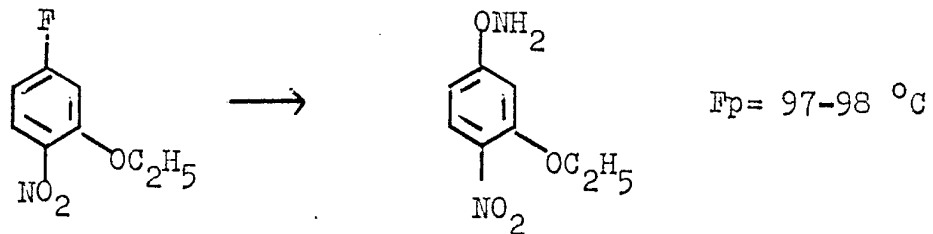
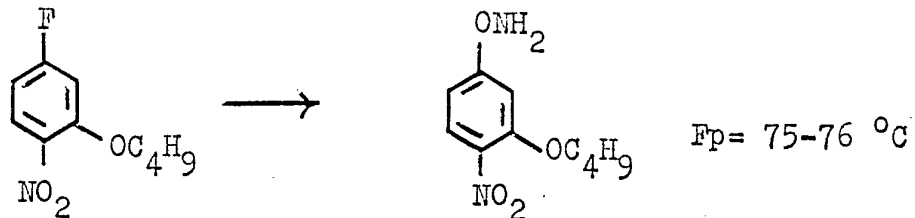
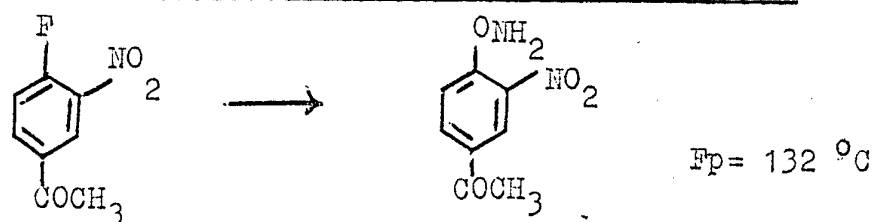
Beispiel 16: O-(4-Nitro-2-diethylcarbamoyl-phenyl)-hydroxylamin

Fp = 139 ~ 140°C

Beispiel 17: O-(4-Nitro-naphth-1-yl)-hydroxylamin

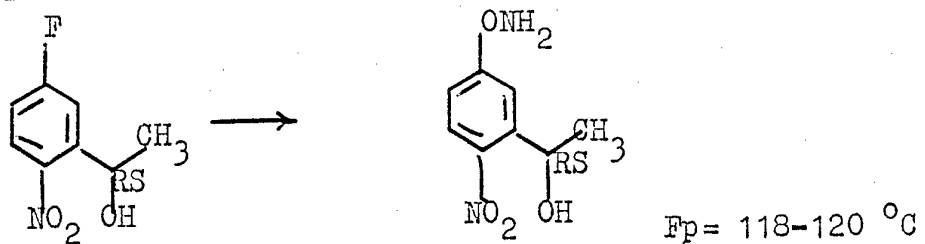
Fp = 108-110 °C

Produkt IIProdukt IBeispiel 18: O-(4-Nitro-2-methoxycarbonylphenyl)-hydroxylaminBeispiel 19: O-(4-Nitro-2-acetylamino-phenyl)-hydroxylaminBeispiel 20: O-(4-Nitro-3-aminophenyl)-hydroxylaminBeispiel 21: O-(4-Ethoxycarbonyl-2-nitrophenyl)-hydroxylaminBeispiel 22: O-(4-Nitro-3-n-pentyloxyphenyl)-hydroxylamin

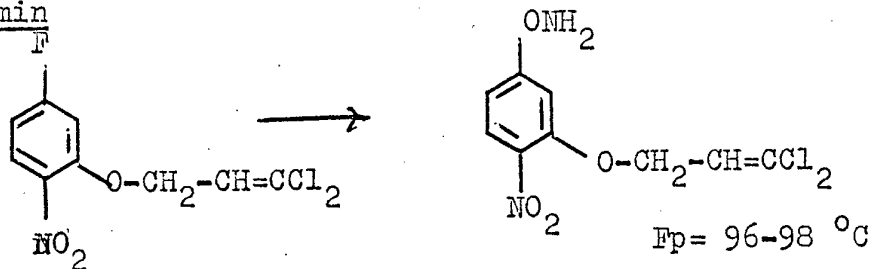
Produkt IIProdukt IBeispiel 23: O-(4-Nitro-3-allyloxyphenyl)-hydroxylaminBeispiel 24: O-(4-Nitro-3-isopropoxyphenyl)-hydroxylaminBeispiel 25: O-(4-Nitro-3-ethoxyphenyl)-hydroxylaminBeispiel 26: O-(4-Nitro-3-n-butyloxyphenyl)-hydroxylaminBeispiel 27: O-(4-Acetyl-2-nitrophenyl)-hydroxylamin

Produkt IIProdukt I

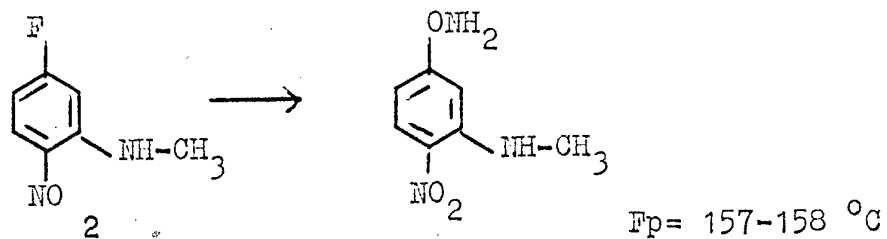
Beispiel 28: O-/4-Nitro-3-(1-RS-hydroxyethyl)-phenyl7-hydroxylamin



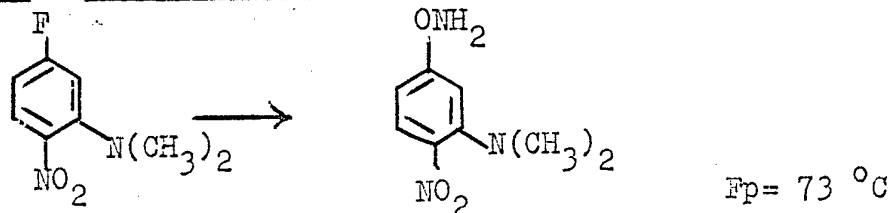
Beispiel 29: O-/4-Nitro-3-(3,3-dichlorallyloxy)-phenyl7-hydroxylamin



Beispiel 30: O-(4-Nitro-3-methylaminophenyl)-hydroxylamin

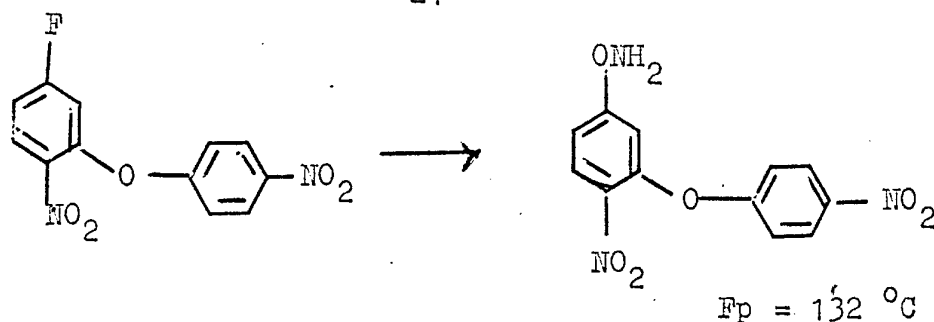


Beispiel 31: O-(4-Nitro-3-dimethylaminophenyl)-hydroxylamin



Beispiel 32: O-/4-Nitro-3-(4-nitrophenyloxy)-phenyl7hydroxylamin

- 24 -



Die Herstellungen für die Ausgangsprodukte der Beispiele 6 bis 32 sind nachstehend aufgeführt.

Herstellung 6

3-Nitro-4-fluor-benzoesäure

Man kühlt 300 cm³ konzentrierte Schwefelsäure auf eine Temperatur von 0 °C und gibt 150 cm³ Salpetersäure (d = 1,42) hinzu. Man hält die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur und fügt innerhalb von 30 Minuten 50 g p-Fluor-benzoesäure hinzu. Dann rührt man noch 1 Stunde lang bei 0 °C, läßt die Temperatur auf 20 °C ansteigen und rührt weitere 16 Stunden lang bei dieser Temperatur. Man gießt die Reaktionslösung auf Eis, zentrifugiert, wäscht und trocknet den erhaltenen Niederschlag. Man erhält 47,6 g des gesuchten Produkts (Fp = 123 °C bis 124 °C).

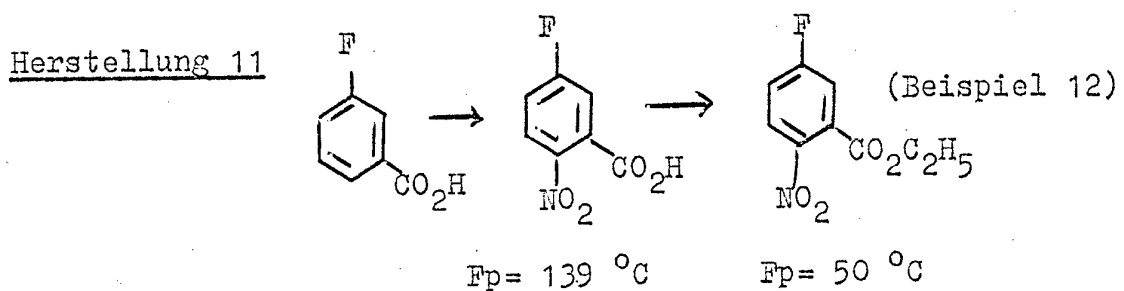
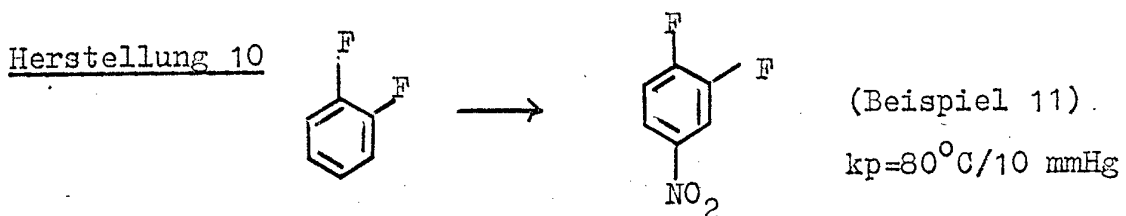
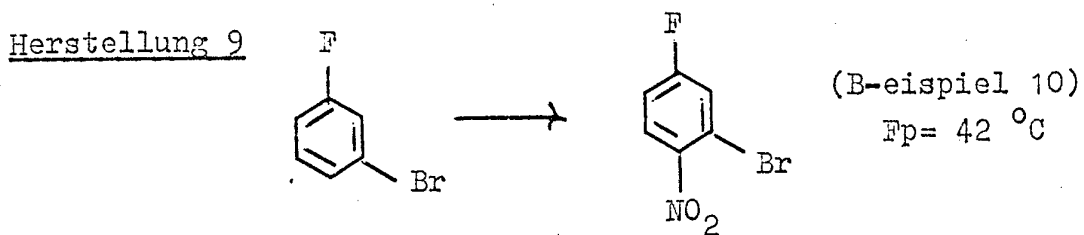
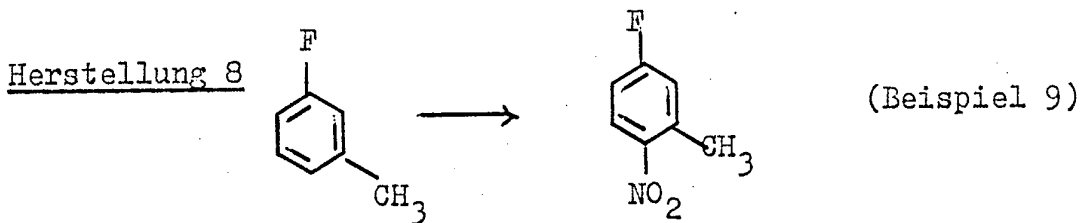
Herstellung 7

3-Brom-4-fluor-nitrobenzol

Man mischt 28,2 g p-Fluornitrobenzol und 10,4 cm³ Brom miteinander, kühlt die Mischung auf eine Temperatur von 0 °C und fügt langsam 20 cm³ Wasser und 180 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Anschließend setzt man 34 g Silbersulfat zu, läßt die Temperatur auf 20 °C bis 25 °C ansteigen und rührt 16 Stunden lang. Dann läßt man die Reaktionsmischung

in Wasser einfließen, zentrifugiert den unlöslichen Anteil und wäscht ihn mit Wasser und mit Methylenchlorid. Man dekantiert, extrahiert das Filtrat, wäscht es mit Wasser und trocknet es über Magnesiumsulfat, dann filtriert man das Sulfat und führt das Filtrat zur Trockne. Dann löst man das Produkt in Isopropylether und es rekrystallisiert. Man zentrifugiert und wäscht das gesuchte Produkt. Man erhält auf diese Weise 8,2 g des gesuchten Produkts, Fp = 59 °C.

Die Ausgangsprodukte der Beispiele 9 bis 12 wurden gemäß den folgenden Reaktionsschemata hergestellt, unter Anwendung des schon beschriebenen Nitrierungsverfahrens.



Herstellung 123-Fluor-4,6-dinitro-toluol

Man kühlt eine Lösung von 30 g meta-Fluortoluol und 60 cm³ Schwefelsäure 36 °B auf eine Temperatur von -15 °C. Dann fügt man innerhalb von 2 Stunden 30 cm³ Salpetersäure d = 1,49 hinzu, ohne daß die Temperatur 0 °C übersteigt. Man rührt noch 1 Stunde lang bei 0 °C, gießt die Mischung dann auf Eis und extrahiert mit Methylenchlorid. Man wäscht mit Wasser, trocknet und führt bis zur Trockne. Anschließend teigt man den erhaltenen Rückstand mit Isopropylether an, zentrifugiert und trocknet. Man erhält 21,8 g Produkt, Fp = 76 °C.

Herstellung 131-(2-Fluor-5-nitrophenyl)-ethanolStufe A: 2-Fluor-5-nitro-acetophenon

Man trägt bei einer Temperatur von 0 °C bis 10 °C 23,7 g ortho-Fluoracetophenon in 113 cm³ Salpetersäure (d = 1,52) ein. Man beläßt die Mischung 30 Minuten lang bei -10 °C bis 0 °C in Kontakt und hydrolysiert sie anschließend in einer Eis-Wasser-Mischung. Man zentrifugiert den gebildeten Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 26,98 g des gesuchten Produkts (Fp= 56 bis 58 °C).

Stufe B: 1-(2-Fluor-5-nitrophenyl)-ethanol

Man trägt 1,04 g Natriumhydrid bei einer Temperatur von 0 °C bis +5 °C in eine Lösung von 10 g 2-Fluor-5-nitroacetophenon in 100 cm³ Methanol ein. Man hält die Mischung 1 Stunde lang bei 0 °C bis +5 °C in Kontakt, gießt sie auf Eis, extrahiert mit Dichlormethan, trocknet, filtriert und

führt sie unter vermindertem Druck bis zur Trockne. Man erhält auf diese Weise 9,47 g des gesuchten Produkts, das bei einer Temperatur von unterhalb 50 °C schmilzt.

Herstellung 14

2-Fluor-5-nitro-ethylbenzoat

Stufe A: 2-Fluor-ethylbenzoat

Man trägt 35 g 2-Fluor-benzoylchlorid in 400 cm³ Ethanol ein. Dann rührt man die erhaltene Lösung 3 Stunden lang und läßt sie über Nacht stehen. Man destilliert bei 50 °C unter einem Druck von 3 bis 4 cmHg, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf und wäscht ihn mit einer 5%igen wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung sowie mit Wasser. Man trocknet und destilliert das erhaltene Produkt. Anschließend rektifiziert man unter einem Druck von 14 mmHg. Man erhält 34 g des gesuchten Produkts ($Kp_{14mm} = 90 \text{ °C bis } 91 \text{ °C}$).

Stufe B: 2-Fluor-5-nitro-ethylbenzoat

Man trägt unter Kühlung 31,8 g 2-Fluor-ethylbenzoat in 60 cm³ konzentrierte Schwefelsäure ein. Man rührt, kühlt auf 0 °C und gibt innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C 15,9 g Salpetersäure ($d = 1,5$) hinzu. Dann rührt man 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 5 °C bis 10 °C. Anschließend gießt man auf eine Eis-Wasser-Mischung und extrahiert mit Methylenchlorid. Man vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie mit einer 5%igen wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung und mit Wasser. Man trocknet und destilliert und erhält ein Produkt, das man in Hexan verreibt, zentrifugiert und unter vermindertem Druck trocknet. Man erhält 37,7 g des gesuchten Produkts, $Fp = 53 \text{ °C bis } 54 \text{ °C}$.

Herstellung 15

N,N-Diethyl-2-fluor-5-nitro-benzamid

Stufe A: 2-Fluor-5-nitro-benzoylchlorid

Man erhitzt eine Lösung von 42 g 2-Fluor-5-nitro-benzoesäure, hergestellt nach dem in Chim. et Ind. 1970, 892 beschriebenen Verfahren ($T_p = 139^\circ$ bis 140°C), und 120 cm^3 Thionylchlorid 2 Stunden lang unter Rückfluß, Dann destilliert man bei einer Temperatur von 40°C unter vermindertem Druck (3-4 cmHg), nimmt in Benzol auf und destilliert von neuem.

Man erhält 44 g 2-Fluor-5-nitro-benzoylchlorid, $T_p = 59^\circ\text{C}$ bis 60°C .

Stufe B: N,N-Diethyl-2-fluor-5-nitro-benzamid.

Man rührt 32 g Diethylamin und 350 cm^3 wasserfreies Benzol bei einer Temperatur von 5°C . Dann gibt man innerhalb von 30 Minuten bei $5^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$ 40,7 g 2-Fluor-5-nitro-benzoylchlorid und 100 cm^3 Benzol hinzu. Man rührt noch 1 Stunde lang bei 20°C , filtriert und wäscht mit Benzol. Dann wäscht man das Filtrat nacheinander mit Wasser, N-Salzsäure, Wasser, einer 10%igen wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung und wiederum Wasser und trocknet. Man behandelt mit Aktivkohle, filtriert und destilliert unter vermindertem Druck bei 50°C . Man erhält 38 g eines Produkts, das man über Kieselerde chromatographiert, unter Eluieren mit einer Methylenchlorid Ethylacetat-Mischung (9/1). Man erhält auf diese Weise 33 g des gesuchten Produkts ($n_D^{34} = 1,5330$).

Herstellung 162- Fluor-5-nitro-methylbenzoat

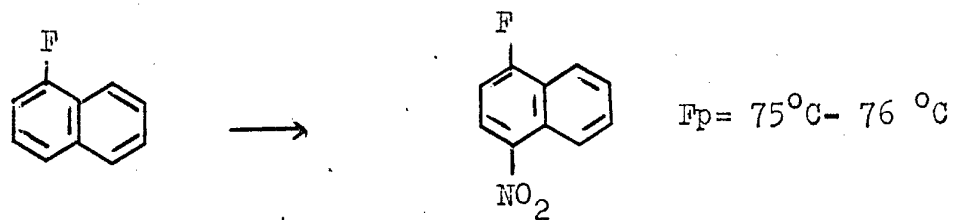
Man erhitzt 20 g 2-Fluor-5-nitro-benzoesäure in Lösung von 60 cm^3 Thionylchlorid 1 Stunde lang unter Rückfluß. Dann destilliert man unter vermindertem Druck. Man nimmt in 50 cm^3 Benzol auf und destilliert von neuem unter vermindertem Druck. Diese Operation wiederholt man mehrmals. Man erhält

- 29 -

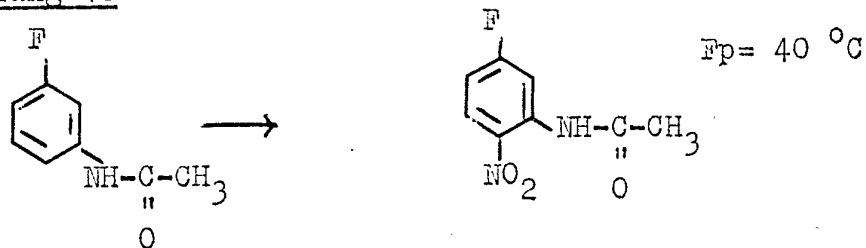
das Säurechlorid, das man in 400 cm³ Methanol gießt. Dann rührt man die erhaltene Lösung 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 25 °C bis 30 °C und läßt über Nacht stehen. Anschließend destilliert man unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 50 °C. Man nimmt in Isopropylether auf, wäscht, trocknet und destilliert unter vermindertem Druck und erhält 13 g des gesuchten Produkts (Fp = 52 °C bis 53 °C).

Die Ausgangsprodukte der Beispiele 17 und 19 wurden nach dem folgenden Schema hergestellt:

Herstellung 17



Herstellung 18



Herstellung 19

3-Fluor-6-nitro-anilin

Man erhitzt 20 g 3-Fluor-6-nitro-acetanilid in 200 cm³ 6N-Salzsäure 30 Minuten lang auf eine Temperatur von 110 °C bis 120 °C. Dann gießt man die Reaktionslösung in eine Eis-Wasser-Mischung. Man zentrifugiert den gebildeten Niederschlag und reinigt ihn durch Rekrystallisation in Isopropylether. Man erhält 7,5 g des gesuchten Produkts,

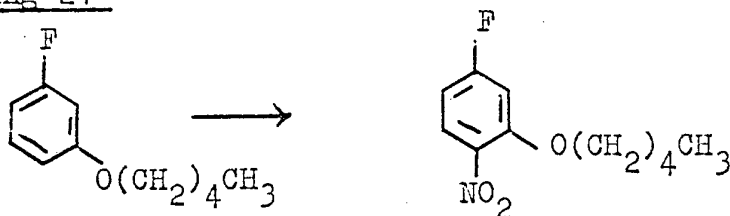
- 30 -

Fp = 99 °C.

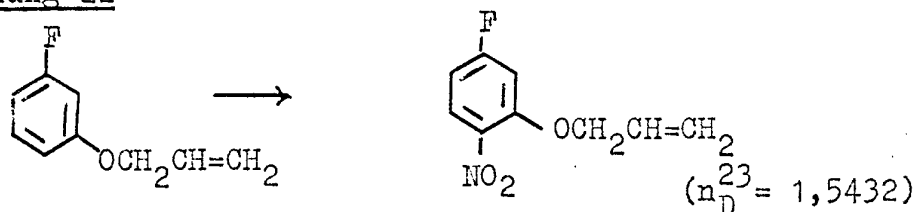
Herstellung 203-Nitro-4-fluor-phenyl-ethyl-carboxylat

Man löst 10 g 3-Nitro-4-fluor-benzoesäure (Herstellung 6) in 50 cm³ Ethanol. Dann gibt man 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzu und hält 3 Stunden lang unter Rückfluß. Man gibt weitere 8 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu und setzt das Erhitzen unter Rückfluß noch 16 Stunden lang fort. Dann kühlt man auf 20 °C und gießt unter Rühren in Wasser. Man zentrifugiert, wäscht und trocknet den erhaltenen Niederschlag und erhält auf diese Weise 10,5 g des gesuchten Produkts, das bei einer Temperatur von 50 °C schmilzt.

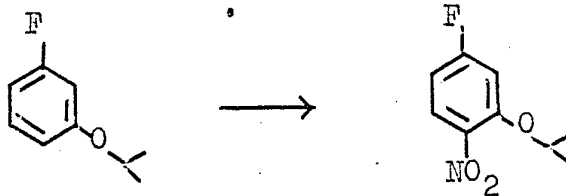
Die Ausgangsprodukte der Beispiele 22 bis 27 wurden auf die folgende Art und Weise hergestellt:

Herstellung 21

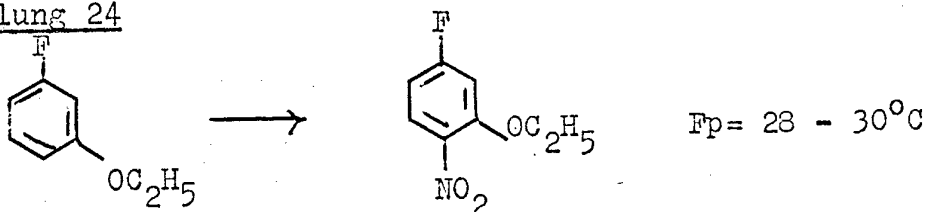
Das als Ausgangsprodukt verwendete 3-Fluor-n-pentyloxy-benzol wurde durch Veretherung von 3-Fluorphenol hergestellt ($n_D^{33} = 1,4741$).

Herstellung 22

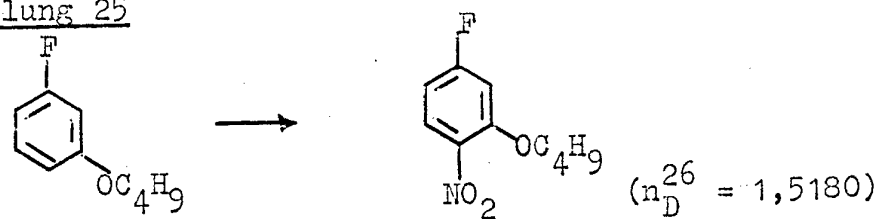
Das 3-Fluor-allyloxy-benzol wurde durch Umsetzung von Allylbromid mit 3-Fluor-phenol hergestellt ($n_D^{23} = 1,4985$).

Herstellung 23

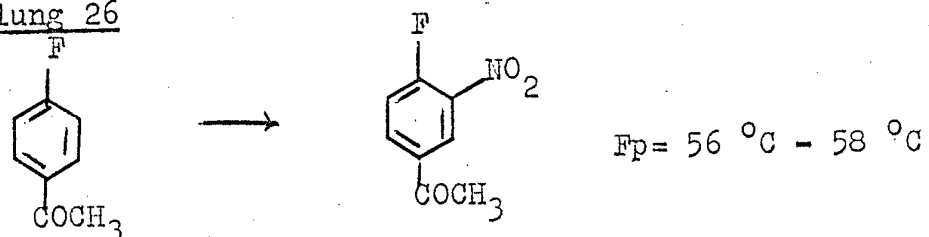
Das 3-Fluor-isopropoxybenzol wurde durch Umsetzung von Isopropyljodid mit 3-Fluor-phenol hergestellt.

Herstellung 24

Das 3-Fluor-ethoxybenzol wurde durch Umsetzung von Ethyljodid mit 3-Fluor-phenol hergestellt ($n_D^{28,5} = 1,4823$).

Herstellung 25

Das Ausgangsprodukt 3-Fluor-n-butoxybenzol wurde durch Umsetzung von n-Butyljodid mit 3-Fluor-phenol hergestellt ($n_D^{30} = 1,4762$).

Herstellung 26Herstellung 27

Das 4-Nitro-3-(1-RS-Hydroxyethyl)-fluorbenzol wurde durch

Nitrierung von meta-Fluor-acetophenon und anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid unter klassischen Bedingungen hergestellt.

Herstellung 28

Das 4-Nitro-3-(3,3-dichlorallyloxy)-fluorbenzol wurde durch Umsetzung von 3,3-Dichlorallylchlorid mit dem entsprechenden Phenol in Anwesenheit einer Base hergestellt.

Herstellung 29

Die 4-Nitro-3-methyl- und 3,3-Dimethylamino-fluorbenzole wurden durch Nitrierung des durch ein Acetyl-Radikal geschützten 2-Amino-fluorbenzols hergestellt, mit nachfolgender Abspaltung der Schutzgruppe vom Amino-Radikal und schließlich Methylierung des genannten freien Amino-Radikals.

Herstellung 30

Das 4-Nitro-3-(4-nitrophenoxy)-fluorbenzol wurde durch Umsetzung von para-Chlornitrobenzol mit meta-Fluorphenol in Anwesenheit von Natriumhydrid in Tetrahydrofuran hergestellt, unter anschließender Nitrierung der auf diese Weise erhaltenen Verbindung.

Beispiel 33

O-(4-Nitro-2-trifluormethylphenyl)-hydroxylamin

Stufe A: N-(4-Nitro-2-trifluormethyl-phenoxy)-phthalimid

Man mischt 11,5 g Natriumhydrid (50%ig in Öl) und 300 cm³ wasserfreies Dimethylformamid bei einer Temperatur von 20 °C. Dann kühlt man die Suspension auf eine Temperatur von 5 °C bis 10 °C und trägt 36,5 g N-Hydroxy-phthalimid ein. Man rührt 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 20 °C und gibt innerhalb von

- 33 -

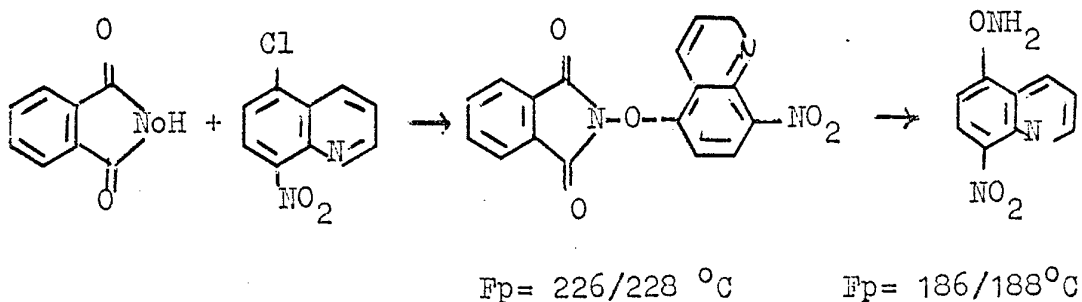
10 Minuten 50 g 4-Nitro-2-trifluormethylchlorbenzol hinzu. Dann erhitzt man die erhaltene Suspension 1 Stunde lang auf eine Temperatur von 80 °C bis 85 °C. Man kühlt auf 20 °C, gießt die Mischung auf Eis und rührt 1 Stunde lang. Dann zentrifugiert man die Suspension und wäscht mit Wasser. Man trocknet und erhält 60,7 g des gesuchten Produkts, Fp = 190 °C.

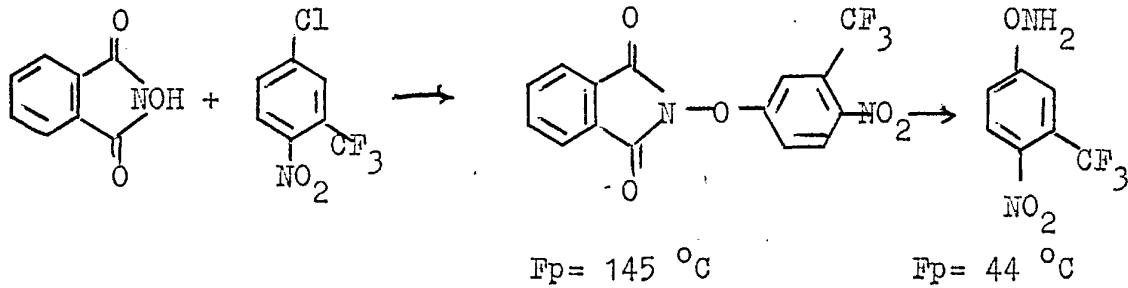
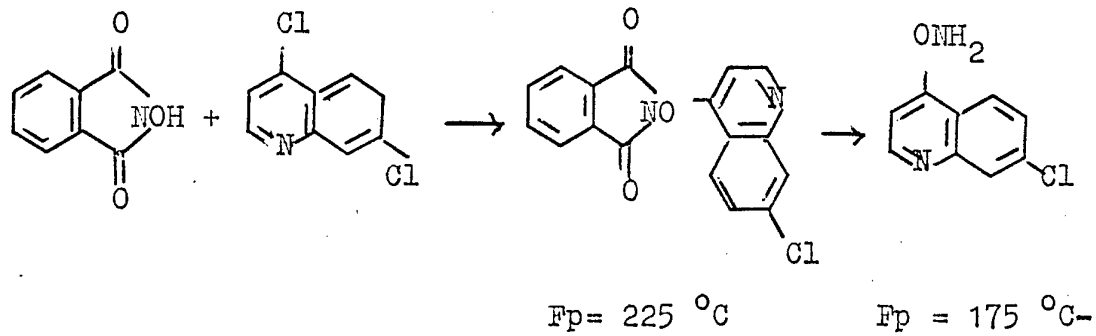
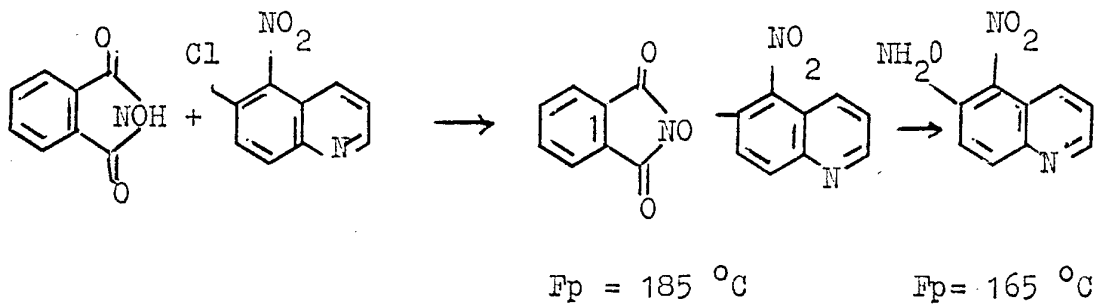
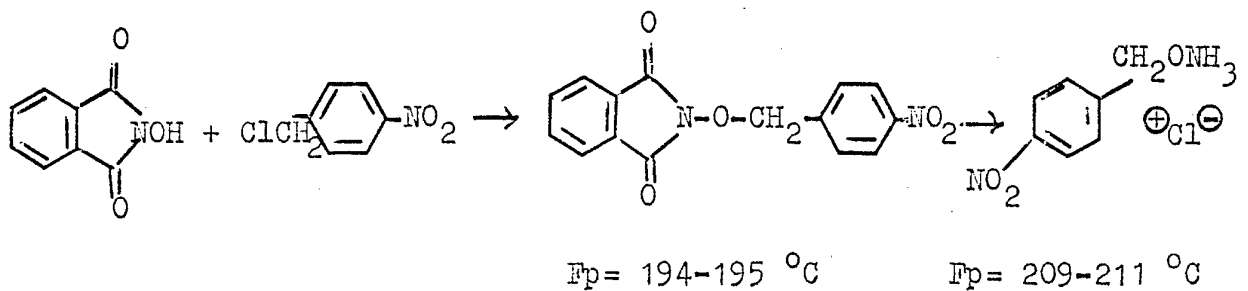
Stufe B: O-(4-Nitro-2-trifluormethyl-phenyl)-hydroxylamin

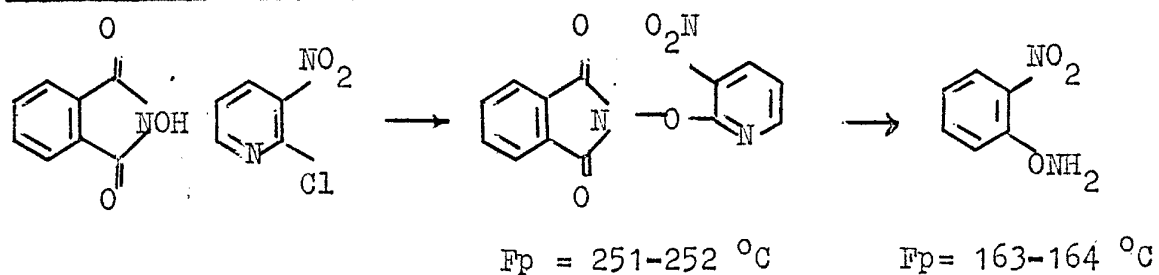
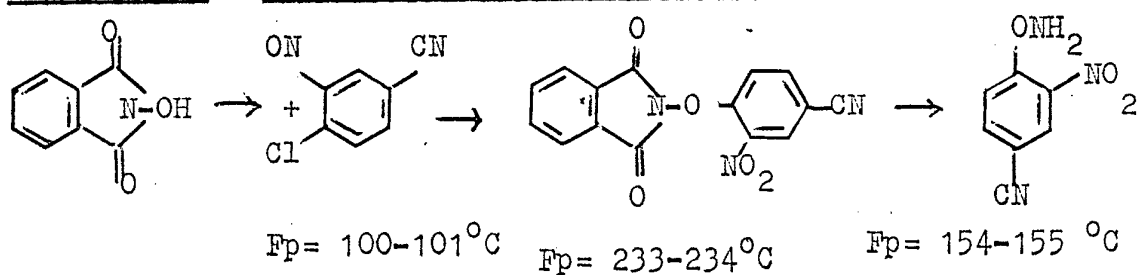
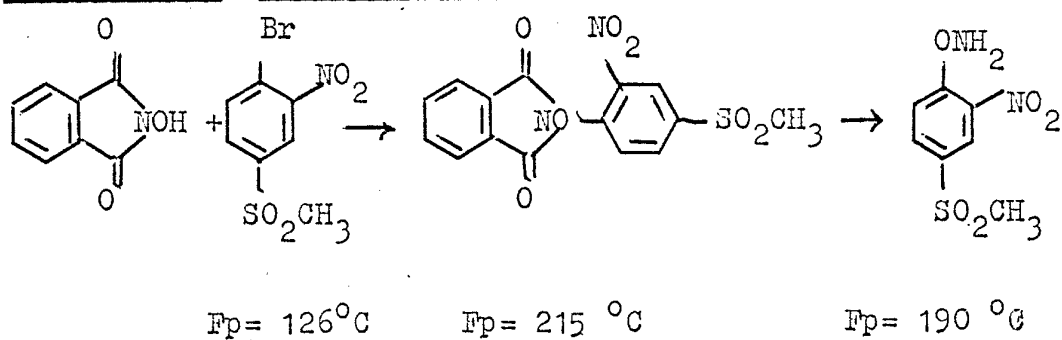
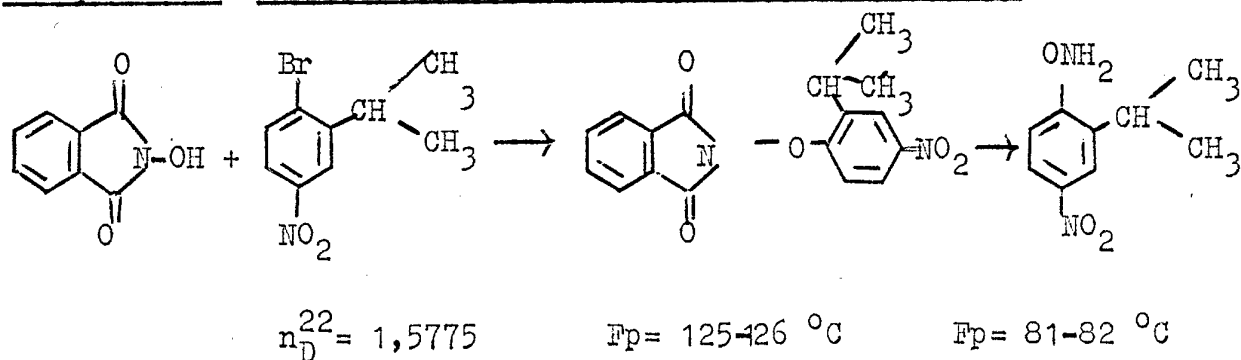
Man löst 5 g des in Stufe A hergestelltes Produkts in 50 cm³ Ethanol und gibt dann 2 cm³ Hydrazin-Hydrat hinzu. Dann rührt man 1 Stunde 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 20 °C und gießt die Suspension anschließend auf Eis. Dann säuert man mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 an. Man zentrifugiert und wäscht mit Methylenchlorid. Dann dekantiert man das Filtrat, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet sie und führt sie zur Trockne. Man chromatographiert den erhaltenen Rückstand über Kieselerde, indem man mit Methylenchlorid eluiert. Dann teigt man das erhaltene Produkt in der Wärme mit Hexan an und kühlt es anschließend. Man zentrifugiert, wäscht mit Hexan und trocknet unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 40 °C. Man erhält 2,1 g des gesuchten Produkts, Fp = 106 °C.

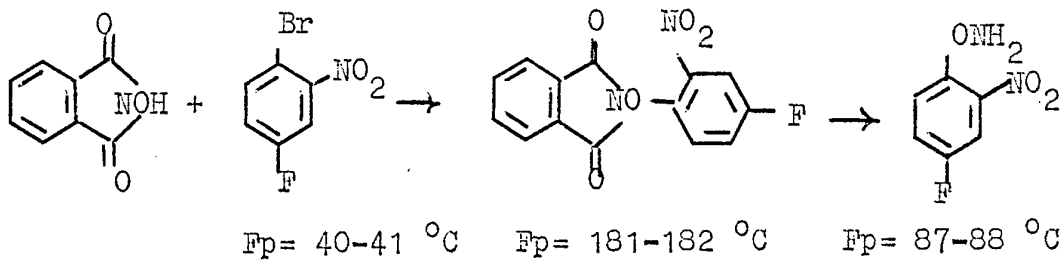
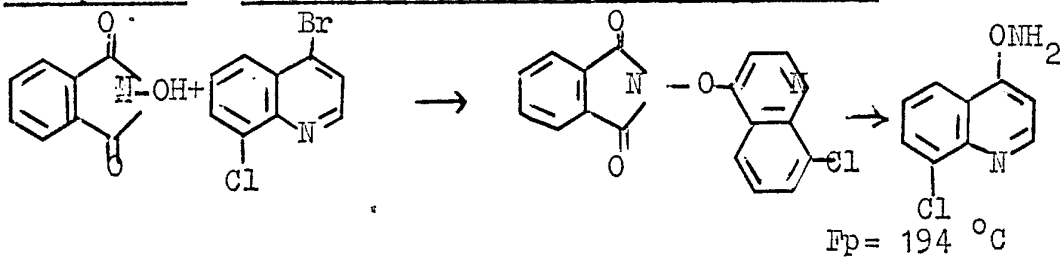
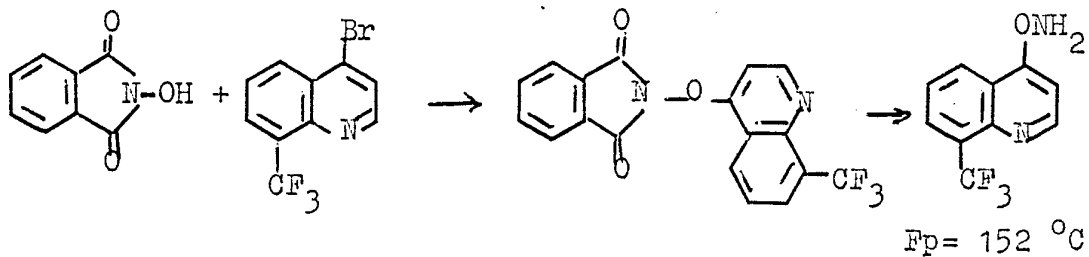
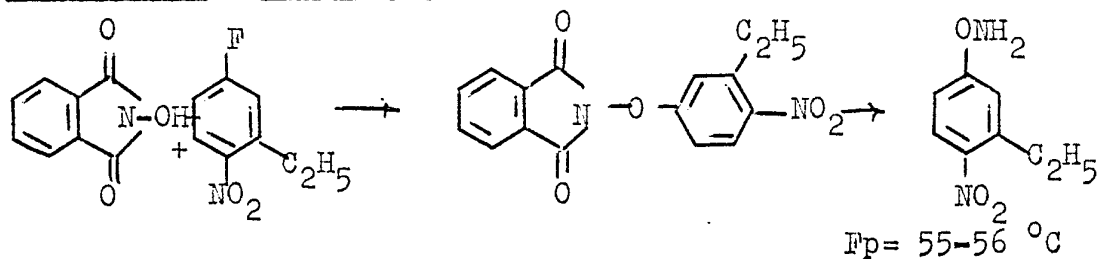
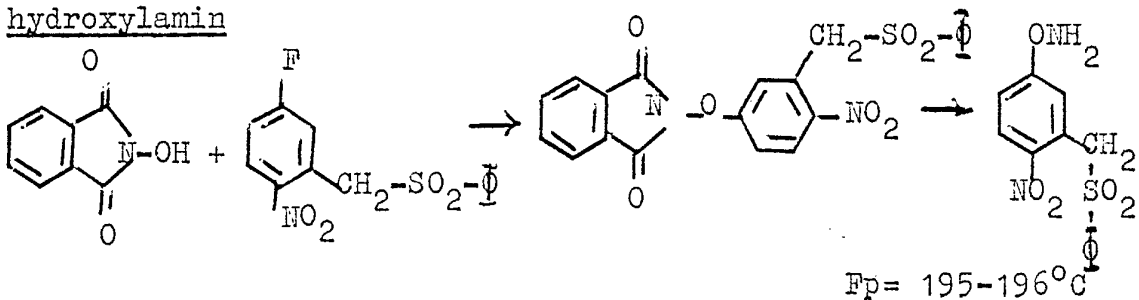
Man arbeitete wie vorstehend beschrieben und erhielt ausgehend von den Produkten II und III über die Zwischenprodukte IV die Produkte der Formel I.

Beispiel 34: O-(8-Nitro-5-chinolyl)-hydroxylamin



Beispiel 35: O-(4-Nitro-3-trifluormethylphenyl)-hydroxylaminBeispiel 36: O-(7-Chlor-4-chinolyll)-hydroxylaminBeispiel 37: O-(5-Nitro-6-chinolyll)-hydroxylaminBeispiel 38: O-(4-Nitrophenylmethyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

Beispiel 39: O-(2-Nitrophenyl)-hydroxylaminBeispiel 40: O-(4-Cyano-2-nitrophenyl)-hydroxylaminBeispiel 41: O-(4-Methylsulfonyl -2-nitrophenyl)-hydroxylaminBeispiel 42: O-(4-Nitro-2-isopropylphenyl)-hydroxylamin

Beispiel 43: O-(4-Fluor-2-nitrophenyl)-hydroxylaminBeispiel 44: O-(8-Chlor-4-chinolyll)-hydroxylaminBeispiel 45: O-(8-Trifluormethyl-4-chinolyll)-hydroxylaminBeispiel 46: O-(4-Nitro-3-ethylphenyl)-hydroxylaminBeispiel 47: O-(4-Nitro-3-(phenylsulfonylethyl)-phenyl)-hydroxylamin

Herstellung 315-Chlor-8-nitro-chinolin

Man hält 25,2 g 3-Chlor-6-nitro-anilin, 21 g Arsensäure und 35,1 cm³ Glycerin unter Rückfluß. Dann fügt man 25,5 cm³ Schwefelsäure 66 °B hinzu, wobei man die Temperatur zwischen 20 °C und 30 °C hält. Anschließend erhitzt man 8 Stunden lang auf eine Temperatur von 140 °C und gießt die Mischung dann auf Eis. Man zentrifugiert den gebildeten Niederschlag und löst ihn in Methylenchlorid. Dann neutralisiert man die Reaktionsmischung und extrahiert die Mutterlaugen mit Methylenchlorid. Man vereinigt alle Methylenchlorid-Phasen, trocknet sie, behandelt sie mit Aktivkohle und führt sie bis zur Trockne. Man erhält 10 g Produkt, das man durch Chromatographie über Kieselerde reinigt, indem man mit Methylenchlorid eluiert. Man gewinnt auf diese Weise 8,61 g des erwarteten Produkts, Fp = 136 - 138 °C.

Herstellung 322-Nitro-4-fluor-brombenzolStufe A: 2-Nitro-4-fluor-acetanilid

Man trägt 13,8 g 4-Fluor-acetanilid, hergestellt nach dem in Acta Chemica Scand. 1976, S. 141, beschriebenen Verfahren, in 35cm³ konzentrierte Schwefelsäure ein. Dann kühlt man auf eine Temperatur von 0 °C und gibt innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C 6,5 cm³ Salpetersäure (d = 1,42) hinzu. Anschließend rührt man 2 Stunden lang bei 0 °C \pm 5 °C. Dann setzt man bei einer Temperatur von 0 °C 10 cm³ Essigsäureanhydrid hinzu. Man rührt noch 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 0 °C und gießt das Ganze dann unter Rühren in eine Eis-Wasser-Mischung. Den gebildeten Niederschlag zentrifugiert man, wäscht und trocknet ihn.

- 38 -

Man erhält 14 g des gesuchten Produkts, Fp = 70 °C bis 71 °C.

Stufe B: 2-Nitro-4-fluor-anilin

Man gießt 40 g 2-Nitro-4-fluor-acetanilid in 100 cm³ einer 8N-Salzsäure-Lösung. Dann rührt man und erhitzt 1 Stunde lang unter Rückfluß. Es erfolgt eine Kristallisation. Man läßt auf 20 °C abkühlen und anschließend 1 Stunde lang erstarren. Dann zentrifugiert man, wäscht mit Wasser bis zur Neutralität und trocknet unter vermindertem Druck. Man erhält 32,2 g rohes Produkt (Fp = 94 °C- 95 °C), das man reinigt, indem man es in 500 cm³ Methylenchlorid suspendiert, mit 300 cm³ einer N-Natriumhydroxid-Lösung rührt, dekantiert, mit Wasser wäscht, trocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 27,2 g des gesuchten Produkts, Fp ungefähr 94 °C - 95 °C.

Stufe C: 2-Nitro-4-fluor-brombenzol

Man rührt eine Suspension von 21,6 g 2-Nitro-4-fluor-anilin, 69 cm³ Bromwasserstoffsäure (48%ig) und 138 cm³ Wasser. Dann kühlt man auf eine Temperatur von 0 °C und trägt 10 g Natriumnitrit und 30 cm³ Wasser ein. Man rührt noch 10 Minuten lang bei 0 °C und gibt die erhaltene Lösung dann bei einer Temperatur von 60 °C unter Rühren zu einer Lösung von 30 g Kupferbromid in 105 cm³ Bromwasserstoffsäure (48%ig). Anschließend rührt man noch 1 Stunde lang bei 55 °C bis 60 °C. Dann verdünnt man mit Eiswasser und extrahiert mit Isopropyl-ether. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet sie und destilliert unter vermindertem Druck. Dann chromatographiert man den erhaltenen Rückstand über Kieselerde, indem man mit Methylenchlorid eluiert. Schließlich destilliert man das erhaltene Produkt. Man erhält ein kristallines Produkt, das man unter vermindertem Druck trocknet. Man erhält auf diese Weise 20,2 g des gesuchten Produkts, Fp = 40 °C - 41 °C.

Herstellung 333-Nitro-4-chlor-benzonitril

Das Produkt wurde nach dem vorstehend beschriebenen Nitrierungsverfahren, ausgehend von 4-Chlor-benzo-nitril, hergestellt (Fp = 100 °C - 101 °C).

Herstellung 342-Nitro-4(methyl-sulfonyl)-brombenzol

Das Produkt wurde nach dem vorstehend beschriebenen Nitrierungsverfahren, ausgehend von 4-Methyl-sulfonyl-brombenzol, hergestellt (Fp = 126 °C).

Herstellung 353-Isopropyl-4-brom-nitrobenzolStufe A: 2-Isopropyl-acetanilid

Man trägt 86 g Essigsäureanhydrid in eine Lösung von 108 g 2-Isopropyl-anilin und 250 cm³ Benzol ein. Dann gibt man weitere 86 g Essigsäureanhydrid hinzu und rührt 16 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C. Man wäscht mit Wasser, dann mit einer wäßrigen Natriumbicarbonat-Lösung und wiederum mit Wasser. Man trocknet und destilliert unter vermindertem Druck, um das Benzol auszutreiben. Dann verreibt man den Rückstand in Hexan, läßt erstarren und zentrifugiert das erhaltene Produkt. Man wäscht mit Hexan und trocknet unter vermindertem Druck. Man erhält 115 g des gesuchten Produkts (Fp = 67 °C - 68 °C).

Stufe B: 2-Isopropyl-4-nitro-acetanilid

Man kühlt eine Lösung von 71 g des in Stufe A hergestellten Produkts in 300 cm³ Essigsäureanhydrid und 100 cm³ Essig-

- 40 -

säure auf eine Temperatur von -10°C . Dann trägt man innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen -5°C und -10°C 32 cm^3 Salpetersäure ($d=1,50$) ein. Man rührt 30 Minuten lang bei -5°C und anschließend 3 Stunden lang bei 0°C bis 2°C . Dann gießt man unter Rühren in eine Eis-Wasser-Mischung. Man rührt 1 Stunde lang, zentrifugiert den gebildeten Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser und trocknet. Man erhält 70 g Produkt, das man über Kieselerde chromatographiert, indem man mit einer Methylenchlorid-Ethylacetat-Mischung (7/3) eluiert. Man erhält auf diese Weise 19,4 g des gesuchten Produkts, $F_p = 160^{\circ}\text{C} - 161^{\circ}\text{C}$.

Stufe C: 2-Isopropyl-4-nitro-anilin

Man erhitzt eine Lösung von 19 g 2-Isopropyl-4-nitro-acetanilid in 60 cm^3 8N-Salzsäure 2 Stunden lang unter Rückfluß. Dann kühlt man und zentrifugiert den erhaltenen Niederschlag. Man bringt ihn in Suspension in Wasser und stellt mittels 10%iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung alkalisch. Dann extrahiert man mit Isopropylether. Man verdünnt die salzsauren Mutterlaugen mit Wasser, stellt ebenfalls alkalisch ein und extrahiert mit Isopropylether. Man vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie mit Wasser und trocknet. Das erhaltene Produkt destilliert man unter vermindertem Druck. Man erhält 11,7 g des gesuchten Produkts.

Stufe D: 3-Isopropyl-4-brom-nitrobenzol

Herstellung von Diazoniumbromid

Man kühlt eine Suspension von 18,5 g 2-Isopropyl-4-nitroanilin, 120 cm^3 Bromwasserstoffsäure (48%ig) und 80 cm^3 Wasser auf eine Temperatur von -5°C . Dann trägt man bei einer Temperatur zwischen -5°C und 0°C innerhalb von 20 Minuten 7,5 g

Natriumnitrit und 20 cm³ Wasser ein. Dann rührt man noch 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 0 °C und bewahrt die Lösung bei dieser Temperatur auf.

Man rührt eine Lösung von 22 g Kupferbromid in 80 cm³ Bromwasserstoffsäure (48%ig) unter Erhitzen auf eine Temperatur von 50 °C - 55 °C. Dann trägt man bei dieser Temperatur die oben hergestellte Diazoniumbromid-Lösung ein und rührt eine Stunde lang bei 55 °C bis 60 °C. Man kühlt, setzt Wasser hinzu und extrahiert mit Methylenchlorid. Dann vereinigt man die organischen Phasen, wäscht sie mit einer N-Natriumhydroxid-Lösung und mit Wasser und trocknet. Man destilliert unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 50 °C. Dann rektifiziert man unter vermindertem Druck und erhält 20,4 g des gesuchten Produkts (kp 8 mm = 150 °C - 152 °C).

Herstellung 36

Das 4-Nitro-3-ethyl-fluorbenzol wurde durch Nitrierung von 3-Ethyl-fluorbenzol hergestellt.

Herstellung 37

Das 4-Nitro-3-(phenylsulfonylmethyl)-fluorbenzol wurde durch Umsetzung von Phenylsulfonylmethylchlorid mit 4-Nitro-fluorbenzol in Dimethylsulfoxid und in Anwesenheit von Kalium.-tert.-Butylat hergestellt.

Die 4-Brom-8-chlor- und 8-Trifluormethyl-chinoline sind bekannte Produkte.

Beispiel 48

O-(3-Trifluormethylphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

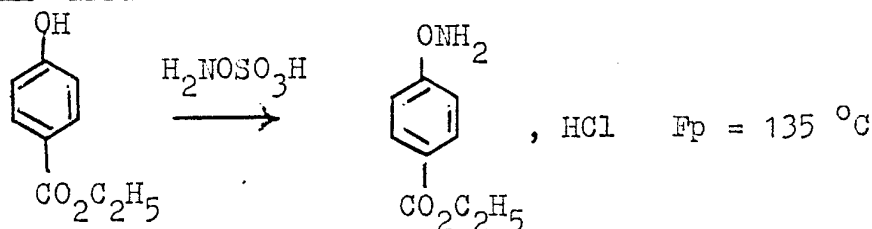
Man erhält eine Mischung von 33,6 g Kaliumhydroxid, 100 g

- 42 -

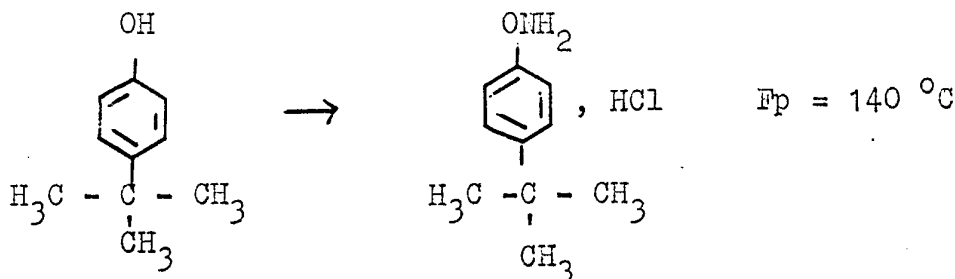
3-Trifluormethyl-phenol, 420 cm³ Wasser und 200 cm³ Methylcyclohexan unter Rückfluß. Dann beendet man das Erhitzen und trägt eine frisch hergestellte Lösung von 17 g Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 40 cm³ Wasser ein. Nach 10 Minuten Erhitzen unter Rückfluß kühlt man auf eine Temperatur von 20 °C, dekantiert und extrahiert mit Ether. Man vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie mit Wasser, mit N-Natriumhydroxid-Lösung, anschließend wieder mit Wasser und trocknet. Dann säuert man mit einer wasserfreien, ethanolischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure an. Man zentrifugiert den gebildeten Niederschlag, wäscht mit Ether, trocknet unter vermindertem Druck und erhält 6 g des erwarteten Produkts, Fp = 160 °C - 162 °C.

Indem man wie vorstehend arbeitete, wurden die folgenden Produkte I, ausgehend von den Anfangsprodukten V erhalten.

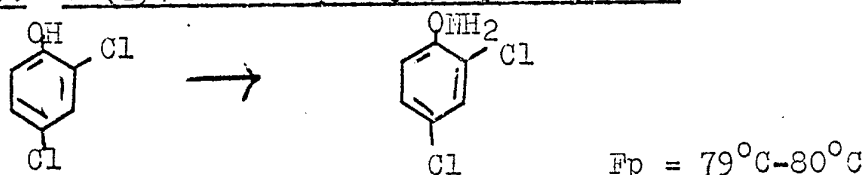
Beispiel 49: O-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

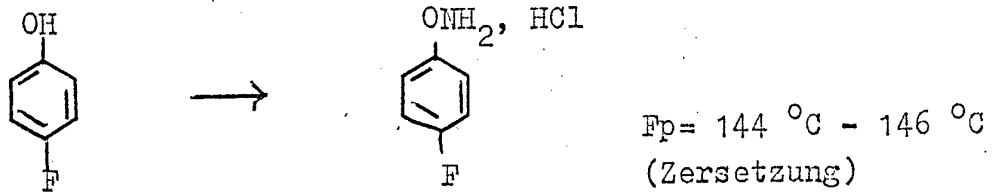
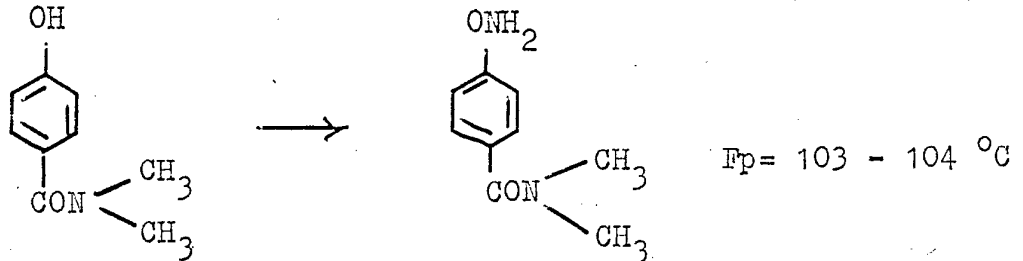


Beispiel 50: O-(4-Terbutylphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid



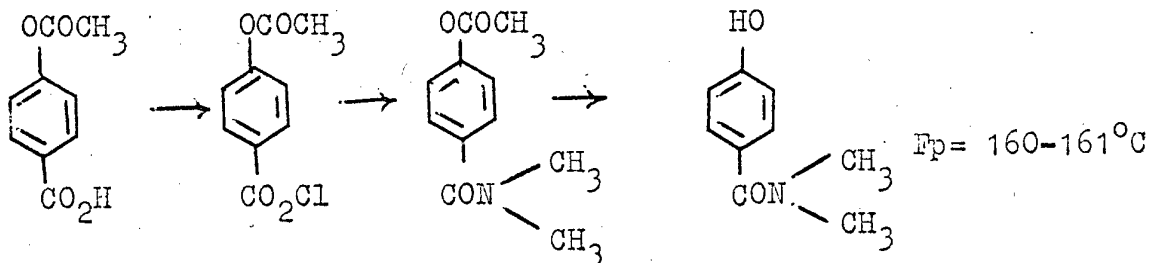
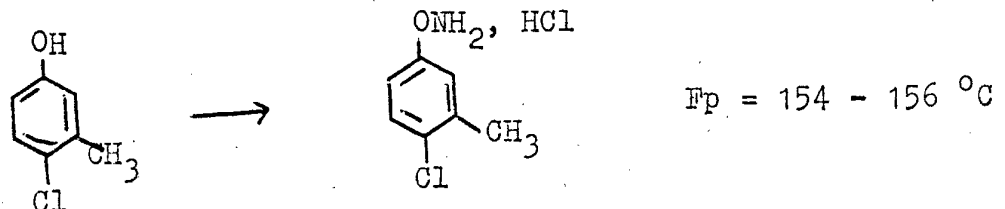
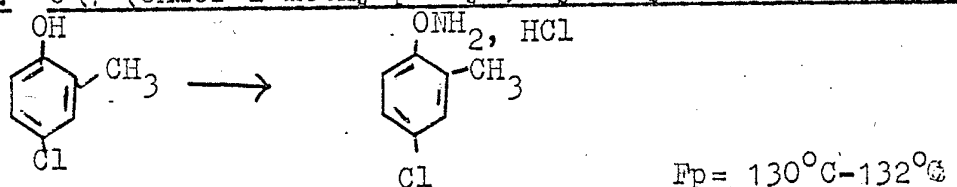
Beispiel 51: O-(2,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin

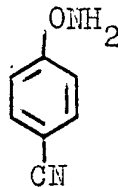
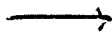
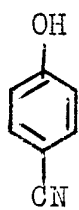


Beispiel 52: O-(4-Fluorphenyl)-hydroxylamin-HydrochloridBeispiel 53: O-(4-Dimethylcarbamoylphenyl)-hydroxylamin

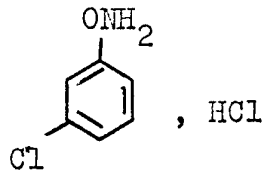
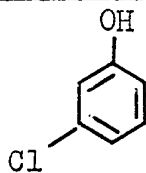
als

Das/Ausgangsprodukt verwendete 4-Hydroxy-N,N-dimethyl-benzamid wurde nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:

Beispiel 54: O-(4-Chlor-3-methylphenyl)-hydroxylamin-HydrochloridBeispiel 55: O-(4-(Chlor-2-methylphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

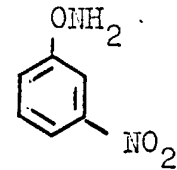
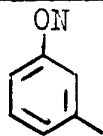
Beispiel 56: O-(4-Cyanophenyl)-hydroxylamin

Fp = 110 °C

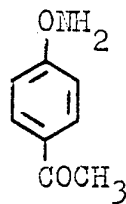
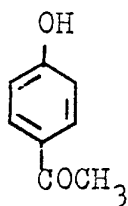
Beispiel 57: O-(3-Chlorphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

, HCl

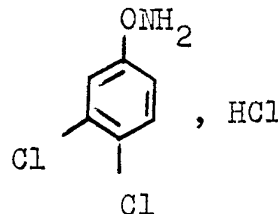
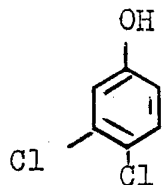
Fp = 155 °C

Beispiel 58: O-(3-Nitrophenyl)-hydroxylamin

Fp = 56 °C

Beispiel 59: O-(4-Acetylphenyl)-hydroxylamin

Fp = 118 °C

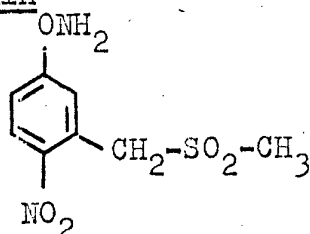
Beispiel 60: O-(3,4-Dichlorphenyl)-hydroxylamin-Hydrochlorid

, HCl

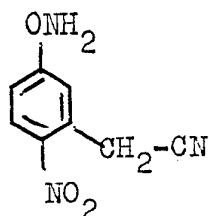
Fp = 175 °C

Die nachfolgend dargestellten zwei Beispiele der Verbindungen der Formel I können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden.

Beispiel 61: O-(4-Nitro-3-(methylsulfonylmethyl)-phenyl)-hydroxylamin



Beispiel 62: O-(4-Nitro-3-cyanomethylphenyl)-hydroxylamin



Beispiel 63

O-(3-(Propyn-2-yloxy)-4-nitrophenyl)-hydroxylamin

Man kühlt eine Lösung von 19,5 g 2-(Prop-1-yn-3-yloxy)-4-fluor-nitrobenzol, 150 cm³ Ethanol, 50 cm³ Wasser und 8,4 g Hydroxylamin-Hydrochlorid unter Rühren auf eine Temperatur von +5 °C. Dann trägt man innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 5 °C und 10 °C 22 cm³ 10N-Natriumhydroxid-Lösung ein. Man rührt noch 16 Stunden lang bei einer Temperatur von 20 °C. Dann gibt man Wasser zu und kühlt unter Rühren auf 5 °C. Man filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet unter vermindertem Druck. Man erhält 15 g des gesuchten Produkts, Fp = 95 °C - 96 °C. Nach Rekrystallisation in Methanol erhält man 8 g reines Produkt, Fp = 99 °C - 100 °C.

Das als Ausgangsprodukt von Beispiel 63 verwendete 2-(Prop-1-yn-3-yloxy)-4-fluor-nitrobenzol wurde wie folgt hergestellt:

Stufe A: 3-Fluor-(prop-1-yn-3-yloxy)-benzol

Das Produkt wurde durch Reaktion von 3-Fluorphenol mit Propargylbromid hergestellt, Kp = 95 °C - 96 °C / 20 mmHg.

- 46 -

Stufe B: 2-(Prop-1-yn-3-yloxy)-4-fluornitrobenzol

Das Produkt wurde gemäß dem oben beschriebenen Nitrierungsverfahren hergestellt, $T_p = 38^\circ\text{C} - 39^\circ\text{C}$.

Beispiele für die ZusammensetzungenEmulgierbares Konzentrat

Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt, die in Gewichtsteilen 15 % des Produkts von Beispiel 1, 6,4 % Atlox 4851 (oxyethyliertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säureindex 1,5), 3,2 % Atlox 4855 (oxyethyliertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säureindex 3) und 75,4 % Xylol, enthielt.

Benetzbares Pulver

Es wurde ein benetzbares Pulver hergestellt, das 25 % des Produkts von Beispiel 2, 15 % Ekapersol (Kondensationsprodukt von Naphthalin-Natrium-Sulfonat), 35 % Zeosil 39 (synthetisches Kieselerde-Hydrat, erhalten durch Fällung) und 25 % Vercoryl S (kolloidales Kaolin) enthielt.

Untersuchung der Wirkung der erfindungsgemäßen ProdukteA) Untersuchung des "Warburg"-Effektes

Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen Eigenschaften, die die Inhibitions-Wirkung von Sauerstoff auf die Photosynthese herabsetzen (Warburg-Effekt), was eine Stimulierung der Photosynthese und eine Erhöhung des Ernteertrages zur Folge hat. Der Test wurde an abgetrennten Weizen-Blättern durchgeführt, die schwimmend entweder in destilliertes Wasser oder in eine Lösung der zu untersuchenden Produkte (10 mMol pro Liter) eingebracht wurden.

Die Blätter wurden in wasserdichte Glaskammern gebracht,

- 47 -

die mit 300 W/m^2 beleuchtet waren und deren Temperatur auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ eingeregelt wurde. Die Atmosphäre der Kammer wurde kontinuierlich erneuert, entweder mit normaler Luft ($21 \text{ } \%$ O_2 - 350 ppm CO_2) oder mit reinem Sauerstoff (nahe $100 \text{ } \%$). Wenn die Photosynthese erreicht ist, werden $0,09 \text{ } \mu\text{Mol } ^{14}\text{CO}_2$ eingebracht (spezifische Aktivität: 22 mCi/mM) und die Blätter werden 15 Minuten lang unter Beleuchtung in Anwesenheit des radioaktiven Kohlendioxids belassen.

Die Blätter werden dann in flüssigen Stickstoff getaucht und konserviert. Anschließend werden sie verbrannt, um die Menge des durch die Photosynthese fixierten $^{14}\text{CO}_2$ zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate sind ausgedrückt im Verhältnis der fixierten Radioaktivität zwischen den Kontrollblättern und den mit den zu untersuchenden Produkten behandelten Blättern. Die Blätter wurden mit $10 \text{ } \mu\text{Mol}$ einiger Produkte der Beispiele behandelt und in eine Atmosphäre mit $100 \text{ } \%$ Sauerstoff gebracht.

Die erhaltenen Resultate der Inhibierungswirkung von Sauerstoff auf die Photosynthese sind die folgenden:

Photosynthese in $\%$, in bezug
auf die nicht-behandelte Kontrolle
(100)

Produkt von Beispiel 1	165 (± 15)
Produkt von Beispiel 2	140 (± 13)
Produkt von Beispiel 3	138 (± 12)
Produkt von Beispiel 4	145 (± 10)
Produkt von Beispiel 5	125 (± 9)
Produkt von Beispiel 33	140 (± 11)
Produkt von Beispiel 51	152 (± 12)
Produkt von Beispiel 57	160 (± 14)

Die Tabelle zeigt den Prozentsatz der Photosynthese von Weizenblättern, gemessen durch Absorption von CO_2 , in bezug auf die nicht-behandelten Kontrollblätter und in Anwesenheit

einer Atmosphäre mit 100 % Sauerstoff (die Inhibierung der Photosynthese durch Sauerstoff beträgt 30 % bis 50 % bei diesen Versuchen).

B) Untersuchung der Wirkung der Produkte der Beispiele 1 und 2 als Pflanzenwuchsfaktoren

Test an Tomaten: Dieser Test wird an einer Tomatenkultur der Varietät Europcel durchgeführt. Man verwendet einen Fischer-Block zu 5 Wiederholungen. Die einzelnen Parzellen besitzen eine Größe von 20 m^2 (10 x 2 m) und in jeder Wiederholung ist eine nicht-behandelte Kontrolle enthalten. Die Versuchspflanzen werden in einen tonhaltigen Boden eingebracht, der kalkhaltig-schlammig ist. Die Behandlungen werden mit einem Rückenapparat vom Typ Van der Weij vorgenommen, auf der Basis von 750 l/ha und unter einem konstanten Druck von 3 bar. Die Behandlungen werden entweder nach dem Fallen der Blütenblätter der ersten Blüten (T_1), oder nach dem Fallen der Blütenblätter der letzten Blüten ($T_2 = T_1 + 20$ Tage) oder beim Fruchtansatz, das heißt, im Moment der Bildung der Früchte ($T_3 = T_2 + 20$ Tage) durchgeführt. Die Produkte der Beispiele 1 und 2 werden in Dosen von 40, 60 oder 120 g/ha angewendet, und zwar dreimal oder einmal. Es wurden zwei Tomatenernten untersucht. Zu jeder Ernte wurde der Ertrag in kg für 32 Tomatenpflanzen ermittelt, in bezug auf eine nicht-behandelte Kontrolle.

Es wurde bei diesem Test festgestellt, daß die Produkte der Beispiele 1 und 2 eine interessante Wirkung als Wachstumsfaktoren aufweisen.

Erfindungsanspruch

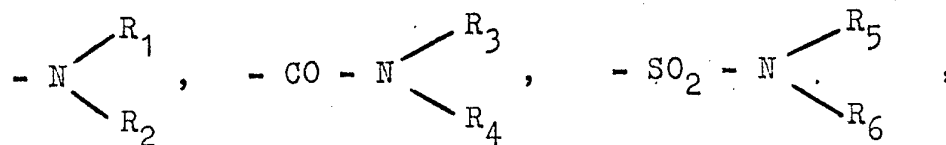
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



in der

Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches, mono- oder polycyclisches Radikal darstellt, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Radikale, die aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe ausgewählt wurden:

das Hydroxylradikal, die Halogenatome, die Gruppen NO_2 und CN , die Radikale



in denen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 , gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten; die Radikale R_7 und OR_8 , wobei R_7 und R_8 lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylradikale mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen darstellen, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Halogenatome oder durch ein Cyanoradikal; die Radikale $-\text{CO}-\text{R}_9$; die Radikale $-\text{CH}-\text{R}_{10}$, worin Z ein Wasserstoffatom, ein line-

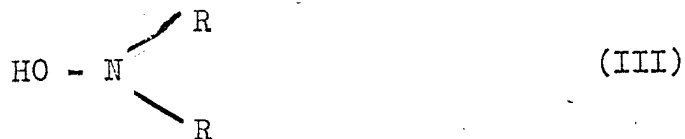
ares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Alkylradikal mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder ein Acylradikal mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; die Radikale NHCOR_{11} , SO_2R_{12} , SO_3R_{13} , in denen R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} und R_{13} ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoff-

atomen sind; die Radikale CO_2R_{14} , in denen R_{14} ein Wasserstoffatom oder ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt; die Arylradikale mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; die Gruppen $-\text{CH}_2-\text{CN}$ oder $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}_{15}$ in denen R_{15} ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Arylradikal mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls substituiert durch ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und die Gruppen $-\text{OR}_{16}$, in denen R_{16} ein Arylradikal mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, gegebenenfalls substituiert durch ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, durch ein Halogenatom oder durch ein NO_2 -Radikal; wobei die Substituenten von Ar gegebenenfalls Ringe bilden, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, enthalten; sowie ihren Additionsalzen mit Säuren, unter der Bedingung, daß Ar wegen ein nicht-substituiertes Phenylradikal, noch ein durch ein Methylradikal in Stellung 2, 3 oder 4, durch ein Nitroradikal in Stellung 2 oder 4, durch ein Chloratom in Stellung 3 oder 4, durch ein Bromatom in Stellung 4 oder durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 4 monosubstituiertes Phenylradikal, noch ein in Stellung 2 durch ein Nitroradikal und in Stellung 4 durch ein CF_3 -Radikal oder durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal oder ein in Stellung 2 und 6 durch ein Nitroradikal disubstituiertes Phenylradikal, noch ein durch Nitroradikale in Stellung 2, 4 und 6 oder durch Nitroradikale in Stellung 2 und 4 und durch ein CF_3 -Radikal in Stellung 6 trisubstituiertes Phenylradikal, darstellt, gekennzeichnet dadurch, daß man

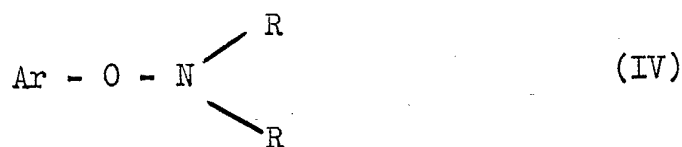
a) entweder eine Verbindung der Formel II

$$\text{Ar} - \text{Hal}$$
$$(\text{II})$$

in der Ar die vorstehenden Bezeichnungen behält und Hal ein Halogenatom darstellt, mit einer Verbindung der Formel III



oder deren Salz umgesetzt, in der R ein Wasserstoffatom darstellt oder die beiden Radikale R einen Phthalimido-Rest bilden, um eine Verbindung der Formel IV



zu erhalten, in der Ar und R die vorgenannte Bedeutung besitzen, die einer Verbindung der Formel I in dem Fall entspricht, wo R Wasserstoff darstellt, und man die Verbindung der Formel IV, wenn R von Wasserstoff verschieden ist, mit Hydrazin umsetzt, um eine Verbindung der Formel I zu erhalten, wonach man gewünschtenfalls diese erhaltene Verbindung der Formel I mit einer Säure umsetzt, um die Salze zu bilden, oder daß man

b) eine Verbindung der Formel V



in der Ar seine vorstehende Bedeutung behält, mit einer Verbindung der Formel VI



umsetzt, um die entsprechende Verbindung der Formel I zu erhalten, die man gewünschtenfalls mit einer Säure zur Reaktion bringt, um das Salz zu bilden.

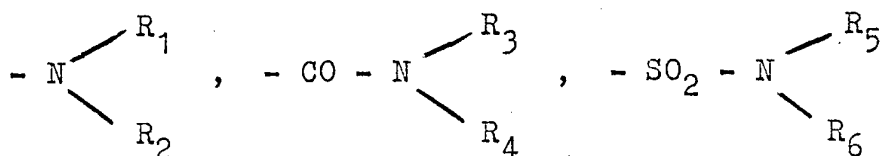
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man in dem Fall, wo in der Formel III R ein Wasserstoffatom darstellt, ein Produkt der Formel II verwendet, in der

Hal ein Fluoratom oder ein Bromatom bedeutet.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man gegebenenfalls ein Hydroxylaminsalz, beispielsweise das Hydrochlorid, mit der Verbindung Ar-Hal umsetzt, in Lösung in einem Alkohol oder einem hydroalkoholischen Medium und in Anwesenheit einer starken Base wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder einem Alkoholat.

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man gegebenenfalls die Verbindung der Formel III, in der die Radikale R einen Phthalimido-Rest bilden, mit einer starken Base wie Natriumhydrid oder Kaliumhydrid und anschließend mit der Verbindung der Formel II umsetzt, oder auch direkt mit der Verbindung der Formel II zur Reaktion bringt, in einem inerten Lösungsmittel wie beispielsweise Acetonitril, in Anwesenheit einer tertiären Base wie Triethylamin oder Pyridin.

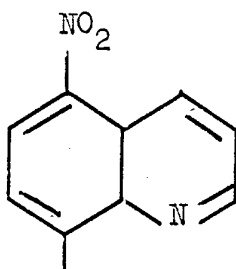
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen der Formel I, in der Ar ein aromatisches oder heteroaromatisches, mono- oder polycyclisches Radikal darstellt, gegebenenfalls substituiert durch ein oder mehrere Radikale, die aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe ausgewählt wurden: das Hydroxylradikal, die Halogenatome, die Gruppen NO₂ und CN, die Radikale



in denen R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten; die

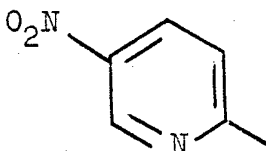
- verwendet, in der Ar ein substituiertes Phenylradikal darstellt.
7. Verfahren nach Punkt 5 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangspunkt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein mindestens durch ein Nitroradikal substituiertes Phenylradikal darstellt.
 8. Verfahren nach Punkt 5 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangspunkt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein mindestens durch ein Chloratom in para-Stellung substituiertes Phenylradikal darstellt.
 9. Verfahren nach Punkt 6, 7 oder 8, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein in Stellung 2 durch ein Nitroradikal und in Stellung 4 durch ein Chloratom substituiertes Phenylradikal darstellt.
 10. Verfahren nach Punkt 6 oder 7, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein in Stellung 4 durch ein Nitroradikal und in Stellung 3 durch ein Alkoxyradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom substituiertes Phenylradikal darstellt.
 11. Verfahren nach Punkt 6 oder 7, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein in Stellung 4 durch ein Nitroradikal und in Stellung 2 durch ein lineares oder verzweigtes Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenylradikal darstellt.

12. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein gegebenenfalls substituiertes Radikal



darstellt.

13. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangspunkt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein Radikal



darstellt.

14. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein 2-Methyl-4-nitro-phenyl-Radikal oder ein 3-Methoxy-4-nitrophenyl-Radikal darstellt.

15. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ausgangsprodukt eine Verbindung der Formel II oder V verwendet, in der Ar ein Radikal darstellt, das aus der durch die folgenden Radikale gebildeten Gruppe gewählt wurde:

- 5-Nitro-8-chinolyl;
- 2-Chlor-4-nitrophenyl;
- 2-Nitro-4-chlorphenyl;
- 2,4-Dichlorphenyl;
- 4-Nitro-2-trifluormethylphenyl;
- 2-(1-(RS)-hydroxyethyl)-4-nitrophenyl;
- 2,4-Dichlorphenyl;
- 4-Cyanophenyl;
- 3-(Propyn-2-yloxy)-4-nitrophenyl und
- 3,4-Dichlorphenyl.