

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 145 049

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	145 049	(44)	19.11.80	Int. Cl. ³ 3(51)	A 01 N 33/06
(21)	AP A 01 N / 214 604	(22)	25.07.79		
(31)	7807908	(32)	26.07.78	(33)	NL

(71) siehe (73)

(72) van Gilse, Jaap; Paerels, Gerard B., NL

(73) Duphar International Research B.V., Weesp, NL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Algizidpräparat

(57) Die Erfindung betrifft Algizidpräparate sowie neue Diamine mit Algizidwirksamkeit. Die Algizidpräparate werden vorzugsweise in einer Dosierung verwendet, die 0,1 bis 10 kg des Wirkstoffes pro Hektar Oberflächenwasser oder 0,05 bis 10 mg pro Liter Wasser entspricht.

Berlin, den 3.12.1979

AP A 01 N/214 604

55 964 / 12

214604 -1-

Algizidpräparat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Algizidpräparat und auf die Verhütung oder Bekämpfung von Algen mit diesem Präparat. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf neue Diamine und auf die Herstellung dieser Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Unerwünschtes Algenwachstum ist eine immer häufiger auftretende Erscheinung im Oberflächenwasser, z. B. von Bewässerungs- und Entwässerungskanälen, Fischteichen, nassen Reisfeldern und dergleichen. Durch dieses Algenwachstum können die Qualität oder das Fließen des Wassers sehr stark beeinträchtigt werden. Dies gilt auch, wie im letzten Beispiel gezeigt wird, für das Wachstum von Kulturpflanzen. Auch können Algen an mit Wasser in Kontakt stehenden Wänden, wie Schiffswänden und Holzspundwänden, haften. Dadurch wird eine häufigere Unterhaltung der Wände notwendig; außerdem hemmen die Algen die Fahrt des Schiffes.

Ein Mittel zur Verhütung oder Bekämpfung von Algen ist daher von besonderer Bedeutung.

Bei Anwendung auf Oberflächenwasser muß ein derartiges Mittel jedoch sehr strengen Umweltaforderungen entsprechen, weil im Wasser nur das Algenwachstum bekämpft werden soll, die Entwicklung anderer im Wasser lebender Organismen je-

10.D22.1979*825002

doch nicht nachteilig beeinflusst werden darf. Die Wahl eines geeigneten Algizids ist somit viel kritischer als z. B. die eines Herbizids, weil in der verwendeten Konzentration eine Toxizität in bezug auf andere Lebensformen im Wasser völlig fehlen muß.

Die NL-PS 6 818 056 bezieht sich auf Algizidpräparate, die als aktive Verbindung ein Diamin, z. B. N-(2,4,5-Trichlorphenyl)-äthylendiamin, enthalten. Es stellt sich aber heraus, daß diese Verbindung derart toxisch in bezug auf verschiedene im Wasser lebende Organismen ist, daß der Stoff für die Bekämpfung von Algen in Oberflächenwasser nicht in Betracht kommt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Algizidpräparates zur Verhütung oder Bekämpfung von Algen, das keinerlei toxische Wirkung auf sonstige im Wasser lebende Organismen ausübt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen aufzufinden, die algizide Wirkung haben, aber keine toxische Wirkung auf andere im Wasser lebende Organismen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß unerwünschtes Algenwachstum auf zweckmäßige Weise bekämpft werden kann, ohne daß der Umwelt Schaden zugeführt wird, indem ein Präparat benutzt wird, das außer einem festen oder flüssigen inerten Trägermaterial eine Verbindung der allgemeinen Formel 1 enthält, in der

R_1 0 bis 3 Substituenten darstellt, die aus der Gruppe gewählt sind, die aus einem Halogenatom, einer gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkylgruppe mit 1 bis 16

Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, einer gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkoxy, Alkylthio- oder Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Phenoxo-, Phenylthio- oder C₇-C₉-Phenylalkylgruppe besteht, die erwünschtenfalls mit Halogen oder mit einer gegebenenfalls mit Fluor substituierten Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder in der

R₁ und die angeheftete Phenylgruppe zusammen eine Naphtylgruppe bilden;

R₂ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit Halogen oder Trifluormethyl substituierte Phenylgruppe ist;

R₃ eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt;

R₄ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und

R₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, oder in der

R₄ und R₅ zusammen eine Tetramethylen- oder Pentamethylengruppe bilden, oder R₂ und R₅ zusammen eine Äthylengruppe bilden,

oder ein Salz dieser Verbindung, unter der Voraussetzung, daß R₁ nicht 3 Halogenatome darstellt.

Besonders geeignet für diese Anwendung sind Präparate, die als Stoff mit Algizidwirksamkeit eine Verbindung der allgemeinen Formel 2 enthalten, in der

- R_2' ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe ist,
- R_3' eine Äthylen-, Trimethylen- oder 2-Methyläthylengruppe darstellt,
- R_6 und R_8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Chloratome oder Methylgruppen darstellen,
- R_7 ein Chloratom oder eine Methylgruppe ist, und in der, wenn R_6 und R_8 beide Wasserstoffatome darstellen, R_7 außerdem eine Trifluormethylgruppe, eine n-Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Cyclohexylgruppe darstellt, oder ein Salz dieser Verbindung, unter der Voraussetzung, daß nicht sowohl R_6 als auch R_7 und R_8 Chloratome sind, und unter der Voraussetzung, daß, wenn R_6 und R_8 beide Wasserstoffatome sind und R_7 ein Chloratom ist, R_3' eine Äthylengruppe darstellt.

Die wirksamsten der letzteren aktiven Stoffe sind Verbindungen der allgemeinen Formel 3, in der

R_7' eine Trifluormethyl-, n-Butyl- oder Cyclohexylgruppe ist.

Beispiele für Verbindungen mit einer hohen Algizidwirksamkeit sind

- (1) N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (2) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (3) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
- (4) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylen-diamin
- (5) N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin

- (6) N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (7) N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
- (8) N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (9) N-(4-Chlorphenyl)-N-phenyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (10) N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-propylamin
- (11) N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
- (12) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
- (13) N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (14) N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (15) N-(4-n-Propylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (16) N-(4-n-Nonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (17) N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (18) N-(2,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (19) N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
und Salze dieser Verbindungen.

Von diesen aktiven Stoffen sind die Verbindungen (3), (6), (7) und (17) besonders geeignet, weil bei diesen Verbindungen eine sehr starke Algizidwirksamkeit mit einer sehr niedrigen Toxizität in bezug auf andere im Wasser lebende Organismen gepaart ist.

Beispiele aktiver Stoffe, die auch mit Erfolg in Algizidpräparaten verwendet werden können, sind

- (20) N-[4-{2-(4-Chlorphenyl)-äthyl}phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (21) N-[4-{2-(4-Chlorphenyl)-äthyl}phenyl]-N',N'-diäthyl-trimetrimethylen-diamin

- (22) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-tert.-butyl-äthylendiamin
- (23) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-isopropyl-äthylendiamin
- (24) N-Phenyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (25) N-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylen-
damin
- (26) N-(3-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (27) N-(4-Chlorphenyl)-N'-methyl-N'-n-butyl-äthylendiamin
- (28) N-(4-Chlorphenyl)-2-piperidyläthylamin
- (29) N-(4-Bromphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (30) N-(3-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (31) N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethyl-äthylendiamin
- (32) N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-äthyl-äthylendiamin
- (33) N-Phenyl-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (34) N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)-isopropylamin
- (35) N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-isopropylamin
- (36) N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)-propylamin
- (37) N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
- (38) N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (39) N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-äthylen-
damin
- (40) N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-
damin
- (41) N-(4-Methylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (42) N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (43) N-(1-Naphtyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (44) N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
- (45) N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (46) N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-pentamethylendiamin
- (47) N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendia-
min

- (48) N-(4-Trifluormethylsulfonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (49) N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-piperazin
- (50) N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
- (51) N-(4-n-Hexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (52) N-(4-Tert.butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (53) N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-diamin
- (54) N-(4-n-Heptylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
- (55) N-(4-n-Octylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
und Salze dieser Verbindungen.

Wie aus den nachfolgenden Beispielen hervorgeht, wird bei Anwendung der Präparate nach der Erfindung Algenwachstum verhütet oder werden die Algen auf zweckmäßige Weise getötet. Bei derjenigen Konzentration, bei der eine befriedigende Algizidwirkung gefunden wird, wird keine Toxizität in bezug auf andere im Wasser lebende Organismen, wie Fische, festgestellt.

Die Algizidpräparate nach der Erfindung eignen sich zur Verhütung oder Bekämpfung von Algen von vielerlei Art, wie Vaucheria, Cladophora, Mougeotia, Hydrodictyon, Spirogyra, Eudogonium sp. und Enteromorpha. Die für die Anwendung geeignete Dosierung hängt u. a. von der Art und der Populationsdichte der zu bekämpfenden Algen sowie von den Bedingungen des Wassers, wie Temperatur, Strömung, pH-Wert und Härte, und von der Bodenbeschaffenheit ab.

In den Präparaten nach der Erfindung ist der Wirkstoff mit

festem Trägermaterial gemischt oder in flüssigem Trägermaterial gelöst oder dispergiert, wobei gegebenenfalls Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Dispergiermittel und Stabilisatoren hinzugefügt sind.

Beispiele für Präparate nach der Erfindung sind wäßrige Lösungen und Dispersionen, Lösungen in organischen Lösungsmitteln, dispergierbare Pulver, Pasten, mischbare Öle, Granulate und Pillen. Dispergierbare Pulver, Pasten und mischbare Öle sind Präparate in Konzentratform, die vor oder während Gebrauch verdünnt werden.

Nachstehend werden beispielsweise einige Präparatformen näher erläutert.

Granulare Präparate werden dadurch hergestellt, daß z. B. der Wirkstoff in ein Lösungsmittel aufgenommen oder in einem Verdünnungsmittel dispergiert und mit der erhaltenen Lösung oder Suspension, gegebenenfalls in Gegenwart eines Bindemittels, granulares Trägermaterial imprägniert wird. Ein granulares Präparat kann auch dadurch hergestellt werden, daß der Wirkstoff in Gegenwart von Gleit- und Bindemittel zusammen mit pulverförmigen Mineralien komprimiert und das Komprimat zu der gewünschten Korngröße desintegriert und ausgesiebt wird.

Dispergierbare Pulver werden dadurch hergestellt, daß 10 bis 80 Gewichtsteile eines festen inerten Trägers mit 10 bis 80 Gewichtsteilen des Wirkstoffes, 1 bis 5 Gewichtsteilen eines Dispergiermittels, wie z. B. die für diesen Zweck bekannten Ligninsulfonate oder Alkyl-naphthalinsulfonate, und vorzugsweise außerdem 0,5 bis 5 Gewichtsteilen

eines Netzmittels, wie Fettalkoholsulfate, Alkylarylsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte oder Polyoxyäthylenverbindungen, gemischt werden.

Für die Herstellung mischbarer Öle wird die wirksame Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, das vorzugsweise mit Wasser schlecht mischbar ist, wobei dieser Lösung ein Emulgator oder meistens mehrere Emulgatoren zugesetzt wird oder werden. Die Konzentration der wirksamen Verbindung in diesen mischbaren Ölen variiert gewöhnlich zwischen 2 und 50 Gew.%. Eine weitere flüssige und hochkonzentrierte primäre Zusammensetzung ist eine Lösung des Wirkstoffes in einer mit Wasser gut mischbaren Flüssigkeit, wobei dieser Lösung ein Dispergiermittel und gegebenenfalls ein oberflächenaktiver Stoff zugesetzt sind. Bei Verdünnung mit Wasser kurz vor oder während der Verspritzung wird dann eine wäßrige Dispersion des Wirkstoffes erhalten.

Für den Gebrauch in Oberflächenwasser werden oft wasserlösliche oder -dispergierbare Algizidpräparate oder granulare Präparate oder gegebenenfalls Kügelchen verwendet, die bewirken, daß sich der Wirkstoff mit einer gewünschten Geschwindigkeit in dem Wasser löst. Um die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser zu verbessern, können mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Aceton, Glykol oder Glykoläther, und ebenso ein Emulgator oder ein Emulgatoremisch, wie Polyoxyäthylenverbindungen, verwendet werden.

Für die Anwendung auf mit Wasser in Kontakt stehenden Wänden ("anti-fouling") wird der Wirkstoff in ein Wandkonservierungsmittel, wie eine Farbe, einen Lack oder einen Teer, aufgenommen.

In die Präparate nach der Erfindung können außerdem an sich bekannte Algizid- und Fungizidverbindungen aufgenommen werden. Dadurch wird der Wirkungsbereich des Präparats verbreitert. Außerdem kann Synergismus auftreten.

Für Anwendung in einem derartigen Kombinationspräparat kommen bekannte Algizidverbindungen in Betracht, wie für diesen Zweck brauchbare Harnstoffverbindungen und Triazine, und weiter 7-Oxabicyclo(2,2,1)heptan-2,3-dicarbonsäure und 2-Chloracetamido-3-chlor-1,4-naphthochinon.

Als geeignete Fungizide seien erwähnt:

1. Organische Zinnverbindungen, z. B. Triphenylzinnhydroxid und Triphenylzinnacetat
2. Alkylenbisdithiocarbamate, z. B. Zinkäthylenbisdithiocarbamat und Manganäthylenbisdithiocarbamat
3. 1-Acyl- oder 1-Carbamoyl-N-benzimidazol(-2)carbamate und 1,2-Bis-(3-alkoxycarbonyl-2-thiureido)-benzol
4. Carboxanilide, wie 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide, mit Methyl substituiertes 5,6-Dihydro-4H-pyran-3-carboxanilid und mit Methyl substituiertes Furan-3-carboxanilid

und weiter 2,4-Dinitro-6-(2-octylphenyl)-crotonat, 1-[Bis-dimethylamino)-phosphoryl]-3-phenyl-5-amino-1,2,4-triazol, N-Trichlormethylthiophthalimid, N-Trichlormethylthiotetrahydrophthalimid, N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N-phenyl-N,N'-dimethylsulfamid, Tetrachlorisophthalonitril, 2-(4'-Thia-

zoly)-benzimidazol, 5-Butyl-2-äthylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-dimethylsulfamat, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol, 1-(Isopropylcarbamoyl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-hydantoin, N-(1,1,2,2-Tetrachloräthylthio)-4-cyclohexen-1,2-carboximid, N-Trichlormethylmercapto-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid und N-tridecyl-2,6-dimethylmethyl-morpholin.

Wie oben bereits erwähnt wurde, hängt die bei der praktischen Anwendung gewünschte Dosierung des Präparats nach der Erfindung von verschiedenen Faktoren ab. Im allgemeinen gilt jedoch, daß günstige Ergebnisse mit einer Dosierung erzielt werden, die 0,1 bis 10 kg des Wirkstoffes pro Hektar Oberflächenwasser oder 0,05 bis 10 mg pro Liter Wasser entspricht.

Für die Anwendung auf mit Wasser in Kontakt stehenden Wänden wird der Wirkstoff in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.% in ein Wandkonservierungsmittel aufgenommen.

Einige Verbindungen, die in den Algizidpräparaten nach der Erfindung verwendet werden können, sind aus J. Am. Chem. Soc. 68, 2494 (1946) und J. Org. Chem. 26, 476 (1961) bekannt. In diesen Veröffentlichungen ist jedoch von irgendeiner Pestizidwirksamkeit nicht die Rede.

Eine Anzahl der Wirkstoffe ist neu. Daher bezieht sich die Erfindung auch auf neue Verbindungen der allgemeinen Formel 4 oder 5, in der R_9 eine Äthylen- oder Äthylidengruppe darstellt und R_2 , R_6 , R_7 und R_8 die oben genannte Bedeutung haben, sowie auf neue Verbindungen der allgemeinen Formel 6,

in der R_2'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit Halogen oder Trifluormethyl substituierte Phenylgruppe darstellt und R_4 , R_5 , R_6 , R_7 und R_8 die obengenannte Bedeutung haben, sowie auf neue Verbindungen der allgemeinen Formel 7, in der R_6 die obengenannte Bedeutung hat, R_8'' ein Wasserstoffatom, ein Chloratom oder eine Methylgruppe ist, mit der Maßgabe, daß, wenn R_8'' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R_7'' eine Methylgruppe darstellt und, wenn R_8'' ein Chloratom ist, R_7'' ein Fluoratom darstellt, und in der, wenn R_6 und R_8'' beide Wasserstoffatome darstellen, R_7'' außerdem eine Trifluormethyl-, Trifluormethoxy- oder Trifluormethylsulfonylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine p-Chlorphenoxygruppe oder eine p-Chlorphenylalkylgruppe mit 7 oder 8 Kohlenstoffatomen darstellt, und auf neue Verbindungen der allgemeinen Formel 8, in der R_4' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R_5' eine Alkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und R_8' ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom ist, sowie auf Salze der obengenannten Verbindungen.

Beispiele für neue Verbindungen nach der Erfindung sind

N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyläthylendiamin
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-phenyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin

N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-propylamin
N-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)-isopropylamin
N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-isopropylamin
N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)-propylamin
N-(4-Chlorphenyl)-N,N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-trimethylendi-
amin
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-tert.-butyl-äthylendiamin. HCl-Salz
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-isopropyl-äthylendiamin. HCl-Salz
N-(4-Chlorphenyl)-N'-methyl-N'-n-butyl-äthylendiamin
N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-
diamin
N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-n-propylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-n-Nonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-[4-[2-(4-Chlorphenyl)-äthyl]phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylen-
diamin
N-[4-[2-(4-Chlorphenyl)-äthyl]phenyl]-N',N'-diäthyl-tri-
methylendiamin
N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Trifluormethylsulfonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylen-
diamin
N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin

N-(4-n-Hexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Tert.butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-trimehtylendiamin
N-(4-n-Heptylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin
N-(4-n-Octylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin und
N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin.

Die neuen Verbindungen nach der Erfindung können auf eine für die Synthese verwandter Verbindungen bekannte Weise hergestellt werden.

So können Verbindungen der allgemeinen Formel 4 dadurch hergestellt werden, daß

(a) eine Verbindung der allgemeinen Formel 9, in der R_6 , R_7 und R_8 die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 10, in der X ein Halogenatom, eine Tosyloxygruppe oder eine Hydroxylgruppe ist und R_9 die obengenannte Bedeutung hat, zur Reaktion gebracht wird oder

(b) eine Verbindung der allgemeinen Formel 11, in der Y ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe darstellt und R_2 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, mit Diäthylamin oder

(c) eine Verbindung der allgemeinen Formel 12, in der R_2 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, hydriert wird oder

(d) eine Verbindung der allgemeinen Formel 13, in der R_9 die obengenannte Bedeutung hat, unter reduzierenden Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 9, in der R_2 , R_6 , R_7 und R_8 die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird.

Verbindungen der allgemeinen Formel 5 können dadurch hergestellt werden, daß

- (a) eine Verbindung der allgemeinen Formel 9, in der R_2 , R_6 , R_7 und R_8 die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 16, in der X und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (b) eine Verbindung der allgemeinen Formel 17, in der Y, R_2 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, mit Diäthylamin, oder
- (c) eine Verbindung der allgemeinen Formel 18, in der R_2 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, hydriert wird oder
- (d) eine Verbindung der allgemeinen Formel 19, in der R_2 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 die obengenannte Bedeutung haben, unter reduzierenden Bedingungen mit Diäthylamin zur Reaktion gebracht wird.

Verbindungen der allgemeinen Formel 6 können dadurch hergestellt werden, daß

- (a) eine Verbindung der allgemeinen Formel 20, in der R_6 , R_7 , R_8 und R_2'' die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 21, in der X, R_4 und R_5 die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (b) eine Verbindung der allgemeinen Formel 22, in der R_6 , R_7 , R_8 , R_2'' und Y die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 23, in der R_4 und R_5 die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (c) eine Verbindung der allgemeinen Formel 24 oder 25, in der R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_2'' die obengenannte Bedeutung haben, hydriert wird oder

(d) eine Verbindung der allgemeinen Formel 26, in der R_6 , R_7 , R_8 und R_2'' die obengenannte Bedeutung haben, unter reduzierenden Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 23, in der R_4 und R_5 die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder

(e) eine Verbindung der allgemeinen Formel 27, in der R_4 und R_5 die obengenannte Bedeutung haben, unter reduzierenden Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 28, in der R_6 , R_7 , R_8 und R_2'' die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird.

Verbindungen der allgemeinen Formel 7 können dadurch erhalten werden, daß

(a) eine Verbindung der allgemeinen Formel 29, in der R_6 , R_7'' und R_8'' die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 30, in der X die obengenannte Bedeutung hat, zur Reaktion gebracht wird oder

(b) eine Verbindung der allgemeinen Formel 31, in der R_6 , R_7'' , R_8'' und Y die obengenannte Bedeutung haben, mit Diäthylamin, oder

(c) eine Verbindung der allgemeinen Formel 32 oder 33, in der R_6 , R_7'' und R_8'' die obengenannte Bedeutung haben, hydriert wird oder

(d) eine Verbindung der allgemeinen Formel 34, in der R_6 , R_7'' und R_8'' die obengenannte Bedeutung haben, unter reduzierenden Bedingungen mit Diäthylamin, oder

(e) eine Verbindung der Formel 27, unter reduzierenden Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 29, in der R_6 , R_7'' und R_9'' die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird.

Verbindungen der allgemeinen Formel 8 können dadurch erhalten werden, daß

- (a) eine Verbindung der allgemeinen Formel 35, in der R_8' die obengenannte Bedeutung hat, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 36, in der X, R_4' und R_5' die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (b) eine Verbindung der allgemeinen Formel 37, in der R_8' und Y die obengenannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 38, in der R_4' und R_5' die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (c) eine Verbindung der allgemeinen Formel 39 oder 40, in der R_4' , R_5' und R_8' die obengenannte Bedeutung haben, hydriert wird oder
- (d) eine Verbindung der allgemeinen Formel 14, in der R_8' die obengenannte Bedeutung hat, unter reduzierenden Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 38, in der R_4' und R_5' die obengenannte Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht wird oder
- (e) eine Verbindung der allgemeinen Formel 15, in der R_4' den Bedingungen mit einer Verbindung der allgemeinen Formel 35, in der R_8' die obengenannte Bedeutung hat, zur Reaktion gebracht wird.

Die unter (a) und (b) genannten Reaktionen werden, wenn X ein Halogenatom oder eine Tosyloxygruppe darstellt, in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff, bei einer Temperatur zwischen 0 °C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise beim Siedepunkt des Lösungsmittels, durchgeführt. Diese Reaktionen werden gewöhnlich unter der Einwirkung einer Base,

z. B. eines Natrium- oder Kaliumcarbonats oder eines Amins und/oder eines Alkalimetalljodids, durchgeführt, Wenn Z eine Hydroxylgruppe ist, wird die unter (a) genannte Reaktion durch Erhitzung der Reaktionsteilnehmer, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise unter der Einwirkung einer starken Säure, wie Phosphorsäure, durchgeführt.

Die unter (c) genannte Hydrierung kann mit Hilfe eines Metallhydrids in einem inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem Äther, wie Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, bei einer Reaktionstemperatur zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise beim Siedepunkt des Lösungsmittels, durchgeführt werden; statt eines Metallhydrids kann Diboran als Reduktionsmittel verwendet werden.

Es kann auch eine katalytische Hydrierung durchgeführt werden, für die neben Wasserstoff ein Katalysator, z. B. Kupferchromit oder ein Edelmetallkatalysator, erforderlich ist.

Schließlich kann mit Hilfe von Natriumborhydrid oder mit Zink und Alkohol eine Reduktion erzielt werden; dann muß jedoch das Ausgangsamin zunächst in die entsprechende Chloriminoverbindung umgewandelt werden (Vilsmeier-Komplex).

Die unter (d) und (e) genannten reduzierenden Aminierungsreaktionen werden in einem inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkohol, bei einer Reaktionstemperatur zwischen 0 °C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels durchgeführt. Bei diesen Reaktionen sollen außerdem

ein Reduktionsmittel, z. B. Natriumborhydrid, Zink und Salzsäure oder Wasserstoff, und ein Katalysator, wie Raney-Nickel oder ein Edelmetallkatalysator, vorhanden sein.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Hand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin

5,15 g N,N-Diäthylaminoäthylchlorid.HCl, 7,92 g 3,4-Dichlor-N-methylanilin und 6,35 g Na_2CO_3 wurden 24 Stunden lang in 25 ml Toluol am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wurde eine Lösung von 1,8 g etwa 90%igen KOH in 25 ml Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diäthyläther extrahiert, wonach die organische Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert wurde. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wurde das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 10,5 g erhalten; das Produkt wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie identifiziert. Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (Aceton als Eluens) ergab 4,91 g eines ockerfarbigen Öles. Berechnungsindex $n_D^{25} = 1,5511$.

Auf entsprechende Weise wurden die nachstehenden Verbindungen hergestellt:

N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,
 $n_D^{25} = 1,5371$

N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,4829$$

N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,4838$$

N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5112$$

N-(4-Chlorphenyl)-N-phenyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin mit
Hilfe der Massenspektrographie identifiziert

N-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylendiamin

Schmelzpunkt 47 - 50 °C

N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5300$$

N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5327$$

N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5261$$

N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-
diamin, $n_D^{25} = 1,5170$

N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5392$$

N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,511$$

N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-trimethylen-
diamin, $n_D^{25} = 1,539$

N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,518$$

N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5197$$

N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$$n_D^{25} = 1,5204$$

N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5302$

N-(4-n-Propylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5127$

N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5305$

N-(4-n-Heptylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5050$

N-[4-{2-(4-chlorphenyl)-äthyl}phenyl]-N',N'-diäthyl-äthylen-
diamin, Schmelzpunkt 67 °C

N-(4-n-Octylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5013$

N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,467$

N-(4-Trifluormethylsulfonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylen-
diamin, $n_D^{25} = 1,521$

N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5180$

N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5141$

N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5260$

N-[4-{2-(4-Chlorphenyl)-äthyl}phenyl]-N',N'-diäthyl-tri-
methylendiamin, $n_D^{25} = 1,5565$

N-(4-n-Hexylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5070$

N-(4-Tert.butylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin,

$n_D^{25} = 1,5122.$

Beispiel 2

Herstellung von N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-propyl-
amin

2,31 g N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)-propionamid wurde in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde in 5 Minuten tropfenweise einer gerührten Suspension von 0,61 g Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht und dann über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurden nacheinander 0,6 ml Wasser, 1,5 ml 15%ige Natronlauge und 1,5 ml Wasser zugesetzt. Nach Abfiltrierung wurde die organische Schicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 2,06 g des gewünschten Produkts erhalten; die Identifikation erfolgte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. Das Produkt wurde mit Hilfe der Säulenchromatographie gereinigt (Aceton als Eluens Eluens), wobei 1,41 g eines orangefarbenen Öles erhalten wurde; $n_D^{25} = 1,5404$.

Auf entsprechende Weise wurden die nachstehenden Verbindungen hergestellt:

N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)isopropylamin, $n_D^{25} = 1,5268$

N,N-Diäthyl-2-(3,4-dichloranilino)isopropylamin, $n_D^{25} = 1,5402$

N,N-Diäthyl-2-(4-Chloranilino)propylamin, $n_D^{25} = 1,5270$.

Beispiel 3

Herstellung von N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-tert.-butyl-äthylendiamin-hydrochlorid

15,0 g 2-(3,4-Dichloranilino)-äthylchlorid, 19,2 g tert. Butylamin und etwa 1 g Natriumjodid wurden 26 Stunden lang bei 90 °C gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch

während eines Wochenendes bei Zimmertemperatur stehengelassen worden war, wurde das Produkt in Diäthyläther aufgenommen, nacheinander mit 2n Natronlauge und Natriumbicarbonatlösung ausgewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 15,85 g Produkt erhalten, das mit Hilfe der Säulenchromatographie gereinigt und dann mit einer alkoholischen HCl-Lösung in das HCl-Salz umgewandelt wurde. Schmelzpunkt 206 - 207 °C.

Auf entsprechende Weise, wobei jedoch Methyläthylketon als Lösungsmittel für die Reaktion verwendet wurde, wurde N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',-isopropyl-äthylendiamin-hydrochlorid erhalten; Schmelzpunkt 179 - 180 °C.

Beispiel 4

Herstellung von N-(4-Chlorphenyl)-N'-methyl-N'-n-butyl-äthylendiamin

5,70 g 2-(4-Chloranilino)-äthylchlorid, 5,28 g n-Butyl-methylamin und 6,36 g Na_2CO_3 wurden unter Rühren etwa 24 Stunden lang in Toluol als Lösungsmittel am Rückfluß gekocht. Nachdem eine Lösung von 1,80 g 90%iger KOH in 15 ml Wasser zugesetzt worden war, wurde das Reaktionsgemisch mit Diäthyläther extrahiert. Die Ätherschicht wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden etwa 6 g Produkt erhalten, das mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie identifiziert wurde. Das Produkt wurde über das HCl-Salz gereinigt, wonach 5,21 g eines hellbraunfarbigen Öls erhalten wurde;

Identifikation mit Hilfe der N.M.R.-Spektrographie.

Beispiel 5

Die Wirkstoffe wurden zu Präparaten verarbeitet, indem die Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, und zwar Äthoxyäthanol, und eines polyoxyäthylenierten Rizinusöls als Emulgator, in Wasser gelöst oder dispergiert wurden.

Das mit Algen infizierte Wasser wurde dadurch erhalten, daß Leitungswasser aus einem Graben gesammelten Algen zugesetzt wurde.

Nach Zusatz eines Präparates nach der Erfindung in verschiedenen Konzentrationen wurde die Algizidwirkung dadurch festgestellt, daß 2 Wochen nach dem Zusatz bestimmt wurde, ob, und wenn ja in welchem Maße, die Algen getötet waren. Die Prüfung erfolgte auf die folgenden Algen: Vaucheria, Cladophora, Mougeotia, Spirogyra, Eudogonium sp. und Enteromorpha.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die Wirksamkeit wurde wie folgt bewertet:

- = keine Mortalität
- + = Mortalität von 66 bis 80 %
- ± = Mortalität von 1 bis 65 %
- ++ = Mortalität von 81 bis 95 %
- +++ = Mortalität von 96 bis 100 %.

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)			
		Vaucheria	Clado- phora	Mouge- otia	Eudogoni- um sp.
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-tert.- butyl-äthylendiamin.HCl-Salz	2,0	+++			
	1,0	+++			
	0,4	+			
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-isopro- pyl-äthylendiamin.HCl-Salz	2,0	+++			
	1,0	+++			
	0,4	+			
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	2,0	+++	+++	+++	
	1,0	+++	+++	+++	
	0,4	++	+++	+++	
	0,2	±			
	0,1	±			
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0	+++	++	++	+++
	1,0	+++	±	+++	+++
	0,4	+++	±	+++	+++
	0,1	±		±	
N-Phenyl-N',N'-diäthyl-äthylen- diamin	2,0	++		++	
	1,0	±		+++	
	0,4	±		+	
N-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]- N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0	+++		++	
	1,0	++		±	
	0,4	±		±	

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)			
		Vaucheria	Clado- phora	Mouge- otia	Eudogonium sp.
N-(3-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ ++ -		+++ +++ ++	
N-(4-Chlorphenyl)-N'-methyl-N'-n- butyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ +			
N-(4-Chlorphenyl)-2-piperidyl- äthylamin	2,0 1,0 0,4	+++ ++ -			
N-(4-Bromphenyl)-N',N'-diäthyl-äthy- len-diamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ + ++ ++	++ ++ ++ ++ ++		+++ +++ ++
N-(3-Trifluormethylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ + ++	++ - -		
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethyl- äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ + ++			
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-äthyl- äthylendiamin.HCl-Salz	2,0 1,0 0,4	+++ +++ -			

3.12.1979
55 964 / 12Algizidwirkung (nach 2 Wochen)

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Vaucheria	Cladophora gyra	Eudogonium sp.
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ +++ ±	+++ ++ ++ ++	+++ +++ ++
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin.HCl-Salz	2,0 1,0 0,4	+++ +++ ±	+++ +++ ±	
N-Phenyl-N-methyl-N',N'-diäthylendiamin	2,0 1,0 0,4	++ ++ ±	++ ++ ±	
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ +++ + ±	+++ +++ +++ ++ ++	
N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ ++ -	+++ +++ ++ -	++ ++ ++ -
N-N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)-isopropylamin	2,0 1,0 0,4	+ ++ ++		

3.12.1979
55 964 / 12

Wirkstoff	Konz. in ml/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)	
		Vaucheria	Spirogyra
N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl- N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0	+++	
	1,0	+++	
	0,4	+	
	0,2		
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0	+++	
	1,0	+++	
	0,4	+++	
	0,2		
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	2,0	+++	
	1,0	+++	
	0,4	+++	
	0,2		
N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl- N',N'-diäthyl-trimethylendiamin	2,0	+	+++
	1,0	+	++
	0,4	-	-
N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0	+++	+++
	1,0	+++	+++
	0,4	+++	+
	0,2	++	
	0,1	+	

3.12.1979
55 964 / 12

Wirkstoff	Konz. in mg/l	<u>Algizidwirkung (nach 2 Wochen)</u>	
		Vaucheria	Mougeotia Spirogyra
N-(4-Methylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0	++ --	++ --
N,N-Diäthyl 2-(3,4-dichlor-anilino)isopropylamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ +	++ ++ +
N,N-Diäthyl 2-(4-chlor-anilino)propylamin	2,0 1,0	+++ -	++ -
N-(4-Chlorphenyl)-N-phenyl-n',N'-diäthyl-äthylendi-amin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ ++ ++	++ ++ ++ ++
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-di-äthyl-trimethylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ ++ -	++ ++ -
N,N-Diäthyl 2-(3,4-dichlor-anilino)propylamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ ++ ++	++ ++ ++ ++
N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ -	++ ++ -

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)	
		Vaucheria	Cladophora
N-(4-n-Butylphenyl)-N',N'-diäthyl-tri- methyldiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	++ +++ +++ +- -	++ + -
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methyl-N',N'- diäthyl-trimethyldiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ +++	++ ++ -
N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl- äthyldiamin	2,0 1,0 0,4	+++ + +	
N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N',N'-di- äthyl-äthyldiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ ++	+ -
N-(1-Naphthyl)-N',N'-diäthyl-äthylen- diamin, Oxalat	2,0 1,0 0,4	+++ ++ +	
N-(2,4-Dimethylphenyl)-N',N'-diäthyl- trimethyldiamin	2,0 1,0	+++ -	
N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'-diäthyl- äthyldiamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ +- -	+ ++

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)		
		Vauche- ria	Clado- phora	Entero- morpha
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-pen- tamethylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ -	±- ±- -	
N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'-di- äthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ +++ +++ ++	+++ + ±- ±- -	
N-(4-n-Propylphenyl)-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ +++ + ±	+ ±- ±- -	
N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	2,0 1,0	++ -		
N-[4-{2-(4-Chlorphenyl)-äthyl}phenyl]- N',N'-diäthyl-äthylendiamin	-2,0 1,0	±- ±- ±- ±- ±-		±-
N-(4-n-Nonylphenyl)-N',N'-diäthyl- diamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ +++ -		

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)			
		Vaucheria	Cladophora	Enteromorpha	
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ +		+++ ++ ++	+++ ++ ++
N-(4-Trifluormethylsulfonylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ + -		+++ + -	+++ + -
N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-piperazin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ +	++		++
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ +++ -	++ ++ +		++ ++ +
N-(2,4-Dichlorphenyl)-N',N'-di-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ +++ + -	+ ++ ++ ++		+ ++ ++ ++

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)	
		Vaucheria	Cladophora
N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	2,0	+++	
	1,0	+++	
	0,4	±	
N-(4-Cyclohexylphenyl)-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	2,0	+++	+++
	1,0	+++	++
	0,4	+++	++
	0,2	++	
	0,1	±	
N-[4-{2-(4-Chlorphenyl)-äthyl} phenyl]-N',N'-diäthyl- trimethylendiamin	2,0	+++	+++
	1,0	+++	+++
	0,4	+++	+++
	0,2	±	±
	0,1	±	±

Beispiel 6

Von den nach Beispiel 5 hergestellten Präparaten wurde die Fischtoxizität dadurch bestimmt, daß ein Präparat in verschiedenen Konzentrationen Wasser zugesetzt wurde, in dem sich Zebrafische bzw. Guppies befanden. Die Fischtoxizität wurde an Hand der Mortalitätsprozentsätze der Fische nach 96 Stunden bestimmt. In der nachstehenden Übersicht ist der Mortalitätsprozentsatz angegeben.

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Fischtoxizität nach 96 Stunden	
		Zebrafische	Guppies
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5 3	0 0	0 0
N-(3,4-Dichlorphenyl)- N',N'-diäthyl-äthylen- diamin	5 3 1	90 60 40	50 30 0
N-Phenyl-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	1		0
N-[4-(4-Chlorphenyloxy)- phenyl]-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	1		0
N-(3-Chlorphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	1		0
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	3 1	0 0	
N-Phenyl-N-methyl-N',N'-di- äthyl-äthylendiamin	5 3	0 0	
N-(3,4-Dichlorphenyl)-N- methyl-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	5 3	40 0	

214604

-35-

3.12.1979
55 964 / 12

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Fischtoxizität nach 96 Stunden	
		Zebrafische	Guppies
N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	5 3 1	90 0 0	
N-(4-Methylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	1		0

Beispiel 7

N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin (1) und N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin (2) wurden in Feldversuchen auf Algen geprüft. Dazu wurde ein flüssiges Präparat, das aus 25 Gew.% Wirkstoff, 10 Gew.% Emulgator (polyoxyäthyleniertes Rizinusöl) in 65 Gew.% Äthoxyäthanol bestand, in einem Algen enthaltenden Graben verspritzt. Der Graben enthielt die Algenarten Cladophora, Eudogonium und Spirogyra. Einige Zeit nach der Behandlung wurde festgestellt, ob, und wenn ja in welchem Maße, die Algen durch die Behandlung getötet worden waren. Vergleichsweise sind die Ergebnisse eines unbehandelten benachbarten Grabens aufgeführt. Die nachstehenden Ergebnisse sind Durchschnittswerte von fünf Versuchen; die Wirksamkeit wurde zwischen 0 und 10 bewertet: 0 kein Effekt, 10 vollständige Tötung.

Behandlung	Dosierung in ppm	Prüfung: ... Tage nach der Behandlung			
		1	2	5	9
mit (1)	0,2	5,0	5,0	4,0	7,0
mit (1)	0,4	5,0	5,0	5,0	7,0
mit (2)	0,2	4,0	4,0	4,0	7,5
mit (2)	0,4	4,0	6,0	6,0	9,0
unbehandelt	-	0	0	0	0

214604

-35-

3.12.1979
55 964 / 12

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Fischtoxizität nach 96 Stunden	
		Zebrafische	Guppies
N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	5 3 1	90 0 0	
N-(4-Methylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin	1		0

Beispiel 7

N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin (1) und N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin (2) wurden in Feldversuchen auf Algen geprüft. Dazu wurde ein flüssiges Präparat, das aus 25 Gew.% Wirkstoff, 10 Gew.% Emulgator (polyoxyäthyleniertes Rizinusöl) in 65 Gew.% Äthoxyäthanol bestand, in einem Algen enthaltenden Graben verspritzt. Der Graben enthielt die Algenarten Cladophora, Eudogonium und Spirogyra. Einige Zeit nach der Behandlung wurde festgestellt, ob, und wenn ja in welchem Maße, die Algen durch die Behandlung getötet worden waren. Vergleichsweise sind die Ergebnisse eines unbehandelten benachbarten Grabens aufgeführt. Die nachstehenden Ergebnisse sind Durchschnittswerte von fünf Versuchen; die Wirksamkeit wurde zwischen 0 und 10 bewertet: 0 kein Effekt, 10 vollständige Tötung.

Behandlung	Dosierung in ppm	Prüfung: ... Tage nach der Behandlung			
		1	2	5	9
mit (1)	0,2	5,0	5,0	4,0	7,0
mit (1)	0,4	5,0	5,0	5,0	7,0
mit (2)	0,2	4,0	4,0	4,0	7,5
mit (2)	0,4	4,0	6,0	6,0	9,0
unbehandelt	-	0	0	0	0

Wirkstoff	Konz. in mg/l	Algizidwirkung (nach 2 Wochen)		
		Vaucheria	Cladophora	Enteromorpha
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ ±		+++ ± ±
N-(4-Trifluormethylsulfonylphenyl)- N',N'-diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4	+++ + -		± ±
N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl- piperazin	2,0 1,0 0,4	+++ +++ ±	±	
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2	+++ +++ +++ -	+++ ++	
N-(2,4-Dichlorphenyl)-N',N'-di- äthylendiamin	2,0 1,0 0,4 0,2 0,1	+++ +++ +++ + -	++ ++ ++ +	

Der Sauerstoffgehalt im Graben war, wie sich herausstellte, nach der Behandlung nicht oder nahezu nicht beeinflusst, wie aus den nachstehenden Ergebnissen hervorgeht:

Behandlung	Dosierung in ppm	Sauerstoffmessung: ... Tage nach der Behandlung				
		1	2	5	9	19
mit (1)	0,2	14,9	10,8	9,8	8,2	8,9
mit (1)	0,4	11,7	9,0	9,0	5,4	10,1
unbehandelt	-	9,4	9,6	9,8	6,9	11,9

Im Graben vorhandenes Phytoplankton, u. a. Chlamydomonas, Scenedesmus, Trachelomonas und Melosira, wurde vor und nach der Behandlung mit einem die Verbindung (1) enthaltenden Präparat in Konzentrationen (an Wirkstoff) von 0,5, 1,0 und 2,0 ppm. gezählt. Aus diesen Zählungen ergab sich, daß die Behandlung keinen Einfluß auf die Anzahl von Arten in der Planktonpopulation und auf ihre Dichte ausübte.

Beispiel 8

Die Verhütung von Algenwachstum (präventive Wirkung) auf mit Wasser in Kontakt stehenden Wänden ("antifouling") wurde dadurch geprüft, daß N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthylendiamin in eine mit einer Membran verschlossene Kunststoffdose gebracht und diese Dose auf einem Floß Meereswasser ausgesetzt wurde. Nach etwa 3 Monaten konnte kein Algenwachstum auf der Membran festgestellt werden, dies im Gegensatz zu einer gleichen Dose, in der kein Wirkstoff vorhanden gewesen war; die Membran der letzteren Dose war nach dieser Periode völlig mit Algen bedeckt.

Beispiel 9

Außer der Fischtoxizität gibt die Toxizität in bezug auf *Daphnia magna* (Wasserfloh) eine gute Anzeige über die Sicherheit beim Gebrauch von Stoffen in Oberflächenwasser.

Die Versuche wurden unter den nachstehenden Bedingungen durchgeführt:

Versuchstiere: *Daphnia magna*; Alter am Anfang des Versuchs 4 bis 28 Stunden; 20 Tiere pro Versuch; während des Versuchs wurden die Tiere nicht gefüttert;

Wasser: 200 ml frisches Leitungswasser; bei den Wiederholungen (siehe unten) wurde 75 % dieses Wassers erfrischt;

Temperatur 18 °C.

Die Versuche wurden zweimal wiederholt. Die Stoffe wurden in sehr hohen Konzentrationen, und zwar 5 ppm, geprüft, um eine gute Unterscheidung zwischen den zu prüfenden Stoffen zu ermöglichen. Nach 48 Stunden wurde die Anzahl von Wasserflühen bestimmt, die immobil geworden waren. Die folgenden mittleren Ergebnisse wurden erzielt:

Tabelle

Wirkstoff	Konz. in ppm.	Immobilität in %
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	5	28
N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl- trimethylendiamin	5	21
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'- diäthyl-trimethylendiamin	5	16

3.12.1979

55 964 / 12

Wirkstoff	Konz. in ppm.	Immobilität in %
N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	25
N-(4-Chlorphenyl)-N-äthyl-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	30
N-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	32
N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	7
N-(4-Methylphenyl)-N',N'-diäthyl- äthylendiamin	5	30
N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	30
N-(3-Chlor-4-fluorphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	33
N-(4-Trifluormethoxyphenyl)-N',N'- diäthyl-äthylendiamin	5	38
N,N-Diäthyl-2-(4-chloranilino)- propylamin	5	39
N-(2,4,5-Trichlorphenyl)-äthylen- diamin (bekannt)	5	100
Kontrolle	-	0

Der ziemlich hohe Immobilitätsprozentsatz ist auf die hohe Dosierung, und zwar 5 ppm., zurückzuführen.

Aus dem nachstehenden Versuch ergibt sich, daß die Verbindungen in der Praxis bei niedrigeren Gebrauchskonzentrationen von 0,1 bis 1,0 ppm. nicht oder nahezu nicht toxisch in bezug auf Wasserflöhe sind:

In dreimal die Woche erfrischem Wasser wurde der Mortalitätsprozentsatz von *Daphnia magna* unter konstanter Belastung mit einem Präparat mit Algizidwirksamkeit ermittelt. Als Wirkstoff wurde N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylen-diamin (1) verwendet. Die Konzentration an Wirkstoff im Wasser wurde dadurch konstant gehalten, daß bei jeder Erfrischung des Wassers eine berechnete Menge des Präparats zugesetzt wurde. Die folgenden Ergebnisse wurden erzielt:

Behandlung	Dosierung in ppm.	Mortalitätsprozentsatz nach ... Wochen		
		1	2	3
mit (1)	0,1	0	0	13
mit (1)	1,0	5	10	37
unbehandelt	-	4	15	22

Patentansprüche

1. Algizidpräparat, gekennzeichnet dadurch, daß das Präparat außer einem festen oder flüssigen Trägermaterial eine Verbindung der allgemeinen Formel 1 enthält, in der

R₁ 0 bis 3 Substituenten darstellt, die aus der Gruppe gewählt sind, die aus einem Halogenatom, einer gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, einer gegebenenfalls mit Halogen substituierten Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Phenoxy-, Phenylthio- oder C₇-C₉-Phenylalkylgruppe besteht, die erwünschtenfalls mit Halogen oder mit einer gegebenenfalls mit Fluor substituierten Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder in der

R₁ und die angeheftete Phenylgruppe zusammen eine Naphtylgruppe bilden;

R₂ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit Halogen oder Trifluormethyl substituierte Phenylgruppe ist;

R₃ eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt;

- R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und
 R_5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, oder in der
 R_4 und R_5 zusammen eine Tetramethylen- oder Pentamethylen-
gruppe bilden, oder R_2 und R_5 zusammen eine Äthylen-
gruppe bilden,
oder ein Salz dieser Verbindung, unter der Voraussetzung,
daß R_1 nicht 3 Halogenatome darstellt.
2. Präparat nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der
aktive Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen
Formel 2 ist, in der
 R_2^1 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine
Phenylgruppe ist,
 R_3^1 eine Äthylen-, Trimethylen- oder 2-Methyläthylen-
gruppe darstellt,
 R_6 und R_8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-
atome, Chloratome oder Methylgruppen darstellen,
 R_7 ein Chloratom oder eine Methylgruppe ist, und in der
 R_6 und R_8 beide Wasserstoffatome darstellen, R_7 außer-
dem eine Trifluormethylgruppe, eine n-Alkylgruppe mit
2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Cyclohexyl-
gruppe darstellt, oder ein Salz dieser Verbindung,
unter der Voraussetzung, daß nicht sowohl R_6 als auch
 R_7 und R_8 Chloratome sind, und unter der Voraussetzung,
daß, wenn R_6 und R_8 beide Wasserstoffatome sind und
 R_7 ein Chloratom ist, R_3^1 eine Äthylengruppe darstellt.
3. Präparat nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der
aktive Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel
3 ist, in der
 R_7^1 eine Cyclohexyl-, Trifluormethyl- oder n-Butylgruppe

214604

-42-

3.12.1979

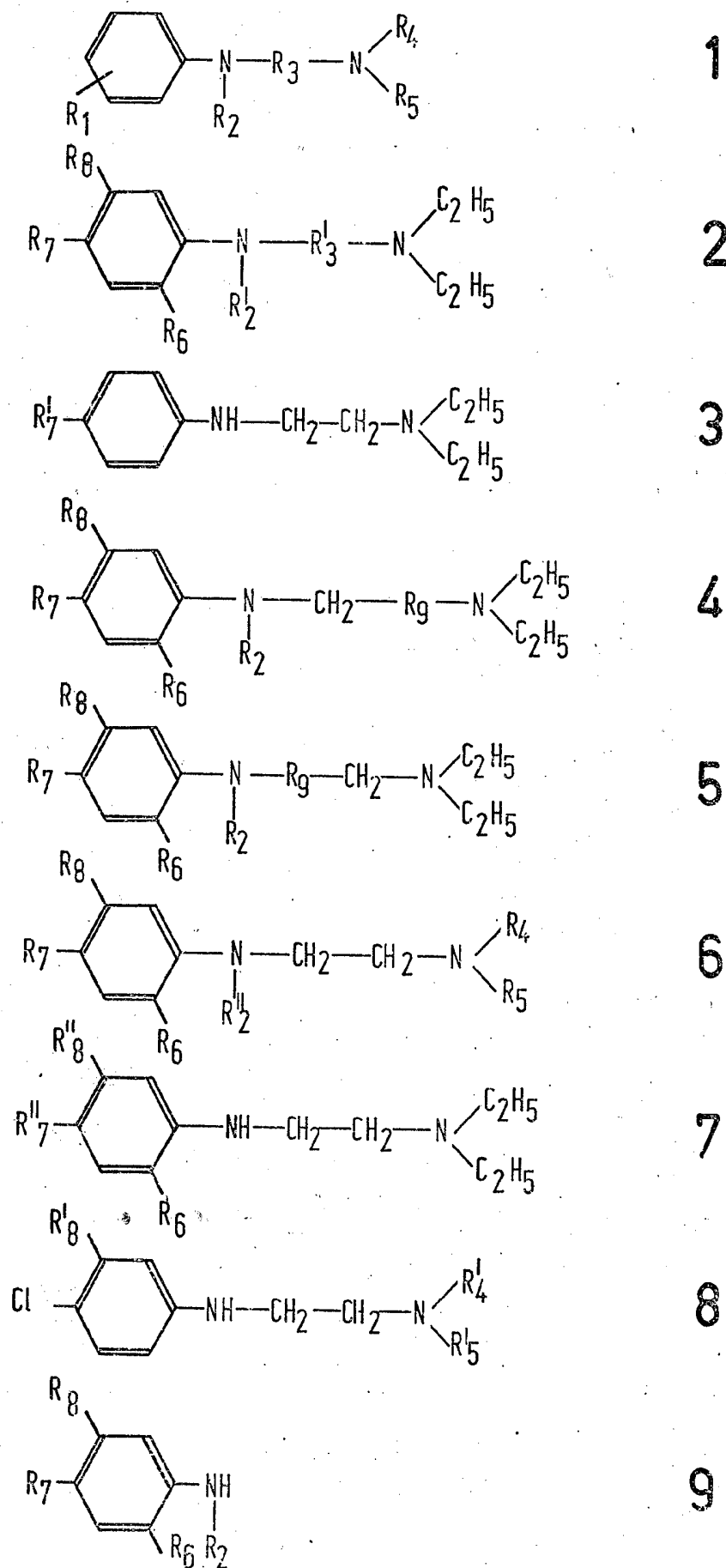
55 964 / 12

ist.

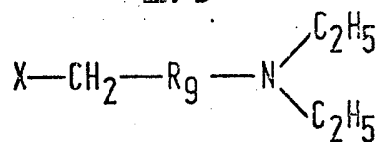
4. Präparat nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der aktive Bestandteil eine Verbindung ist, die aus der Gruppe gewählt ist, die aus N-(3,4-Dichlorphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin, N-(4-Trifluormethylphenyl)-N',N'-diäthyl-trimethylendiamin und N-(2,4,5-Trimethylphenyl)-N',N'-diäthyl-äthylendiamin besteht.
5. Verfahren zur Herstellung eines Präparats nach einem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß in das Präparat neben einem festen oder flüssigen inerten Trägermaterial eine Verbindung der allgemeinen Formel 1, in der R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 die im Punkt 1 gegebene Bedeutung haben, oder ein Salz dieser Verbindung aufgenommen wird, wobei erwünschtenfalls andere Algizidverbindungen und/oder Zusatzstoffe, wie Dispersierungsmittel und Stabilisatoren, hinzugefügt werden.

Hierzu 5 Seiten Formeln

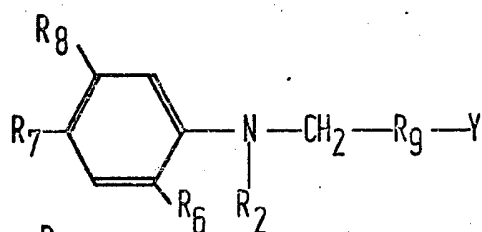
1/5



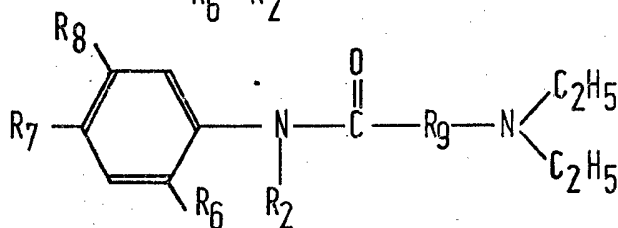
2/5



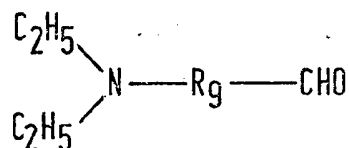
10



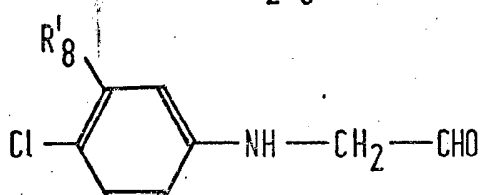
11



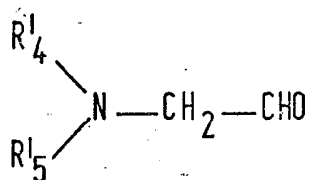
12



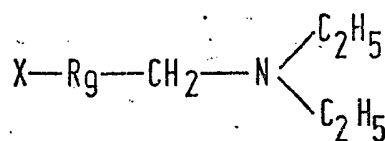
13



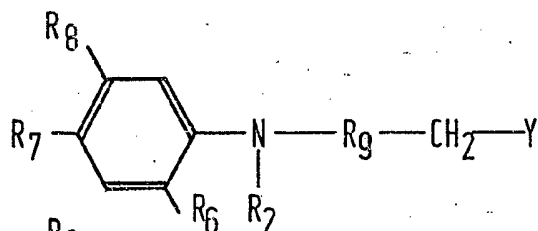
14



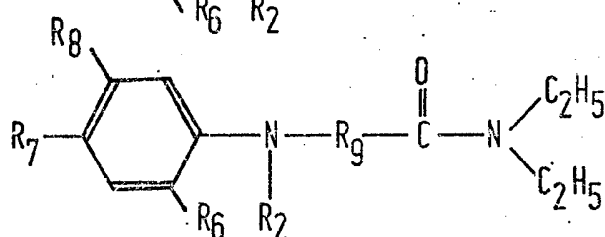
15



16

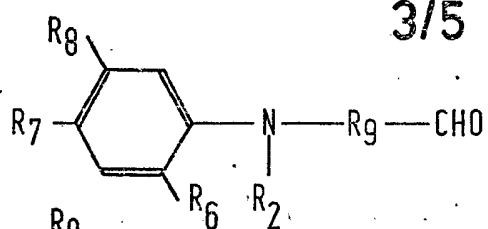


17

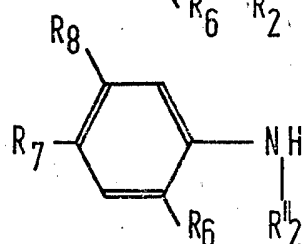


18

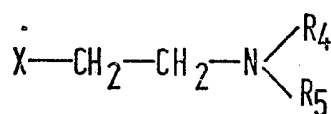
3/5



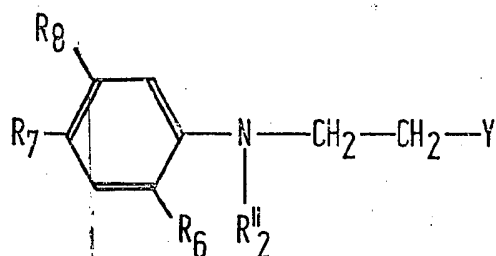
19



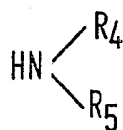
20



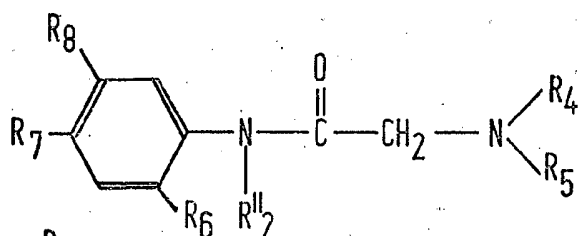
21



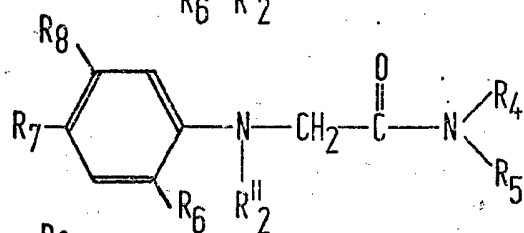
22



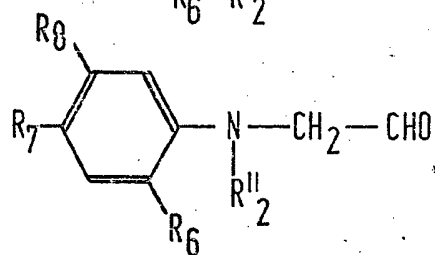
23



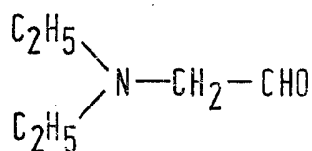
24



25

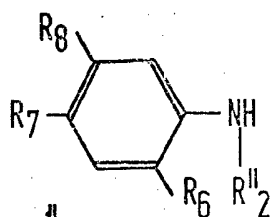


26

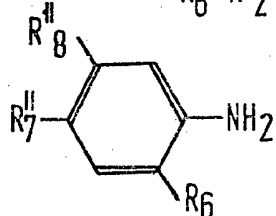


27

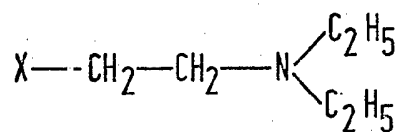
4/5



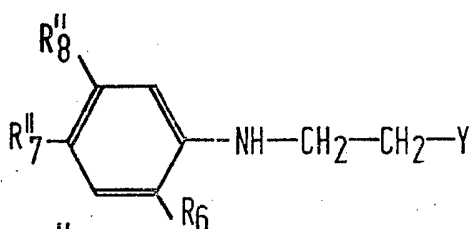
28



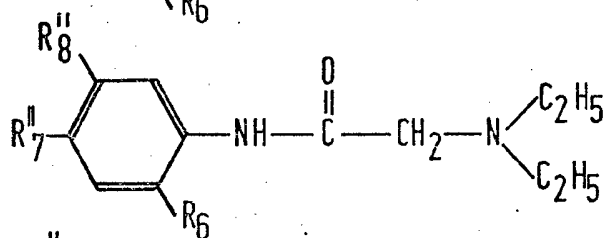
29



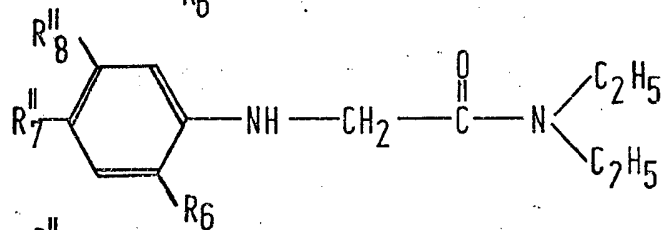
30



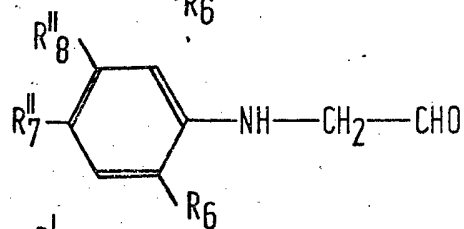
31



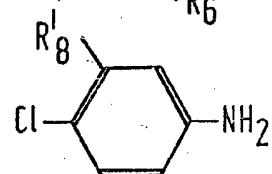
32



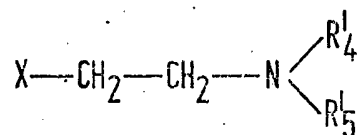
33



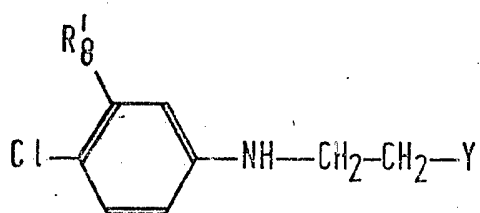
34



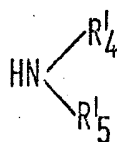
35



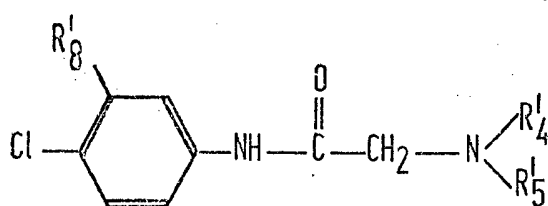
36



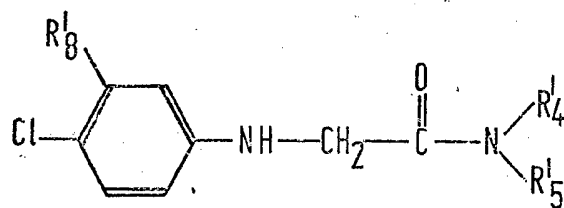
37



38



39



40