



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 258 170 A5

 4(51) A 01 N 43/84
 A 01 N 37/18
 A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

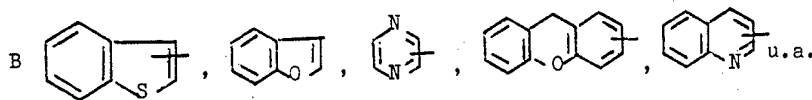
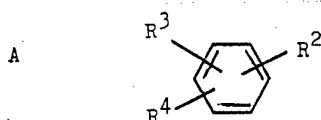
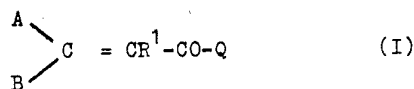
(21)	AP A 01 N / 295 092 8	(22)	08.10.86	(44)	13.07.88
(31)	P3536029.1	(32)	09.10.85	(33)	DE
	P3541718.8		26.11.85		
	P3615447.4		07.05.86		

- (71) siehe (73)
 (72) Curtze, Jürgen, Dr.; Pieper, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Nickl, Josef, Dr. Dipl.-Chem.; Becher, Heinz-Manfred, Dr.; Albert, Guido, Dr. Dipl.-Ing.-Agr.; Drandarevski, Christo, Dr.; Lust, Sigmund, Dr.; Schröder, Ludwig, Dr. Dipl.-Chem., DE
 (73) Celamerck GmbH & Co. KG, Ingelheim, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Fungizide Mittel

(55) starke mikrobizide und fungizide Wirkung, Blattwirkung und systemische Wirkung, gute Pflanzenverträglichkeit, geeignet als Pflanzenschutzmittel

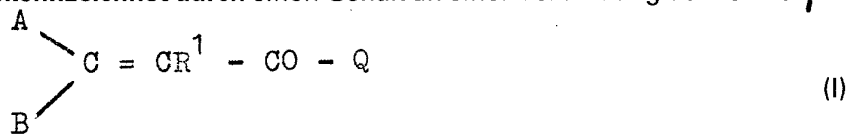
(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen fungiziden Mitteln neue Arylsäureamide der Formel (I) angewandt, worin beispielsweise bedeuten:



R¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Carboxy, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl u. a. Q NR⁸R⁹ u. a. R⁸, R⁹ gleich oder verschieden Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl u. a.

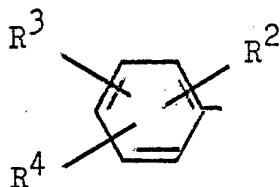
Patentansprüche:

1. Fungizide Mittel,
- gekennzeichnet durch**
- einen Gehalt an einer Verbindung der Formel,

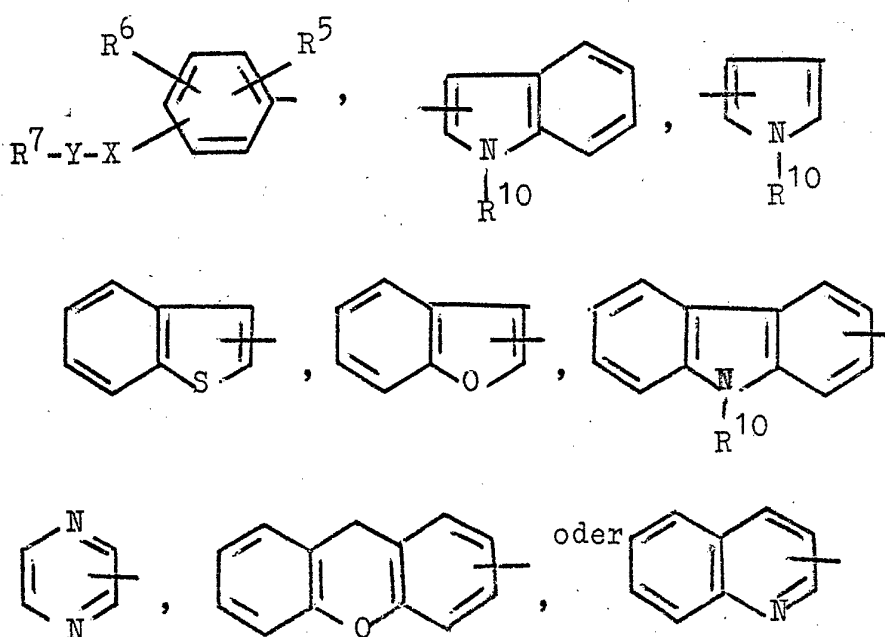


in der

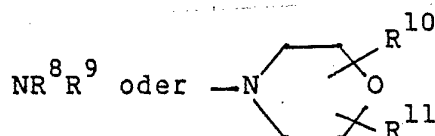
A für



B für



R^1 für Wasserstoff; Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 Q für



steht,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff; Halogen, Nitro; Cyano; Carboxy; Hydroxy; C_1 - C_4 -Alkoxy; C_1 - C_4 -Alkyl-S(O)p (mit $p = 0, 1, 2$), C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-S(O)p (mit $p = 0, 1, 2$) stehen,

R^8 und R^9 , die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff;
 die folgenden gegebenenfalls substituierten Reste: C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl,

C_3 - C_7 -Alkenyl, C_3 - C_7 -Alkynyl oder Alkoxyalkyl stehen,
 R^{10} und R^{11} , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Benzyl, Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, als Substituenten in Hetaryl oder Hetaryloxy auch für Halogen, Amino oder Mono- oder

Di-niederalkylamino stehen, oder gemeinsam für $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$,

X-Y für eine Einfachbindung;

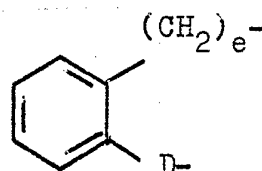
-O-; -S(O)p- (mit $p = 0, 1, 2$); -CONR¹⁰-; -NR¹⁰CO-; NR¹¹CONR¹⁰; -N=N-; -CHR¹⁰S(O)p-; -CHR¹⁰O-; (mit $p = 0, 1, 2$); -SO₂NR¹⁰-; -N=CH-; -C_nH_{2n}- (mit $n = 1$ bis 10); -CH=CH-; -NR¹⁰CSNR¹¹-; -NR¹⁰-; -R¹⁰N-CHR¹¹-; -CHR¹⁰NR¹¹-; -O-CHR¹⁰-; -S(O)p-CHR¹⁰- (mit $p = 0, 1, 2$); -NR¹⁰SO₂- oder -OSO₂-; -O₂SO-; -O₂S-NR¹⁰-; -C≡C-; -S-S-; -CHOH-; -CO-; >C=CH_2 ; >C=CH-COOH ; -NH-NH-; -N(O)=N-; -CH $\xrightarrow{\text{O}}$ CH-; -N=CH-; -N(R¹⁰)-N=CH-; -N(R¹⁰)-NH-CO-; -NH-CH=CH-; $\text{>CH-C}_6\text{H}_5$; -COCH₂O-; -CO-CH₂S-; COCH₂NR¹⁰-; -OCH₂CO-; -SCH₂CO-; -CH=N-; -NR¹⁰CH₂CO-; -CH=NO-; -CH₂O-CONR¹⁰-; -CH₂O-CO-; -S-CH₂-; -CH₂CO-; -CO-O-; -O-CO-; -CO-S oder -S-CO- steht;
R⁷ für Wasserstoff; NR¹⁰R¹¹; PO(OR¹⁰)(OR¹¹); (CH₂)_q-CO-O-R¹⁰ (mit $q = 0, 1, 2, 3$); Cyano;
CONR¹⁰R¹¹; SO₂NR¹⁰R¹¹;

Tri-Niederalkyl-silyl; bis zu zweifach durch R¹⁰ und R¹¹ substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy; [(1-Formylamino-2,2,2-trichlor)ethyl]amino; 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(morpholin-4-yl)-propylen-3-on;

die folgenden, gegebenenfalls substituierten Reste: Phenyl, Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome unterbrochen, Cycloalkyl, gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome und/oder Stickstoff unterbrochen, phenylsubstituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl oder Naphthyl steht,

wenn X-Y für eine Einfachbindung steht, können R⁷ und R⁶ außerdem gemeinsam für eine vicinale gegebenenfalls mehrfach substituierte Brücke der Formel

-(CH₂)_n-E- (mit $n = 2, 3$), -(CH=CH)-D oder



(mit $e = 0$ oder 1)

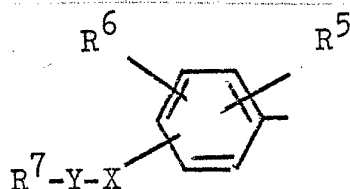
stehen;

wobei

E für CH₂; O; S oder NR¹⁰

D für CH₂; O; S; NR¹⁰; -CH₂-CH₂- oder -CH=CH- steht, und gegebenenfalls ihre Salze neben üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen und gegebenenfalls einem oder mehreren zusätzlichen Wirkstoffen.

- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I A für 3,4-Dimethoxyphenyl, 3-Ethoxy-4-methoxyphenyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl, 3-Methyl-4-methoxyphenyl, 3-Brom-4-methoxyphenyl, 3-Ethyl-4-methoxyphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dichlor-4-Aminophenyl steht und B, Q und R¹ die obige Bedeutung haben.
- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen nach Anspruch 2 R¹ Wasserstoff bedeutet.
- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen nach Anspruch 1, 2 oder 3 Q für NR⁸R⁹, worin R⁸ und R⁹ C₁-C₄-Alkyl ist, oder für die Morpholinogruppe steht.
- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 B für



steht, worin -X-Y- eine Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -CH₂O-, -OCH₂- oder -N=N- bedeutet.

- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen nach Anspruch 5 R⁵ und R⁶ Wasserstoff bedeuten, -X-Y- eine Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel oder -N=N- darstellt und R⁷ für ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR¹⁰ ein- oder mehrfach

unterbrochenes, gegebenenfalls hydroxy- oder C₁-C₄-alkylsubstituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder bis zu zweifach durch R¹⁰ und R¹¹ substituiertes Hetaryl steht.

7. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aktive Wirkstoff 3-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid ist.
8. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aktive Wirkstoff 3-(4-n-Butylphenyl)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid ist.
9. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aktive Wirkstoff 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid ist.
10. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aktive Wirkstoff 3-[4-(4-Chlorphenyl)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure-methyl-ethyl-amid ist.
11. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der aktive Wirkstoff 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure-methyl-ethylamid ist.
12. Verwendung von Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11 gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren fungiziden Wirkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zur Bekämpfung phytopathogener Pilze, insbesondere des falschen Mehltaus eingesetzt werden.
13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1 bis 11 nach an sich bekannten Methoden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
 - a) eine Acrylsäure der Formel



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fungizide Mittel mit einem Gehalt an neuen Acrylsäureamiden. Die erfindungsgemäßen Mittel werden angewandt als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als mikrobizide Mittel in der Landwirtschaft.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Verbindungen mit mikrobizider Wirkung bisher als Wirkstoff in fungiziden Mitteln für den Pflanzenschutz angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln für den Pflanzenschutz mit starker fungizider und mikrobizider Wirkung sowie guter Pflanzenverträglichkeit.

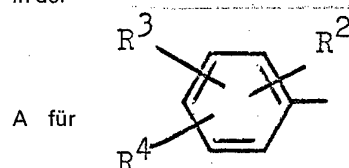
Darlegung des Wesens der Erfindung

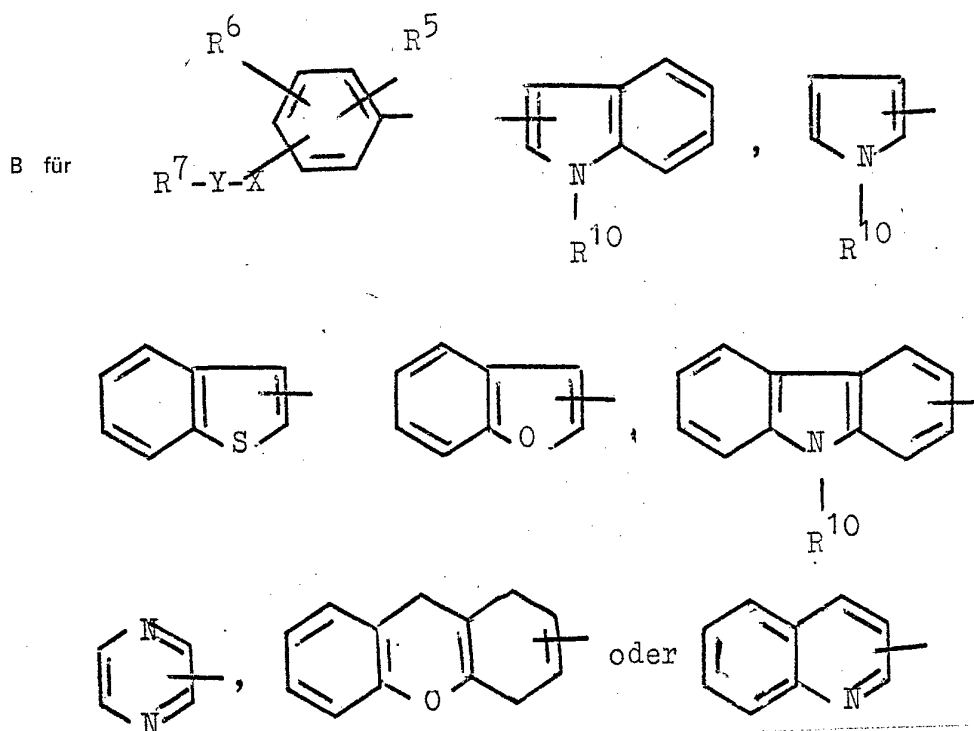
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die als Wirkstoff in fungiziden Mitteln geeignet sind.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen fungiziden Mitteln neue Acrylsäureamide der Formel

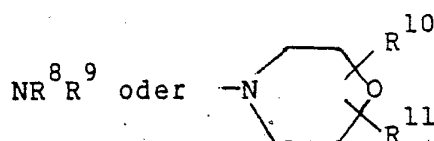


angewandt,
in der





R¹ für Wasserstoff; Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
Q für



steht,

R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff; Halogen; Nitro; Cyano; Carboxy; Hydroxy;
C₁-C₄-Alkoxy; CONR¹⁰R¹¹;
NR¹⁰R¹¹; NR¹⁰-CO-R¹¹;

oder für die folgenden, gegebenenfalls substituierten Reste:

C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Alkyl-S(O)_p (mit p = 0, 1, 2),
C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder
Phenyl-S(O)_p (mit p = 0, 1, 2) stehen,

R⁸ und R⁹, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff;

die folgenden, gegebenenfalls substituierten Reste: C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, C₃-C₇-Alkenyl, C₃-C₇-Alkynyl
oder Alkoxyalkyl stehen,

R¹⁰ und R¹¹, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Benzyl, Phenyl oder C₁-C₄-Alkyl, als Substituenten in
Hetaryl oder Hetaryloxy auch für Halogen, Amino oder Mono- oder Di-niederalkylamino stehen, oder gemeinsam für -(CH₂)₄-
oder -(CH₂)₅-,

X-Y für eine Einfachbindung;

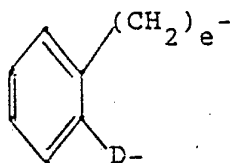
-O-; -S(O)_p- (mit p = 0, 1, 2); -CONR¹⁰-; -NR¹⁰CO-; NR¹¹CONR¹⁰; -N=N-; -CHR¹⁰-S(O)_p-; -CHR¹⁰O-; (mit p = 0, 1, 2);
-SO₂NR¹⁰-; -N=CH-; -C_nH_{2n}- (mit n = 1 bis 10); -CH=CH-; -NR¹⁰CSNR¹¹-; -NR¹⁰-; -R¹⁰N-CHR¹¹-; -CHR¹⁰NR¹¹-; -O-CHR¹⁰-;
-S(O)_p-CHR¹⁰- (mit p = 0, 1, 2); -NR¹⁰SO₂- oder -OSO₂-; -O₂SO-; -O₂S-NR¹⁰-; -C≡C-; -S-S-; -CHOH-; -CO-;
>C=CH₂; >C=CH-COOH; -NH-NH-; -N(O)=N-; -CH<CH-; -N=CH-; -N(R¹⁰)-N=CH-; -N(R¹⁰)-NH-CO-;
-NH-CH=CH-; -CH-C₆H₅-; -COCH₂O-; -CO-CH₂S-; -COCH₂NR¹⁰-; -OCH₂CO-; -SCH₂CO-; -CH=N-; -NR¹⁰CH₂CO-; -CH=NO-;
-CH₂O-CONR¹⁰-; -CH₂O-CO-; -S-CH₂-; -CH₂CO-; -CO-O-; -O-CO-; -CO-S- oder -S-CO steht;

R⁷ für Wasserstoff; NR¹⁰R¹¹; PO(OR¹⁰)(OR¹¹); (CH₂)_q-CO-O-R¹⁰ (mit q = 0, 1, 2, 3); Cyano; CONR¹⁰R¹¹; SO₂NR¹⁰R¹¹;
Tri-Niederalkyl-silyl; bis zu zweifach durch R¹⁰ und R¹¹ substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy; [(1-Formylamino-2,2,2-trichlor)ethyl]amino; 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(morpholin-4-yl)-prop-1-en-3-on;

die folgenden, gegebenenfalls substituierten Reste: Phenyl, Alkyl mit bis zu 12C-Atomen gegebenenfalls auch durch Sauerstoff
und/oder Schwefelatome unterbrochen, Cycloalkyl, gegebenenfalls auch durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome und/oder
Stickstoff unterbrochen, phenylsubstituiertes C₁-C₃-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl,
C₂-C₆-Alkynyl, C₅-C₈-Cycloalkenyl oder
Naphthyl steht,

wenn X-Y für eine Einfachbindung steht, können R⁷ und R⁶ außerdem gemeinsam für eine vicinale gegebenenfalls mehrfach
substituierte Brücke der Formel

$-(CH_2)_n-E-$ (mit $n = 2, 3$), $-(CH=CH)-D$ oder



(mit $e = 0$ oder 1)

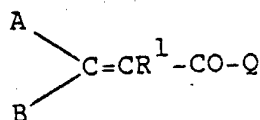
stehen;

wobei

E für CH_2 ; O; S oder NR^{10}

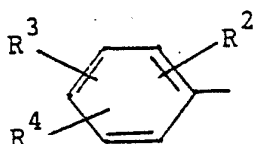
D für CH_2 ; O; S; NR^{10} ; $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH=CH-$ steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel

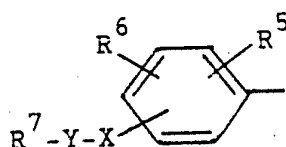


(I)

in der



A für

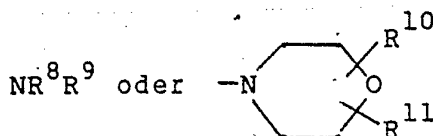


B für

oder gegebenenfalls substituiertes p-Biphenyl,

R^1 für Wasserstoff; ferner auch für Halogen, Cyano oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_4 -Alkyl steht,

Q für



steht, wobei R^8 und R^9 insbesondere für C_1-C_4 -Alkyl stehen, vor allem für R^8 gleich Methyl und R^9 gleich C_1-C_4 -Alkyl, etwa Methyl, Ethyl, Propyl, und R^{10} und R^{11} vor allem für Wasserstoff stehen,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff; Halogen; Nitro, Cyano; Carboxy; Hydroxy; C_1-C_4 -Alkoxy; Carbonyl; $CONR^{10}R^{11}$; $NR^{10}R^{11}$; $NR^{10}COR^{11}$

oder die gegebenenfalls substituierten Reste: C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkyl-S(O)p; (mit $p = 0, 1, 2$); C_3-C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-(SO)p- (mit $p = 0, 1, 2$) stehen,

R^8 und R^9 , die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff;

die gegebenenfalls substituierten Reste: C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl; Phenyl; Benzyl, C_3-C_4 -Alkenyl, Propargyl oder Alkoxyalkyl stehen,

R^{10} und R^{11} , die gleich oder verschieden sein können für Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl stehen.

Die bevorzugten Bedeutungskombinationen für X-Y und R^7 sind:

- wenn X-Y für eine Einfachbindung steht, ist R^7 , gegebenenfalls substituiertes C_4-C_{12} -Alkyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder C_3-C_7 -Cycloalkyl; gegebenenfalls substituiertes Naphthyl oder bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy oder $PO(OR^{10})(OR^{11})$;
- wenn X-Y für O oder S(O)p (mit $p = 0, 1, 2$) steht, ist R^7 Wasserstoff oder substituiertes Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl, Naphthyl; $PO(OR^{10})(OR^{11})$; $COOR^{10}$ (mit $R^{10} \neq H$) gegebenenfalls substituiertes Pyridyl oder Tri-niederalkylsilyl;
- wenn X-Y für $NR^{10}CO$ steht, ist R^7 gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder Cycloalkyl; durch R^{10} und R^{11} bis zu zweifach substituiertes Hetaryl oder Hetaryloxy oder $NR^{10}R^{11}$;
- wenn X-Y für $NR^{10}CSNR^{11}$ oder $NR^{10}CONR^{11}$ steht, ist R^7 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder C_3-C_7 -Cycloalkyl oder $NR^{10}R^{11}$; bedeutet
- wenn X-Y für $N=N$ steht, ist R^7 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl;
- wenn X-Y für $CHR^{10}-NR^{11}$; $-CHR^{10}-O$ oder $-CHR^{10}S-$ steht, ist R^7 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, Benzyl, C_3-C_7 -Cycloalkyl oder Naphthyl; $PO(OR^{10})(OR^{11})$ oder $COOR^{10}$ (mit $R^{10} \neq H$);

- g) wenn X-Y für $\text{SO}_2\text{NR}^{10}$ steht, ist R^7 Wasserstoff; $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$; gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl;
- h) wenn X-Y für $\text{N}=\text{CH}$ steht, ist R^7 gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Naphthyl;
- i) wenn X-Y für $(\text{CH}_2)_n$ (mit $n = 1, 2, 3, 4$) steht, ist R^7 Cyano; COOR^{10} ; $\text{PO}(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$; $\text{CNR}^{10}\text{R}^{11}$; gegebenenfalls substituiertes Phenyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl oder Naphthyl oder bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl;
- j) wenn X-Y für $\text{CH}=\text{CH}$ steht, ist R^7 gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder Naphthyl;
- k) wenn X-Y für NR^{10} steht, ist R^7 $\text{PO}(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$; COOR^{11} (mit $\text{R}^{11} \neq \text{H}$) gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Naphthyl oder $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl;
- l) wenn X-Y für $\text{R}^{10}\text{NCHR}^{11}$; $\text{O}-\text{CHR}^{10}$ oder $\text{S}(\text{O})\text{pCHR}^{10}$ (mit $p = 0, 1, 2$) steht, ist R^7 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl; $\text{PO}(\text{OR}^{10})(\text{OR}^{11})$ Tri-niederalkylsilyl; gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Naphthyl oder bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl oder $(\text{CH}_2)_q\text{COOR}^{10}$ (mit $q = 0, 1, 2, 3$);
- m) wenn X-Y für $\text{NR}^{10}\text{SO}_2$ oder $\text{O}-\text{SO}_2$ steht, ist R^7 gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Naphthyl, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl; $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$; bis zu zweifach durch R^{10} und R^{11} substituiertes Hetaryl oder $(\text{CH}_2)_q\text{-COOR}^{10}$ (mit $q = 0, 1, 2, 3$);
- n) wenn X-Y für $\text{O}-\text{CO}$ oder $\text{S}-\text{CO}$ steht, ist R^7 Wasserstoff; $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$; gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit bis zu 12 C-Atomen, Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl oder Naphthyl;
- o) wenn X-Y für $\text{CO}-\text{O}$ oder $\text{CO}-\text{S}$, oder CONR^{10} steht, ist R^7 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl; gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Alkyl; Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl oder Naphthyl.

In den vorstehenden Definitionen können die Reste und Gruppen jeweils gleich oder verschieden sein, d. h. wenn einer der zuvor genannten Substituenten in einem bestimmten Molekül mehrfach vorkommt, kann die jeweilige Bedeutung im Rahmen der Definitionsbreite frei gewählt werden.

Von den Resten in A (R^2 , R^3 und R^4) bzw. von den Resten B (R^5 und R^6) bedeutet in der Regel nur einer Carboxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, carbonyl, $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$, $\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$, $\text{NR}^{10}\text{-COR}^{11}$, $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenyl-S(O)p.

Mit Alkyl sind geradkettige oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylradikale oder aber als Niederalkyl die $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylradikale gemeint und umfassen die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek-Butyl-, tert-Butyl-, iso-Butyl-, sowie die isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylradikale.

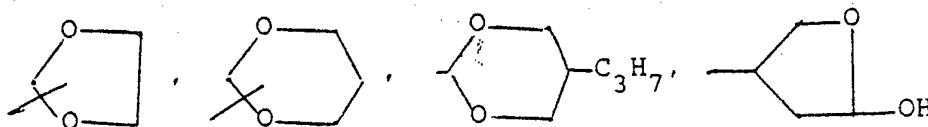
Die vorstehende Definition gilt auch, wenn das Alkylradikal substituiert und/oder Bestandteil einer Alkoxyalkyl-, Alkoxy, carbonyl-, Carbamoyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfanyl-, Alkylsulfonyl-, Monoalkylamino-, Aralkyl-, Alkylthiomethyl-, Dialkylaminogruppe ist oder das Alkylradikal als Substituent an ein aromatisches, heterocyclisches oder carbocyclisches System gebunden ist.

Unter substituiertem Alkyl sind Alkylradikale zu verstehen, die ein oder mehrfach mit Hydroxy, Alkoxy, Mercapto, Halogen, Alkylthio, Nitro, Cyano oder Amino, Mono- oder Di-niederalkylamino substituiert sind. Bevorzugt sind Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Cyano; hervorzuheben ist die Trifluormethyl und die Trichlormethylgruppe, ferner $-\text{CCl}=\text{CHCl}$.

Halogene sind Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom und in zweiter Linie Jod.

$\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl sind Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan und Cycloheptan. Bevorzugt ist Cyclopropan, Cyclopentan und Cyclohexan.

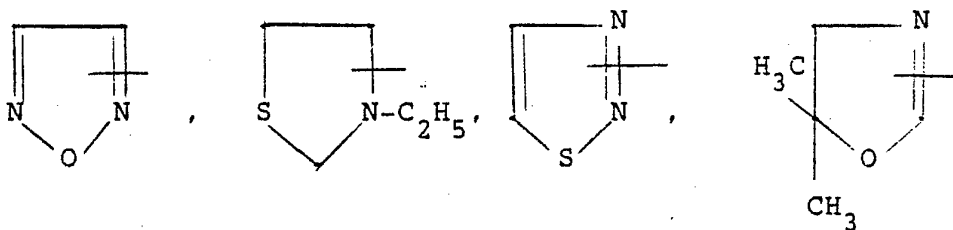
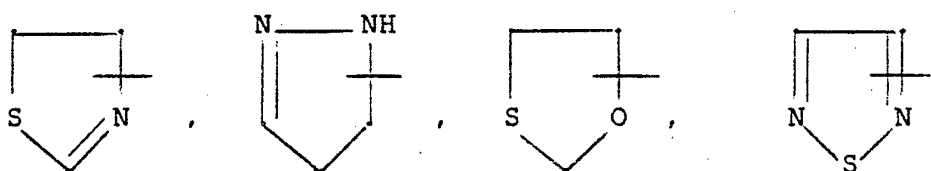
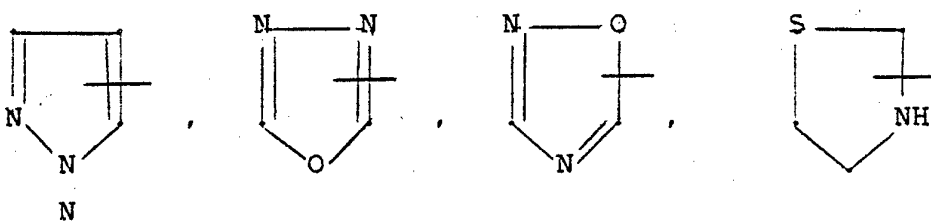
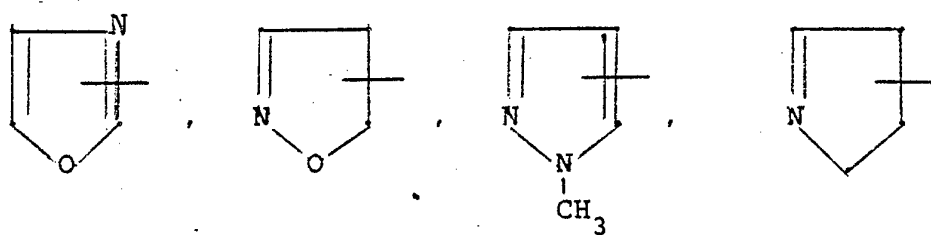
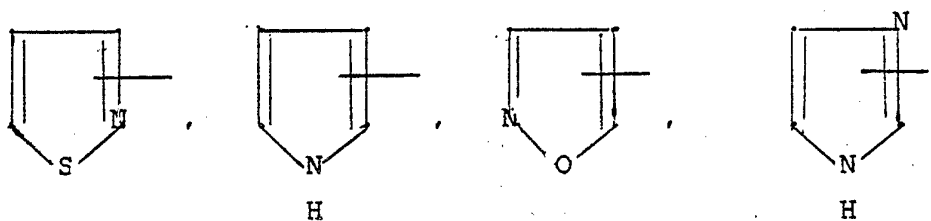
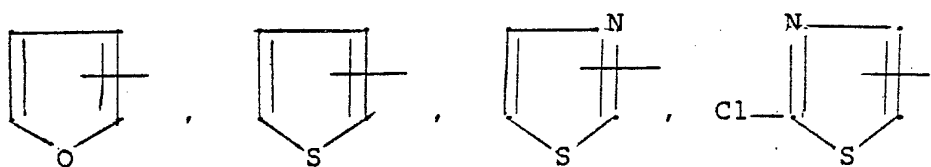
Die Cycloalkylgruppen sind vorzugsweise unsubstituiert oder bis zu dreifach durch Alkyl, Halogen (bevorzugt Fluor, Chlor), Hydroxy, Oxo oder Amino substituiert. Durch Sauerstoffatome unterbrochene Cycloalkylgruppen sind z. B.

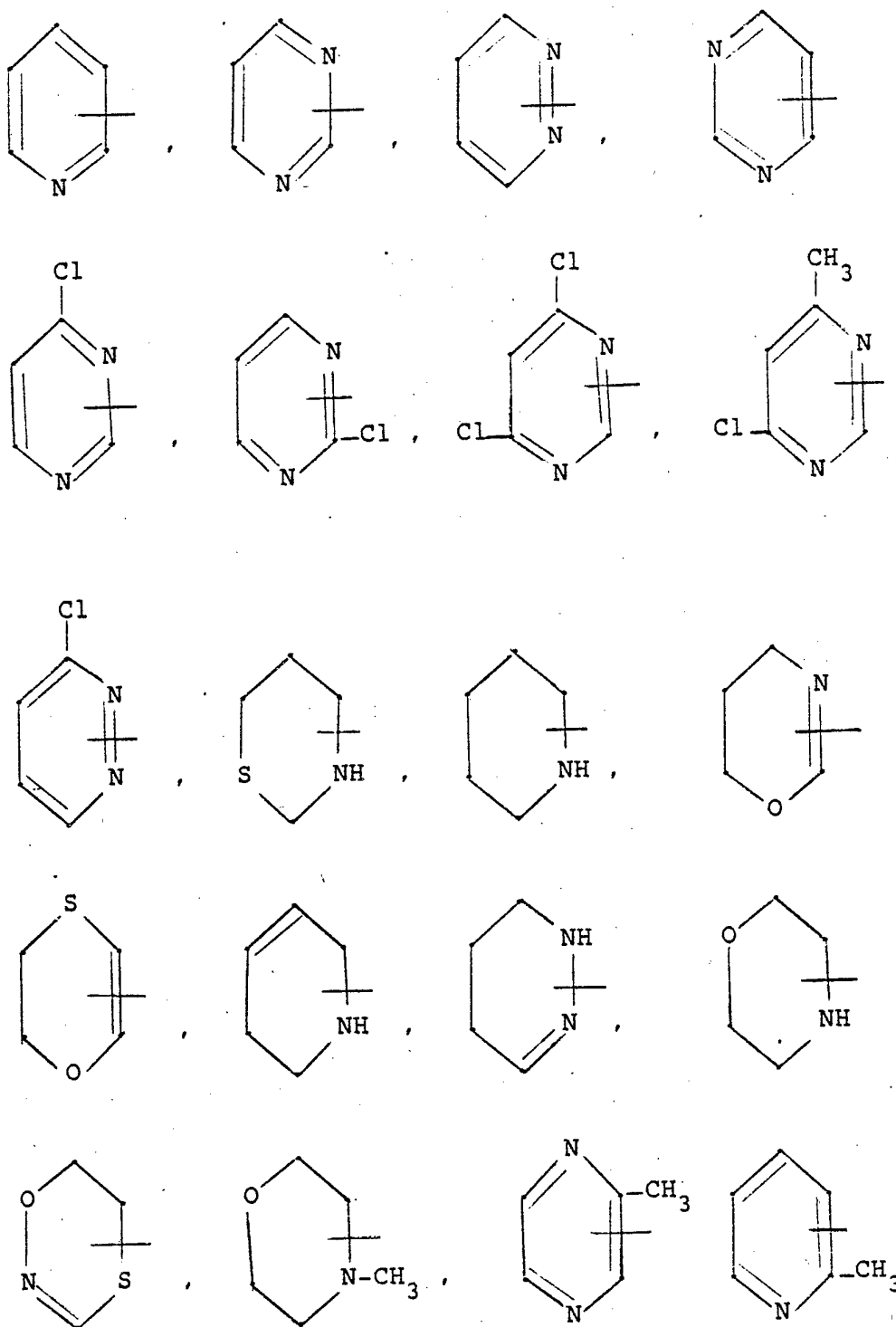


Substituiertes Phenyl oder substituiertes Naphthyl sind vorzugsweise bis zu dreifach durch Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Alkylthio oder Alkoxy, Nitro, Cyano, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Halogenalkyl, Halogenalkylthio, Halogenalkyloxy, Carboxy oder Alkoxy, carbonyl substituierte Systeme.

Mit „Hetaryl“-Gruppen sind vor allem N-Heterocyclen gemeint, die über ein Ringstickstoffatom oder auch über ein C-Atom an das Verbindungsglied X-Y gebunden sind. Hetaryl umfaßt neben aromatischen auch ganz oder teilweise hydrierte Verbindungen, ferner kondensierte Systeme, die Benzolringe enthalten, z. B. Pyrazolyl-, Pyrazinyl-, Imidazolyl-, 1,2,4-Triazolyl-, Morpholinyl-, Piperidinyl-, Pyrrollyl-, Pyrrolidinyl-, 2,5-Dioxopyrrolidinyl-, 1,3-Isoindolidionyl- und Pyridinylradikale sowie von Indol, Benzofuran, Chinolin oder Benzothiophen abgeleitete Reste.

Weitere Hetaryl-Gruppen sind beispielhaft durch die nachstehenden Formeln dargestellt:





Die an die Phenylradikale A und B gebundenen Substituenten sind vorzugsweise (mit Ausnahme der an das Brückenglied X-Y gebundenen Substituenten) Halogen, Nitro, Amino, Methylthiomethyl, Methoxymethyl, Methylthio, Methoxy, Cyanomethyl, Ethoxy, Ethylthio, C₁-C₄-Alkyl, Acetamido, Methylamino und Dimethylamino.

Die Substituenten sind vorzugsweise in meta oder para-Stellung an die beiden Phenylringe A und B gebunden. Als bevorzugtes Substitutionsmuster für den Ring A seien neben dem unsubstituierten System genannt: 3,4-Dimethoxy, 3-Ethoxy-4-methoxy, 3-Chlor-4-methoxy, 3,5-Dichlor-4-amino, 3-Brom-4-methoxy, 3-Methyl-4-methoxy, 3-Ethyl-4-methoxy, 3-Propyl-4-methoxy, 3,5-Dimethyl-4-methoxy, 4-Methoxy, 4-Ethoxy, 3-Methoxy-4-methyl und 3-Brom-4-amino.

Der Rest Q leitet sich bevorzugt von folgenden Aminen ab: Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Methylpropylamin, Methylbutylamin, Morpholin, 2-Methyl-morpholin, 2,6-Di-methylmorpholin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-Methylamin, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethylamin.

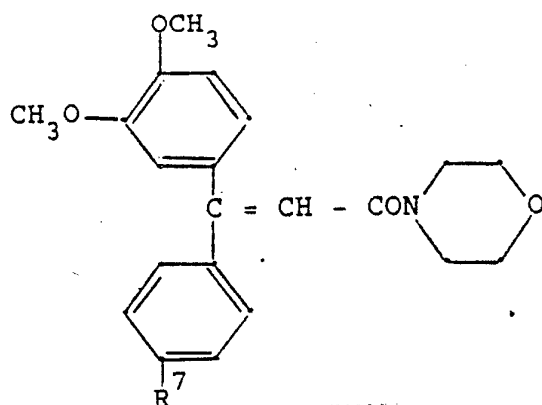
Sind A und B in der Formel I verschieden, so können die Verbindungen der Formel I als cis-/trans-Isomere vorliegen. Die Formel I umfaßt in diesem Fall sowohl die einzelnen Isomeren als auch Gemische der cis- und der trans-Verbindung.

Des weiteren können die Reste A bzw. B in ihrer freien Drehbarkeit um die Achse der Einfachbindung aufgrund sterischer oder sonstiger Sekundärwechselwirkungen beeinträchtigt sein; derartige Effekte können Atropisomerie hervorrufen. Die Erfindung umfaßt somit auch die atropisomeren Strukturen von (I).

Einige typische Verbindungen gemäß der Erfindung sind in den nachstehenden Tabellen aufgeführt.

TABELLE A

Verbindungen der Formel



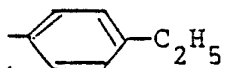
(Formel I, XY gleich Einfachbindung)

Nr.	R ⁷
1	-n-C ₃ H ₇
2	-n-C ₄ H ₉
3	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅
4	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
5	-n-C ₅ H ₁₁
6	-n-C ₆ H ₁₃
7	

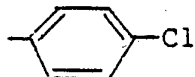
Nr.

R⁷

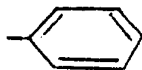
8,



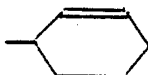
9



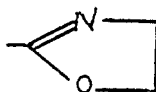
10



11



12



13

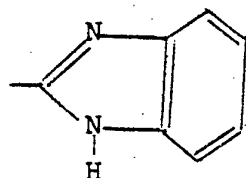
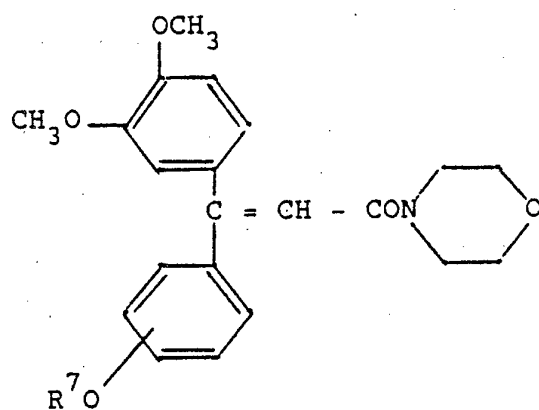


TABELLE B
Verbindungen der Formel



(Formel I, XY gleich -O-)

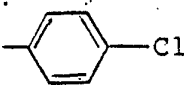
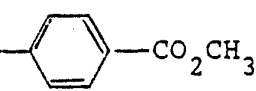
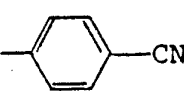
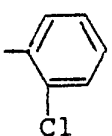
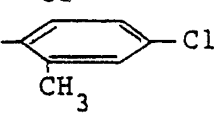
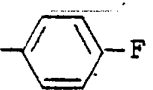
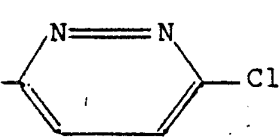
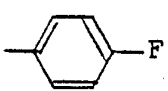
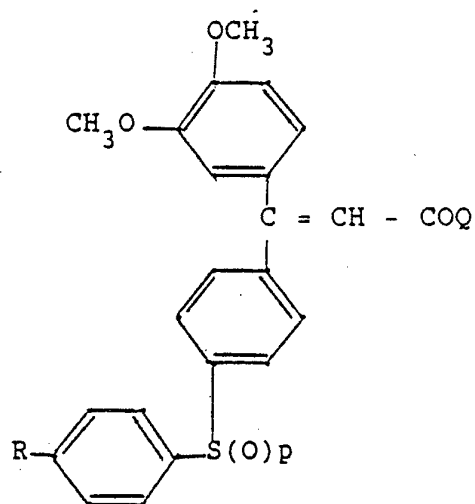
Nr.	R ₇	Position von OR ⁷
1	$-n-C_4H_9$	4
2	$-n-C_5H_{11}$	4
3	$-CCl=CHCl$	4
4		4
5		4
6		4
7		4
8		4
9		4
10	$-C_6H_5$	3
11		4
12		3

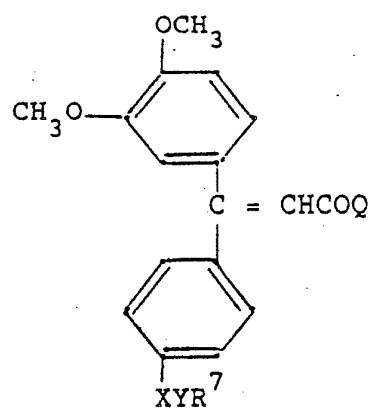
TABELLE C
Verbindungen der Formel



Nr.	R	p	Q
1	Cl	0	
2	Br	0	
3	Cl	0	
4	Cl	1	"
5	Cl	2	"
6	Cl	1	
7	Cl	2	

TABELLE D

Verbindungen der Formel



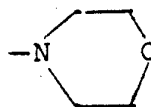
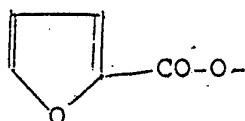
Nr.	R ⁷ -YX-	Q
1	C ₆ H ₅ -	
2	C ₆ H ₅ -N=N-	
3	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-	"
4	C ₆ H ₅ -OCH ₂ -	"
5	C ₆ H ₅ -N=N-	
6	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-	

Nr.

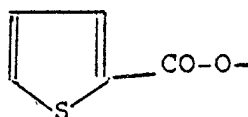
 $R^7 - YX -$

Q

7

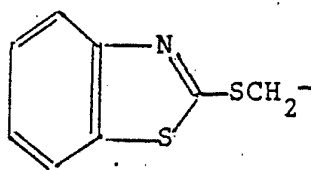


8



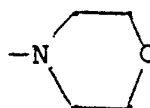
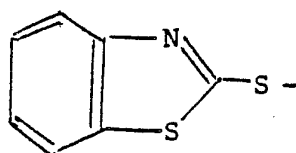
"

9

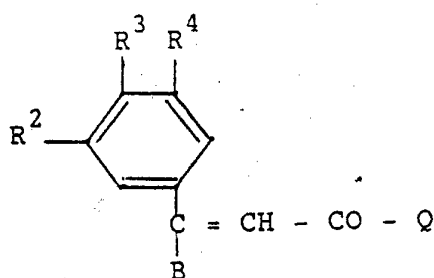


"

10



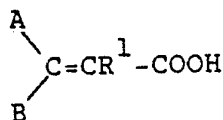
Allgemein zeigt sich, daß die Verbindungen der Formel



insbesondere mit Q gleich Morpholino oder Methyl-ethylamino und R^2, R^3 gleich Methoxy, R^4 gleich Wasserstoff, hinsichtlich des Restes B sehr stark variiert werden können, ohne daß die fungizide Wirkung sich verliert. Ähnliches gilt insbesondere von den Substituentenkombinationen $R^2/R^3/R^4$ gleich $C_2H_5O/CH_3O/H$; $Cl/CH_3O/H$; $Br/CH_3O/H$; $CH_3/CH_3O/H$; $Cl/NH_2/Cl$; $CH_3O/Cl/H$.

Man erhält die neuen Verbindungen nach an sich bekannten Verfahren:

1. Umsetzung einer Acrylsäure der Formel



(II)

worin A, B und R^1 wie zuvor definiert sind oder durch Umsetzung eines gegebenenfalls in situ hergestellten reaktionsfähigen Derivates von (II) mit einer Verbindung der Formel

HQ

(III),

in der Q wie zuvor definiert ist.

Das Verfahren stellt somit die Acylierung einer Verbindung der Formel III mit einer Carbonsäure der Formel II dar, wobei die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart eines die Säure II aktivierenden oder eines wasserentziehenden Mittels oder aber mit reaktiven Derivaten der Carbonsäure II oder des Edukts III gearbeitet wird.

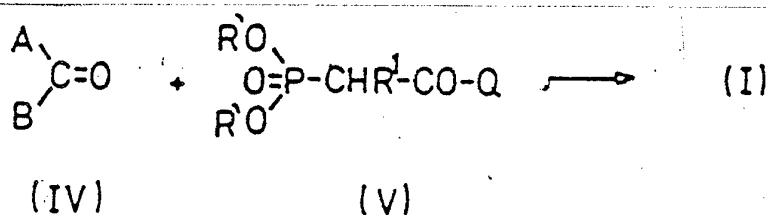
Als gegebenenfalls im Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate einer Carbonsäure der Formel II kommen beispielsweise ihre Alkyl-, Aryl-, Aralkylester oder -thioester wie der Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, oder Benzylester, ihre Imidazolide, ihre Säurehalogenide wie das Säurechlorid oder -bromid, ihre Anhydride, ihre gemischten Anhydride mit aliphatischen oder aromatischen Carbon-, Sulfen-, Sulfin-, Sulfonsäuren oder mit Kohlensäureestern, z. B. mit der Essigsäure, der Propionsäure, der p-Toluolsulfonsäure oder der O-Ethylkohlensäure, oder ihre N-Hydroxyimidester in Betracht. Als gegebenenfalls im

Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate einesamins der Formel III eignen sich z.B. ihre „Phosphorazoderivate“. Als säureaktivierende und/oder wasserentziehende Mittel kommen beispielsweise Chlorameisensäureester wie Chlorameisensäureäthylester, Phosphorpentoxid, N,N-Dicyclohexylcarbodiimid, N,N'-Carbonyldiimidazol oder N,N'-Thionylidiimidazol in Betracht.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Acetonitril oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base wie Natriumcarbonat oder einer tertiären organischen Base wie Triethylamin oder Pyridin, welche gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann, und gegebenenfalls in Gegenwart eines säureaktivierenden Mittels bei Temperaturen zwischen -25°C und 150°C , vorzugsweise jedoch bei Temperaturen zwischen -10°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, durchgeführt. Hierbei braucht ein gegebenenfalls im Reaktionsgemisch entstandenes reaktionsfähiges Derivat einer Verbindung der allgemeinen Formeln II oder III nicht isoliert zu werden, ferner kann die Umsetzung auch in einem Überschuß der eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel III als Lösungsmittel durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß erhaltene cis-/trans-Isomerengemische können gewünschtenfalls anschließend nach üblichen Methoden in die entsprechenden cis- und trans-Isomeren aufgetrennt werden. Das gleiche gilt für eventuelle Atropisomere.

2. Verbindungen der Formel (I) sind auch darstellbar durch Umsetzung eines Ketons der Formel (IV) mit einem Phosphoessigsäurederivat der Formel (V), in der R' vorzugsweise für einen niederen Alkylrest steht, nach dem Verfahren von Wittig und Horner



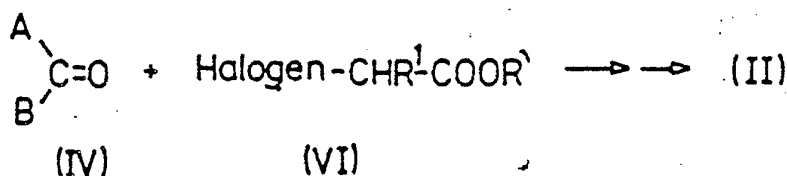
Die Isomerentrennung erfolgt vorzugsweise durch fraktionierte Kristallisation, beispielsweise auf Methanol, Ethanol, Isopropanol, Methanol/Wasser oder Ethanol/Petrolether.

Verbindungen der Formel I mit basischen Gruppen können gewünschtenfalls in Säureadditionssalze übergeführt werden, vorzugsweise in Salze von Mineralsäuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

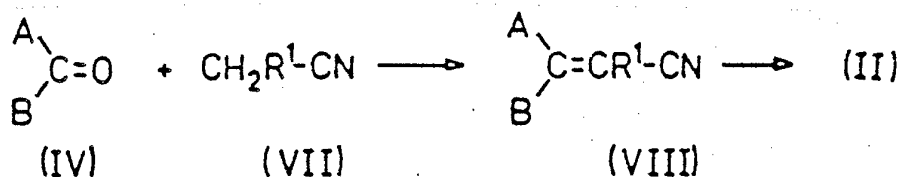
Die Acrylsäurederivate der Formel II sind neu. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Ausgangsstoffe der Formel II, in denen die Reste A und B der Definition von Anspruch I entsprechen, können ausgehend von Keton der Formel IV nach zahlreichen literaturbekannten Verfahren hergestellt werden.

Herstellung von Verbindungen der Formel II:

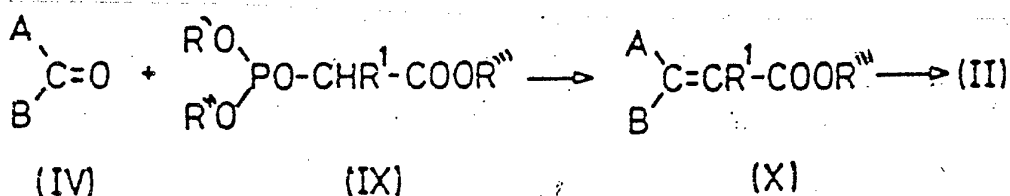
- (A) Durch Umsetzung von IV mit α -Halogen-carbonsäureester VI und anschließende Verseifung:



- (B) Durch Umsetzung von IV mit CH-aciden Komponenten nach Knoevenagel, hier erläutert anhand der Umsetzung von IV mit einem Nitril VII mit anschließender Verseifung des Acrylnitrils VIII zur Carbonsäure II:

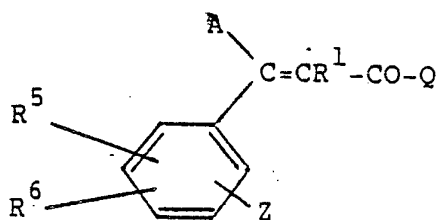


- (C) Acrylsäuren der Formel II können auch nach Wittig-Horner ausgehend von Keton IV durch Umsetzung mit einer Phosphonessigsäureverbindung der Formel IX und anschließende Verseifung des Esters X hergestellt werden:



(R' , R'' und R''' sind gleiche oder verschiedene niedere Alkylreste)

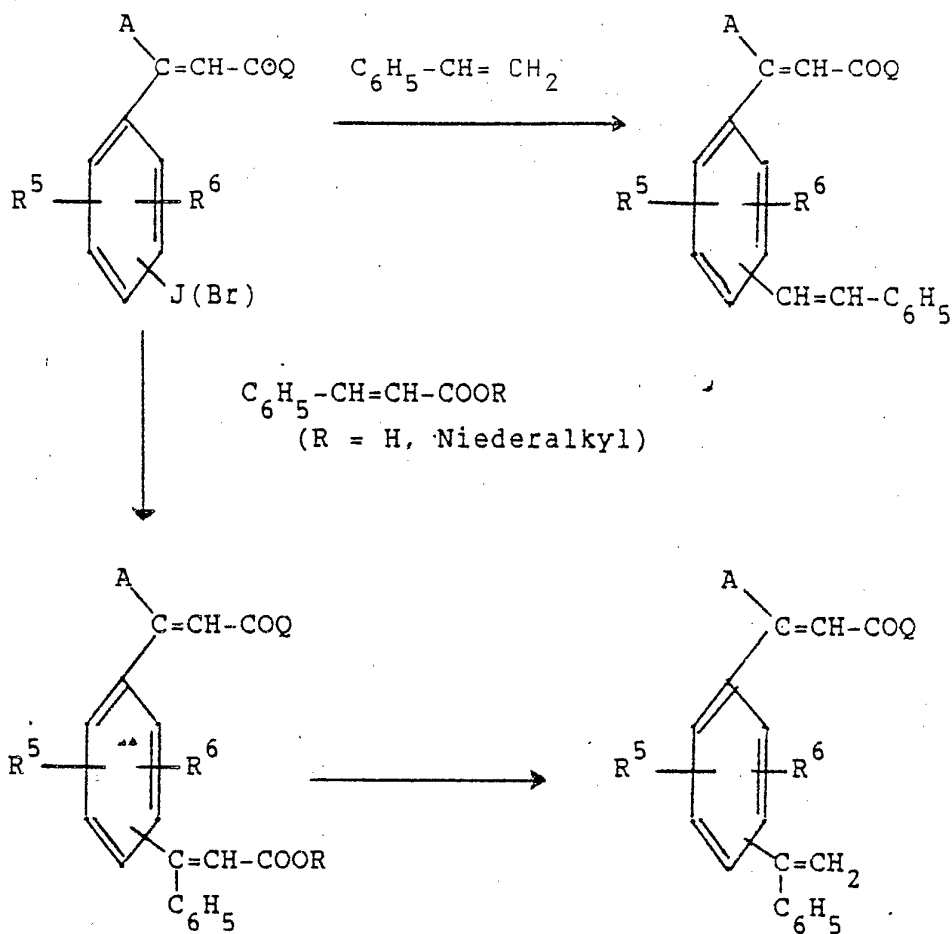
3. Aufbau bzw. Einführung des Restes $-\text{XY}-\text{R}^7$ in Verbindungen der Formel



worin A, Q, R^1 , R^5 und R^6 die obige Bedeutung haben und Z für ein Wasserstoffatom oder einen gegen $-XY-R^7$ (worin X, Y und R^7 die obige Bedeutung haben) austauschbaren oder in $-XY-R^7$ umwandelbaren Substituenten steht.

Die Reaktionen zum Aufbau oder zur Einführung von $-XY-R^7$ können sehr unterschiedlicher Art sein. Zu nennen sind insbesondere Substitutionsreaktionen, Additionsreaktionen, Veresterungs- und Amidierungsreaktionen, Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

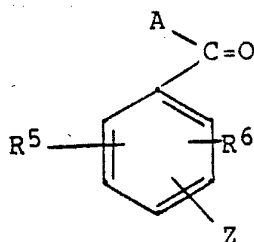
- (3 a) Substituenten der Formel $-X-Y-R^7$, welche über ein Stickstoffatom an dem Phenylrest B gebunden sind, (wie etwa $-NR^{10}-CO$ etc) sind ausgehend von Aminoverbindungen nach allgemein bekannten Verfahren herstellbar. Die Aminoverbindungen sind ihrerseits etwa durch Reduktion der entsprechenden aromatischen Nitroverbindungen gut zugänglich.
- (3 b) Phenolische OH-Gruppen am Molekülteil B können nach üblichen Verfahren abgewandelt werden, um Verbindungen mit $-XY$ gleich $-O-$ herzustellen oder solche Verbindungen, in denen die Gruppe $-XY-R^7$ über ein Sauerstoffatom an den Benzolring gebunden ist.
- (3 c) Substituenten der Formel $-X-Y-R^7$, in denen $-XY$ gleich $S(O)_p$ ist, können z. B. aus den entsprechenden Mercaptoverbindungen (XI, Z gleich $-SH$) durch Substitution nach üblichen Methoden ($p = 0$) und gegebenenfalls Oxidation zu den Sulfoxiden ($p = 1$) oder Sulfonen ($p = 2$) erhalten werden.
- (3 d) Wenn das Brückenglied $-XY-$ eine an den Benzolring gebundene CH_2 -Gruppe aufweist, kann eine entsprechende Verbindung XI mit Z gleich $-CH_2Hal$ ($Hal = Cl, Br, J$) durch nucleophile Substitutionsreaktionen, z. B. mit Phenolat oder Thiophenolat, oder mit anderen Reaktionspartnern, die unter Halogenwasserstoffabspaltung mit der CH_3 -Gruppe verknüpft werden können, substituiert werden.
- (3 e) Wenn $-XY-R^7$ einen über $-CO-$ an den Benzolring gebundenen Rest darstellt, können entsprechende Verbindungen XI mit Z = $COOH$ funktionalisiert werden.
- (3 f) In Verbindungen XI, in denen Z eine leaving group, z. B. ein reaktionsfähiges Halogen darstellt, kann das Halogenatom durch Umsetzung mit entsprechenden nucleophilen Verbindungen $H-X-Y-R^7$ unter Halogenwasserstoffabspaltung funktionalisiert werden.
- (3 g) Eine wichtige Methode zur Funktionalisierung von Verbindungen der Formel XI, in denen Z für Jod oder Brom, R^1 für Wasserstoff steht und die Verbindung XI keine weiteren Brom- oder Jodatome enthält, besteht in der Umsetzung der entsprechenden Verbindungen XI mit einem entsprechenden Alken nach der Methode von Heck (Einzelheiten sind bei Verfahren 4 beschrieben). Dabei wird unter Halogenwasserstoffabspaltung eine Verknüpfung zwischen dem Benzolring und dem Alken geschaffen, gegebenenfalls unter Verschiebung der Doppelbindung, etwa bei der Umsetzung mit Cyclohexen. Durch Verwendung von carboxy- oder alkoxycarbonylsubstituierten Alkenen, z. B. Acrylsäure oder Zimtsäure oder ihren Niederalkylestern, gegebenenfalls Hydrolyse und Decarboxylierung, kann die Verknüfungsposition gesteuert werden, Schema:



Die vorstehenden Reaktionswege zur Herstellung von Acrylsäureamiden der Formel I sind in nachstehendem Syntheschema zusammengefaßt.

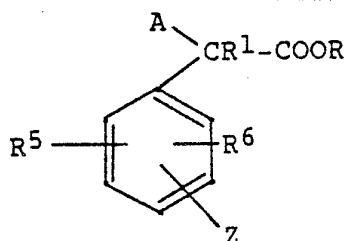
Viele Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind bekannt. Anderenfalls können sie nach bekannten Methoden, z. T. auch nach den vorstehend beschriebenen Methoden erhalten werden.

So können die Umsetzungen, die bei Verfahren 3 für die Verbindungen XI angegeben wurden, auch bereits auf Vorstufen angewendet werden, z. B. auf die Benzophenone.



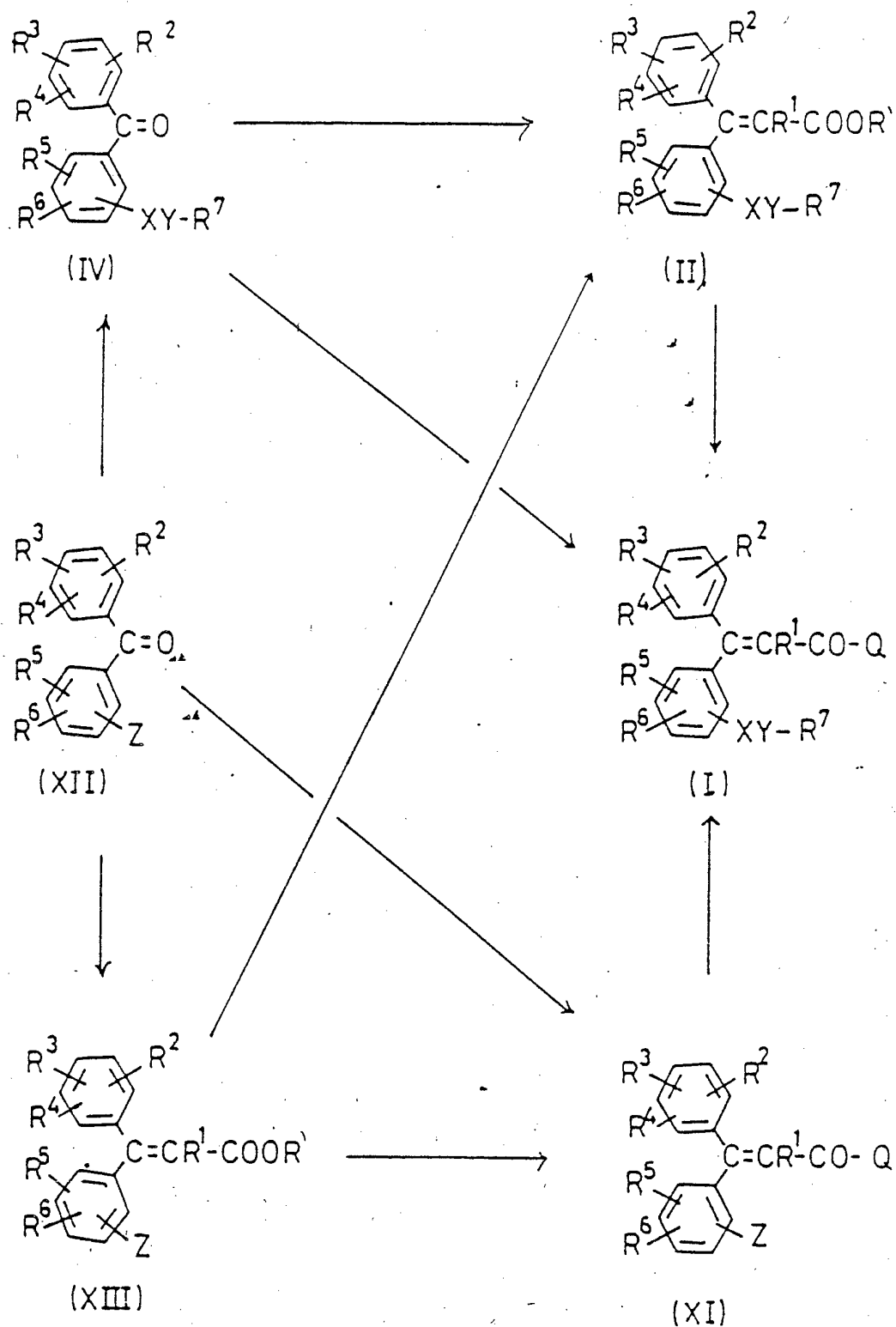
(XII),

worin A, R⁵, R⁶ und Z die obige Bedeutung haben, oder auf Acrylsäuren oder Acrylsäureester der Formel



(XIII),

worin A, R¹, R⁵, R⁶ und Z die obige Bedeutung haben und R = H oder Niederalkyl ist. Verbindungen XII und XIII mit Z gleich OH können u. a. durch Etherspaltung nach üblichen Methoden aus entsprechenden Verbindungen mit Z gleich Alkoxy, z. B. CH₃O, erhalten werden.



Schema 1: Darstellung der Reaktionswege zur Synthese von I

4. Zur Herstellung von Verbindungen der Formel



oder



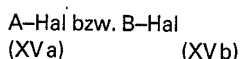
setzt man eine Verbindung



oder



in Gegenwart von Palladium-Katalysatoren mit entsprechenden Verbindungen der Formel



um, in der Hal für Chlor, Brom oder Jod steht und A und B die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Reaktions- eine Palladium (O)- katalysierte Vinylisierung von Halogenbenzolen ist als Heck-Reaktion bekannt geworden (R. F. Heck, Organic Reactions, Vol 27, 345H).

Als Halogenbenzole besonders geeignet sind entsprechend substituierte Jodbenzole und Brombenzole der Formel XV a/XV b. Die Reaktion kann mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignet sind polare und unpolare Lösungsmittel, z. B. Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon; Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Di-isopropylether, Glyme, Diglyme etc.; Amide, wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol.

Die Anwesenheit geringer Mengen an Wasser ist im allgemeinen nicht störend.

Die Reaktion kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt werden. In geschlossenen Apparaturen kann auch bei noch höheren Temperaturen unter Druck gearbeitet werden. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von 30 bis 160°C zu nennen.

Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 100°C ist eine Menge von 1 Mol-% des Palladium-Katalysators (bezogen auf die Menge an Halogenbenzol XV) ausreichend. Höhere Katalysatormengen können die Reaktionsgeschwindigkeit verbessern oder erlauben eine Verminderung der Reaktionstemperatur.

Im Reaktionsverlauf wird Halogenwasserstoffsäure freigesetzt, zu deren Neutralisation Basen zugesetzt werden. Sofern als Edukte Carbonsäuren eingesetzt werden, ist es vorteilhaft, eine der Carboxyfunktion äquivalente Menge an Base zusätzlich einzusetzen.

Als Basen sind zu nennen:

anorganische Basen, wie Soda, Natriumacetat, Natriumbicarbonat etc.

Amine, wie Triethylamin DABCO u. a. Heterocyclen, wie Pyridin, Chinolin etc.

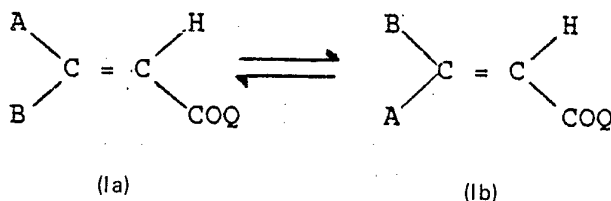
Als Palladium-Katalysator können sowohl die laborüblichen Pd-C-Katalysatoren oder aber Palladium(II)-salze, wie Palladiumacetat oder Palladiumhalogenide verwendet werden. Die Salze werden unter den Reaktionsbedingungen zu Palladium-(O) reduziert. Oft ist es von Vorteil — insbesondere bei Verwendung von Palladium-II-salzen — komplexierende Mittel, wie Triarylphosphine, zuzusetzen.

Es hat sich gezeigt, daß die neu eintretende Gruppe A bzw. B weit überwiegend in trans-Stellung zu der Gruppe COQ eintritt.

Daher kann durch entsprechende Wahl der Ausgangsprodukte das gewünschte Isomere hergestellt werden.

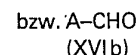
Die Benennung der Isomeren wird nach der E/Z-Nomenklatur vorgenommen, wobei die vier Substituenten dem Cahn-Ingold-Prelog-System gemäß in der Reihenfolge sinkender Priorität angeordnet werden (Angewandte Chemie 78 [1966] 413; J. Chem. Soc. 1951, 612; Experimenta 12 [1956], 81; Bayer/Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, 19. Aufl. S. Hirzel Verlag Stuttgart, S. 69; Pure-Appl. Chem. 45, 11–30 [1976]; J. Org. Chem. 1970, 2849).

Des weiteren wurde gefunden, daß die E/Z-Isomeren durch Lichteinwirkung durch Lewisäure-Katalyse, thermisch oder durch Basenkatalyse bei erhöhter Temperatur in einem Gleichgewicht stehen.



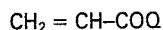
Die Verbindungen der Formel Ia sind daher als wertvolle Vorstufen für die eigentlich fungizid wirksame Form Ib anzusehen. Insbesondere unter Freilandbedingungen können die per se unwirksamen Verbindungen Ia über das Gleichgewicht Ia/Ib die wirksame Form Ib zur Verfügung stellen.

Die als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen XIV können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren B aus den Aldehyden



mit geeigneten Phosphonessigsäurederivaten nach Wittig-Horner erhalten werden.

Ferner können die Verbindungen XIV durch Heck-Reaktion mit Pd(O)-Katalyse aus entsprechenden Acrylsäurederivaten der Formel



und einer Verbindung XVb der XVa erhalten werden.

Die Umsetzung nach dem obigen Verfahren 4 kann auch mit der vorstehenden Herstellung des Ausgangsstoffes kombiniert, d. h. im Sinne einer „Eintopfreaktion“ durchgeführt werden. Dazu wird zunächst ein Halogenbenzol der Formel XVa bzw. XVb mit einer Acrylsäure der Formel XVI unter den Bedingungen der Heck-Reaktion zu einem Zimtsäurederivat der Formel XIVa bzw. XIVb umgesetzt, wobei das Halogenbenzol vollständig verbraucht wird. Danach wird das Halogenbenzol XVb bzw. XVa zugesetzt, welches in der zweiten Stufe mit XIVa bzw. XIVb zum Produkt Ib bzw. Ia reagiert. Die bei dem „Eintopfverfahren“ eingesetzten Äquivalente an Base sind so bemessen, daß sie die gesamte bei der Reaktion freiwerdenden Halogenstoffsäure zu binden vermögen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine starke Wirkung besonders gegen phytopathogene Pilze, vor allem gegen echten Mehltau, falschen Mehltau (etwa Plasmopara und Phytophthora), Schorf, Grauschimmel, Rostpilze. Wegen ihrer nur sehr geringen Phytotoxizität können die neuen Verbindungen in praktisch allen Nutz- und Zierpflanzenkulturen eingesetzt werden, beispielsweise in Getreide, etwa Mais, Weizen, Roggen, Hafer, in Reis, in Tomaten, Gurken, Bohnen, Kartoffeln, Rüben, im Wein- und Obstbau, in Rosen, Nelken und Chrysanthemen.

Die neuen Verbindungen zeigen Blattwirkung und systemische Wirkung. So wird mit zahlreichen erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Blattbehandlung gegen Plasmopora mit einer Wirkstoffkonzentration zwischen 20 und 100 ppm eine vollständige Abtötung der Pilze erreicht.

Bei der Bekämpfung von Phytophthora genügen im allgemeinen Wirkstoffkonzentrationen von 100 ppm, zum Teil weniger, für eine ausreichende Wirkung.

In manchen Fällen ist es günstig, die erfindungsgemäßen Verbindungen mit bekannten fungiziden Wirkstoffen zu kombinieren. Dabei geht die Wirkung der Kombinationen z. T. deutlich über die rein additive Wirkung hinaus.

Kombinationspartner

Manganethylenbisdithiocarbamat (Maneb)
Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat (Mancozeb)
Zinkethylenbisdithiocarbamat (Zineb)
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (Captan)
N-Trichlormethylthiophthalimid (Folpet)
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahydrophthalimid (Captafol)
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon (Dithianon)
Zink-(N,N'-propylen-bisdithiocarbamat (Propineb)
Kupferoxychlorid
Natrium-4-dimethylaminobenzoldiazoldiazosulfonat (Fenaminosulf)
Triphenylzinnacetat (Fentinacetat)
Triphenylzinnhydroxid (Fentinhydroxyd)
Eisendimethyldithiocarbamat (Ferbam)
N-(2-Furoyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alanin (Furalaxyl)
3-(Dimethylamino)propylcarbamat (Propamocarb)
N-Ethyl-N-(3-dimethylamino)thiocarbamat (Prothiocarb)
Tetramethylthiuramidsulfid (Thiram)
N-Dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-p-tolylsulfamid (Tolylfluamid)
N-(2-Methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)alanin (Metalaxyl)
Zinkdimethylthiocarbamat (Ziram)
N-Dichlorfluormethylthio-N,N'-dimethyl-N-phenylsulfamid (Dichlorfluamid)
3-Trichlormethyl-5-ethoxy-1,2,4-thiadiazol (Etridazol)
Tri[aminzink-ethylenbis(dithiocarbamat)]tetrahydro-1,2,4,7-dithiadiazicin-3,8-dithion polymer (Metiram)
Aluminotris-(0-ethylphosphat) (Phosethyl)
2-Cyano-N-(ethylcarbamoyle)-2-methyloximino)-acetamid (Cymocanil)
N-(3-Chlorphenyl)-N-(tetrahydrofuran-2-on-3-yl)-cyclopropancarbonamid (Cyprofuran)
Tetrachlor-isophthalodinitril (Chlorothalonil)
6-Methyl-2-oxo-1,3-dithio[4,5-b]-chinoxalin (Chinomethionat)
4-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph)
1-Dodecylguanidiniumacetat (Dodin)
Diisopropyl-5-nitroisophthalat (Nitrothal-isopropyl)
2,4-Dichlor-α-(pyrimidin-5-yl)benzhydrolalkohol (Fenarimol)
1-(β-Allyloxy-2,4-dichlorphenethyl)imidazol (Imazalil)
3-(3,5-Dichlorphenyl)-N-isopropyl-2,4-dioximidazolidin-1-carboxamid (Iprodion)
Schwefel

2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxythiin-4,4-dioxid (Oxycarboxin)
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboximid (Procymidon)
 6-Ethoxycarbonyl-5-methylpyrazolo[1,5-pyrimidin-2-yl-0,0-diethylphosphorothioat (Pyrazophos)
 2-(Thiazol-4-yl-benzimidazol (Thiabendazol)
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl-2-butanon (Triadimefon)
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl-butanol (Triadimenol)
 3-(3,5-dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyloxydolidin-2,4-dion (Vinclozolin)
 Methylbenzimidazol-2-ylcarbammat (Carbendazin)
 2,4,5-Trimethyl-N-phenyl-3-furancarboxamid (Methfuroxam)
 β [1,1-Biphenyl]-4-yl-oxy- α -(1,1-dimethylethyl)-1 H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Bitertanol)
 2-(2-Furyl)benzimidazol (Fuberidazol)
 5-Butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-ol (Ethirimol)
 2-Methyl-3-furanilid (Fenfuram)
 Bis-(8-guanidino-octyl)amin (Guazatin)
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid (Furmecyclox)
 2-Chlor-4'-fluor- α -pyrimidin-5-yl)benzhydrylalkohol (Nuairimol)
 Phosphorige Säure und deren Salze
 Methyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazolcarbammat (Benomyl)
 0,0-Diethylphthalimidaophosphonathioat (Dithalin)
 7-Brom-5-chlorchinolin-8-acrylat (Halacrimat)
 1[2-(2,4-Dichlorphenyl)4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]1 H-1,2,4-triazol (Propiconazol)
 Dimethyl-4,4'- α -(o-phenylen) bis (3-thioallophanat) (Thiophanatmethyl)
 1,4-Bis(2,2,2-trichlor-1-flormamidoethyl)piperazin (Triforine)
 2,2-Dimethyl-4-tridecylmorpholin (Tridemorph)
 4[3-4-(1,1-Dimethyl-ethyl)phenyl[2-methyl]-propyl-2,6(cis-dimethylmorpholin (Fenpropemorph)
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]1 H-1,2,4-triazol (Etaconazol)
 1-[1-(2,4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-pentyl]1,2,4-triazol (Diclobutrazol)
 2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino-1,3,5-triazin (Anilazin)
 2-Jodo-N-phenylbenzamid (Benodanil)
 2-sec.-butyl-4,6-dinitrophenyl-3-methylcrotonate (Binapacryl)
 5-Butyl-2-(ethylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl-dimethyl-sulfonat (Buprimat)
 2,4-Dinitro-6-octylphenylcrotinat (Dinocap)
 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carbanilid (Carboxin)
 N-Propyl-N-[(2,4,6-trichlorphenoxy)-2-ethyl]-imidazol-carbonamid (Prochloraz)

Für die Anwendung im Pflanzenschutz werden die neuen Verbindungen in üblicher Weise mit Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Formen von Schädlingsbekämpfungsmitteln verarbeitet, z. B. zu Lösungen, Emulsions- bzw. Lösungskonzentraten, Suspensionspulvern, Stäuben. Soweit Kombinationen mit anderen Wirkstoffen zur Anwendung gelangen sollen, kann dies in Form gemeinsamer Formulierungen oder z. B. in Form von Tankmischungen geschehen. Die Konzentrate werden vor der Anwendung gegebenenfalls mit Wasser verdünnt, so daß Spritzbrühen mit einem Wirkstoffgehalt zwischen etwa 0,001 und 1 Gew.-% erhalten werden. Bei der Anwendung als Low-volume oder Ultra-Low-volume-Formulierung kann der Wirkstoffgehalt auch erheblich höher sein (bis ca. 20 bis ca. 90 Gew.-%).

Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen:

1. Suspensionspulver

20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel 1
 20 Gew.-Teile Kaolin
 5 Gew.-Teile Natriumsulfat
 2 Gew.-Teile Schlämmeerde
 9 Gew.-Teile Calciumligninsulfonat
 1 Gew.-Teil Diisobutylphthalinnatriumsulfonat
 43 Gew.-Teile Kieselkreide

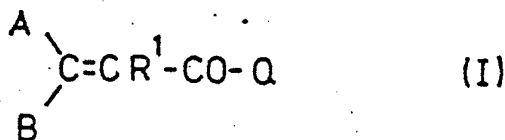
Die Bestandteile werden vermahlen. Das Mittel für die Anwendung in so viel Wasser suspendiert, daß die Wirkstoffkonzentration etwa 0,001 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

2. Emulsionskonzentrat

15 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I
 10 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäuretriethylaminsalz
 75 Gew.-Teile Dimethylformamid

Die nachstehenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren näher erläutern.

Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel



synthetisiert werden.

Die als Öle oder Harze anfallenden Verbindungen der Formel I werden durch den Rf-Wert charakterisiert. Der Rf-Wert wird dünnschichtchromatographisch an Kieselgelplatten mit folgenden Laufmittelgemischen bestimmt:

- 1) Toluol/Aceton 7:3
- 2) Toluol/Aceton 3:7
- 3) Essigester

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Zahlreiche Acrylsäureamide der Formel I können nur als Öl, als Harz oder als erstarrendes Harz isoliert werden. Zur Charakterisierung dieser Verbindung wird deshalb der Rf-Wert angegeben, der dünnschichtchromatographisch mit DC-Platten des Typs Polygram SIL G/UV 254 der Firma Macherey-Nagel bestimmt wird.

Beispiel 1

1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinyl]-benzol

a) 1,4-Bis-(3,4-dimethoxybenzoyl)-benzol

Zu Aluminiumchlorid (16g; 0,12 Mol) in Dichlorethan (50 ml) wird unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung zuerst Terephthalsäuredichlorid (10,15g; 0,05 Mol) und dann Veratrol (13,8g; 0,1 Mol) zugetropft. Dann wird noch 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser/HCl zersetzt und mit Chloroform (100 ml) extrahiert. Nach Trocknen des organischen Extraktes wird eingeeengt, es verbleibt ein langsam kristallisierendes Öl, welches mit wenig Toluol/Methanol verrieben wird.

Nach einstündigem Stehen wird vom Produkt abgesaugt.

Ausbeute: 9,0g der Titelverbindung vom Schmp. 173–188°C (Substanz beginnt ab 140°C zu sintern.)

b) 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-carboxy-1-vinyl]-benzol

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80%ig; 1,5g; 0,05 Mol) in Dimethoxyethan (50 ml) wird unter Rühren und Einkühlung Triethylphosphonoacetat (11,2g; 0,05 Mol) getropft. Danach wird 1,4-Bis(3,4-dimethoxybenzoyl)-benzol (8,9g; 0,022 Mol) zugegeben und 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem Einengen wird mit Toluol/Wasser geschüttelt, und die organische Phase wird getrocknet und eingeeengt.

Man isoliert 11,0g eines Rückstandes, der mit einem KOH, Methanol-Wasser-Gemisch (8,4g KOH, 100 ml Methanol, 5 ml Wasser) versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt wird.

Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Toluol ausgeschüttet und dann mit Salzsäure im Harz ausgefällt, welches aus Toluol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 8,0g der Titelverbindung als langsam kristallisierendes Harz, welches ohne weitere Reinigung in die nachfolgende Reaktion eingesetzt wird.

c) 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinyl]benzol

Zu einer Aufschlammung von 1,4-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-carboxy-1-vinyl]-benzol (8,1g; 0,0165 Mol) in Tetrahydrofuran (50 ml) gibt man rasch unter Rühren bei Raumtemperatur Carbonyldiimidazol (5,8g; 0,036 Mol) zu. Unter starker CO₂-Abspaltung löst sich die Aufschlammung. Es wird mit Morpholin (3,1g; 0,036 Mol) versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Toluol/Essigester (1:1) aufgenommen, mit Wasser gewaschen und an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 2g der gereinigten Titelverbindung mit einem Rf-Wert von 0,783 (in Toluol/Aceton = 3:7).

Beispiel 2

1,3-Bis-[1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(morpholinocarbonyl)-1-vinyl]-benzol

Analog zu Beispiel 1 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,27 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von Isophthalsäuredichlorid und Veratrol.

Beispiel 3

3-[3-(4-Chlorphenoxy)methyl]-4-methoxyphenyl]-3-phenylacrylsäuremorpholid

a) 3-Brommethyl-4-methoxybenzophenon

3-Methyl-4-methoxybenzophenon (34g) wird in einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff (100 ml) und Schwefelkohlenstoff (5 ml) unter Rühren zum Sieden erhitzt und mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Zu dieser Lösung wird innerhalb von 3 Stunden Brom (24,0g) in Tetrachlorkohlenstoff (10 ml) getropft und noch eine weitere Stunde belichtet und erhitzt.

Anschließend wird mit Wasser ausgeschüttelt getrocknet, eingeeengt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 32,4g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 98–100°C.

b) 3-(4-Chlorphenoxy)methyl]-4-methoxybenzophenon

3-Brommethyl-4-methoxybenzophenon (15,25g) und Natrium-4-chlorphenolat (7,6g) werden in Acetonitril (70 ml) unter Rühren für 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in Toluol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, erneut eingeeengt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 103°C.

c) 3-[3-(4-Chlorphenoxy)methyl]-4-methoxyphenyl]-3-phenylacrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von Natriumhydrid (80%ig), (1,2g) in Tetrahydrofuran (50 ml) wird unter Rühren

Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (8,8g) getropft und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und dann 3-(4-Chlorphenoxy)methyl]-4-methoxybenzophenon (10g) zugegeben und 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Einengen des Reaktionsgemisches wird mit Wasser/Methylenchlorid geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und eingengt. Man isoliert die Titelverbindung als Harz.

Ausbeute: 8,8g der Titelverbindung als Harz mit einem Rf-Wert von 0,79 (Kieselgel, Toluol/Aceton 3:7)

Beispiel 4

3-[4-(4-Chlorphenylmercapto)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

a) 3,4-Dimethoxy-4'-fluor-benzophenon

In eine auf 0°C gekühlte Mischung aus Aluminiumchlorid (34 g) und 4-Fluorbenzoylchlorid (35 g) wird unter Rühren Veratrol (29,3g) gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Danach wird 1 Stunde zum Sieden erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird danach mit Wasser/HCl zersetzt und mit Chloroform extrahiert.

Die organische Phase wird getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit Methanolkristallin gerieben.

Ausbeute: 46g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 112–115°C.

b) 3,4-Dimethoxy-4'-(4-Chlorphenylthio)-benzophenon

Aus p-Chlorthiophenol (4,3g) in Methanol (10 ml) und Natriummethylat (5,4g einer 30%igen Natriummethylatlösung) wird durch Einengen am Rotationsverdampfer Natrium-p-chlorthiophenolat hergestellt. Das so erhaltene Salz wird zusammen mit 3,4-Dimethoxy-4'-fluorbenzophenone (7,8g) in Dimethylformamid (30 ml) gelöst und 3 Stunden auf 100°C erhitzt.

Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen, die dabei ausgefallenen Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,4g der Titelverbindung als glänzende Kristalle vom Schmp. 118–120°C.

c) 3-[4-(4-Chlorphenylmercapto)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80%ig, 0,75g) in Tetrahydrofuran (40 ml) wird unter Rühren

Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (6,6g) gegeben und noch 1 Stunde weitergerührt.

Danach wird 3,4-Dimethoxy-4'-(4-chlor-phenylthio)-benzophenon (7,3g) zugegeben und 2 Stunden zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Wasser/Essigester extrahiert.

Das aus der organischen Phase isolierte Harz wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt.

Ausbeute: 5g der Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 5

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-imidazol-1-yl-phenyl)-acrylsäuremorpholid

a) 3,4-Dimethoxy-4'-(imidazol-1-yl)-benzophenon

3,4-Dimethoxy-4'-fluorbenzophenon (5,2g) und Imidazol-Natrium (1,8g) werden in Dimethylformamid (20 ml) 4 Stunden auf 100°C erhitzt und danach in Wasser eingegossen. Das ausfallende Öl wird abgetrennt und mit Wasser kristallin gerieben. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,3g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 149–151°C.

b) 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-imidazol-1-yl-phenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80%ig, 0,5g) in Tetrahydrofuran (30 ml) wird unter Rühren

Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (4,5g) gegeben und noch eine Stunde Raumtemperatur nachgerührt, mit 3,4-Dimethoxy-4'-(imidazol-1-yl)-benzophenon (4,0g) versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser/Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase wird abgetrennt, eingengt und an Kieselgel mit Toluol/Aceton (7:3) gereinigt.

Ausbeute: 3,0g der Titelverbindung als farbloses hartes Harz mit Rf: 0,18 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 6

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(3-phenylureido)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (2,2g) werden zusammen mit Phenylisocyanat (0,72g) in Toluol (40 ml) 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Titelverbindung wird durch Zusatz von Benzin aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,0g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 215–220°C. (Zers.)

Beispiel 7

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-phenylazophenyl)-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (2,2g) werden in Eisessig (30 ml) unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur Nitrosobenzol (0,7) zugetropft und noch eine Stunde weitergerührt. Danach wird 3 Stunden zum Sieden erhitzt, in Wasser eingegossen und mit Essigester extrahiert.

Die organische Phase wird eingengt und an Kieselgel mit Toluol/Aceton (95:5) gereinigt.

Ausbeute: 1,4g der Titelverbindung als intensiver orangefarbenes Harz Rf: 0,55 (Kieselgel, Cyclohexan/Aceton 1:1)

Beispiel 8

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-chlorbenzoylamino)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Zu einer Aufschlämmung von 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (7,4g) in Dichlorethan (30 ml) und Pyridin (1,6g) wird 4-Chlorbenzoylchlorid (3,5g) zugetropft. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen und dann noch 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird zweimal mit Wasser versetzt und der Überstand dekantiert. Danach wird mit Methanol kristallin gerieben.

Ausbeute: 9,0g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 197–207°C.

Beispiel 9

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(2,5-dimethyl-pyrryl-1-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid (5,0g) werden mit 2,5-Hexandion (10 ml) 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Aus der klaren braunen Lösungen wird durch Zusatz von Benzin eine schmierige Masse ausgefällt, die beim Verreiben mit Diisopropylether kristallisiert.

Das Produkt wird dann durch Umkristallisieren aus Diisopropylether gereinigt.

Ausbeute: 3,3g der Titelverbindung als beige Kristalle vom Schmp. 143–145°C.

Beispiel 10

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(3-p-toluol-sulfonylureido)-phenyl]-arylsäuremorpholid

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)acrylsäuremorpholid (3,7 g) werden zusammen mit p-Toluolsulfonylisocyanat (2,0 g) in Toluol (40 ml) 40 min zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wird von dem Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,3 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Schmp. 220–225°C.

Beispiel 11

3-(4-Ethoxycarbonylmethoxy-3-methyl-phenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von Natriumethanolat in Ethanol (hergestellt aus 0,7 g Natrium und 60 ml Ethanol) wird 3-(4-Hydroxy-3-methyl-phenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid (8,1 g) gegeben und dann wird Chloressigsäureethylester (3,8 g) zugetropft und danach 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Toluol/Natronlauge ausgeschüttelt.

Aus der organischen Phase wird das Produkt nach Abdampfen des Lösungsmittels als Harz isoliert.

Ausbeute: 5,8 g der Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,475 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 12

3-(3-Methyl-4-methylaminocarbonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Zu einer auf 40°C erwärmten Lösung von 3-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid (9,7 g) in Toluol (50 ml), Triethylamin (1 ml) wird Methylisocyanat (2,0 g) gegeben. Nach 1 Stunde wird mit Wasser und Natronlauge ausgeschüttelt und die organische Phase eingeeengt.

Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (7:3) gereinigt.

Ausbeute: 6 g der Titelverbindung als gelbes Harz mit Rf: 0,3 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 13

3-(3-Methyl-4-dimethylaminocarbonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,4 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid und N,N-Dimethylcarbonylchlorid.

Beispiel 14

3-(3-Methyl-4-dimethylaminosulfonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 108°C, ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid und N,N-Dimethylamidodisulfonsäurechlorid.

Beispiel 15

0,0-Diethyl-0-[3-methyl-4-(2-morpholinocarbonyl)-1-phenyl-vinyl]-phenyl]-phosphorsäureester

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Öl mit Rf: 0,24 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid und 0,0-Diethylphosphorsäurechlorid.

Beispiel 16

3-(4-Benzoyloxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als bräunliches Harz vom Rf: 0,56 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von 3-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid.

Beispiel 17

3-(3-Methyl-4-trimethylsilyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz vom Rf: 0,59 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3) ausgehend von Trimethylchlorsilan und 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid.

Beispiel 18

3-(3-Methyl-4-methylsulfonyloxyphenyl)-3-phenylacrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 11 erhält man die Titelverbindung als Harz mit Rf: 0,73 (Kieselgel, Toluol/Aceton 3/7) ausgehend von Methansulfonsäurechlorid und 3-(3-Methyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäuremorpholid.

Beispiel 19

3-[4-(4-Chlorphenylsulfinyl)-phenyl]-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (80%ig, 0,45 g in Tetrahydrofuran (20 ml) wird unter Rühren Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (3,98 g) gegeben und noch eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zu der dann klaren Lösung gibt man 4-(4-Chlorphenylsulfinyl)-3',4'-dimethoxybenzophenon (4,8 g) gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml) und erhitzt 1 Stunde zum Sieden.

Danach wird das Reaktionsgemisch eingedampft und der Rückstand mit Toluol/Wasser ausgeschüttelt.

Die organische Phase wird eingeeengt und an Kieselgel mit Toluol/Aceton gereinigt.

Ausbeute: 4,2 g der Titelverbindung als Öl mit Rf: 0,28 (Kieselgel, Toluol/Aceton 7:3)

Beispiel 20

3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.

a) 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon

Zu einer Suspension von Aluminiumchlorid (300 g) in Methylenchlorid (300 ml) wird bis zu maximal 30°C Innentemperatur Veratrol (300 g) im Verlauf von 30 min getropft. Danach wird unter Rühren und Kühlen (Innentemperatur 20–25°C) portionsweise innerhalb von 30 min. Biphenyl-4-carbonsäurechlorid (450 g) eingetragen. Es wird noch 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und dann auf Eis/Salzsäure gegossen (2 kg Eis/500 ml conc. Salzsäure). Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase noch zweimal mit Methylenchlorid extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit Säure, Wasser und Lauge gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Benzin (80/110°C, 11) ausgerührt. Man isoliert 560 g der Titelverbindung in Form gelblicher Kristalle (85% d. Th.).

b) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure

Zu einer Suspension von NaH (1,6 g) in 1,2-Dimethoxyethan (50 ml) wird unter Rühren und Kühlen auf dem Eisbad Triethylphosphonoacetat (11,5 g) zugetropft. Nachdem eine klare Lösung vorliegt, wird mit das 3,4-Dimethoxyphenyl-4'-phenylbenzophenon (15 g) versetzt und 5 Stunden auf 100°C erwärmt. Es wird von dem dabei ausfallenden Rückstand abfiltriert und das Filtrat eingeeengt und mit Toluol/Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird verworfen. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Man isoliert 17,4 g eines Rückstandes, der 2,5 Stunden mit wäßriger methanolischer KOH zum Sieden erhitzt und anschließend eingeeengt wird. Das so erhaltene Kaliumsalz der Titelverbindung wird in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure als Harz gefällt.

Die Titelverbindung kann aus der wäßrigen Fällung durch Anreiben Kristallin erhalten werden.

Man isoliert 9,4 g der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 178–184°C (Zers.).

c) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Zu einer Lösung von 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäure (9,4 g) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) wird portionsweise Carbonyldiimidazol (4,7 g) eingetragen. Nach Abklingen der CO₂-Entwicklung wird Morpholin (2,5 g) zugesetzt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird der Rückstand in Toluol/Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase wird verworfen. Die organische Phase wird nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen eingeeengt. Man isoliert die Titelverbindung in einer Rohausbeute von 10,5 g.

Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt.

Man erhält 6,2 g der Titelverbindung als gelbes Harz mit einem Rf: 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton = 7/3)

Durch Umkristallisieren aus Methanol kann die Titelverbindung Kristallin dargestellt werden (Schmp. 120–128°C, sintert ab 115°C)

d) Synthese von 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid aus 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon und Diethylphosphonoessigsäure-morpholid.

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (96 g 50%ige Dispersion) in Tetrahydroxyfuran (3000 ml) tropft man innerhalb von 45 min bei maximal 45°C Innentemperatur Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (530 g) und läßt so lange nachreagieren, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Anschließend wird 3,4-Dimethoxy-4'-phenyl-benzophenon (566 g) eingetragen und für 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird mit Wasser (500 ml) versetzt, das Tetrahydrofuran wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand mit Wasser (500 ml) und Essigester (200 ml) versetzt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase, die noch einmal mit Essigester (500 ml) nachextrahiert wird, werden die vereinigten organischen Phasen gewaschen, getrocknet und eingeeengt.

Man isoliert 645 g (83,4%) der Titelverbindung als hellbraune, glasartig erstarrende Masse mit einem Rf von 0,43 (Kieselgel; Toluol/Aceton 7/3).

Analog herstellbar sind:

- 2) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-methyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid.
- 3) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-brom-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 4) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-chlor-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 5) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(4-methyl-3-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 6) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-brom-4-dimethylaminophenyl)-acrylsäuremorpholid
- 7) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-ethyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 8) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-ethoxy-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 9) 3-(4-Amino-3,5-dichlorphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid
- 10) 3-(4-Amino-3-methylphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid
- 11) 3-(3-Amino-4-methoxyphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid
- 12) 3-(3-Acetamido-4-methoxyphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid
- 13) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-n-propyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 14) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,5-dichlorphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 15) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3-methylthiomethyl-4-methoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid
- 16) 3-(4-Amino-3-bromphenyl)-3-(biphenyl-4-yl)-acrylsäuremorpholid
- 17) 3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethylphenyl)-acrylsäuremorpholid

Beispiel 21

E-3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

4,4 g = 15 mmol E-4-Phenylzimtsäuremorpholid, 4,35 g = 16,5 mmol 4-Jodveratrol, 315 mg = 0,15 mmol Palladium/Aktivkohle, 5%ig, werden mit 7,5 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die noch heiße Lösung wird mit 20 ml Toluol versetzt, filtriert und das Filtrat 2× mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird die Lösung über eine Säule mit 50 g Kieselgel getrennt. Eluiert wird mit Toluol, Toluol-Aceton-Gemisch 95:5, 90:10, 80:20. Die Fraktionen mit der Substanz vom Rf = 0,37 (Toluol-Aceton 70:30) werden im Vakuum eingedampft und das erhaltene zähe Öl aus Methanol-Diisopropylether umkristallisiert.

Ausbeute: 4,3 g (= 69%) der Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 127–128°C.

¹H-NMR-spektroskopisch konnte keine Z-Verbindung nachgewiesen werden.

Beispiel 22

Z-3-(Biphenyl-4-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 21 kann die Titelverbindung ausgehend von 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Brom-biphenyl hergestellt werden.

Beispiel 23

Z-3-(4-Benzoylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

5,55 g = 20 m Mol 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid, 5,7 g = 22 m Mol 4-Brombenzophenon, 45 mg = 0,2 m Mol

Palladium-II-acetat, 122 mg = 0,4 m Mol

Tri-*o*-tolylphosphin werden mit 10 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Toluol/Wasser geschüttelt, die org. Phase nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und über eine Säule mit 60 g Kieselgel gereinigt. Eluiert wird mit Toluol, Toluol-Aceton-Gemisch 90:10. Die Fraktionen mit der Substanz vom $R_f = 0,34$ (Toluol-Aceton 70:30) werden im Vakuum eingedampft.

Ausbeute: 4,0 g (= 44%) der Titelverbindung mit einem E/Z-Verhältnis von 10/90.

Beispiel 24

E-3-(4-Benzoylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu Beispiel 23 kann die Titelverbindung durch Umsetzung von 4-Benzoylzimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol erhalten werden.

Beispiel 25

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu vorstehenden Beispielen kann die Titelverbindung durch Umsetzung von 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Jodphenol hergestellt werden.

Beispiel 26

Z-3-(4-Cyanomethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen kann die Titelverbindung ($R_f = 0,32$, Kieselgel, Toluol/Aceton = 7/3) aus

3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Bromphenylacetonitril hergestellt werden.

Beispiel 27

E-3-(4-Cyanomethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen kann die Titelverbindung 4-Cyanomethylzimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol hergestellt werden.

Beispiel 28

Z-3-(4-Carboxymethylphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung als Kristalle vom Schmp. 192–194°C aus 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und (4-Bromphenyl)-essigsäure.

Beispiel 29

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-formylphenyl)-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid und 4-Brombenzaldehyd.

Beispiel 30

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 3,4-Dimethoxy-zimtsäuremorpholid und 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxolan.

Beispiel 31

E-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 4-(4-n-Propyl-1,3-dioxolan-2-yl)-zimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol

Beispiel 32

Z-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4-n-propyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 2-(4-Bromphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan und 3,4-Dimethoxyzimtsäuremorpholid

Beispiel 33

E-3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,3-dithian-2-yl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

Analog zu den Beispielen erhält man die Titelverbindung aus 4-(1,3-dithioxan-2-yl)-zimtsäuremorpholid und 4-Bromveratrol

Beispiel 34

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1,2-dichlorvinyl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid

5,5 g

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid werden in 40 ml einer äquivalenten Natriumalkoholatlösung gelöst, auf Rückstand eingedampft und der Rückstand in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 60°C 2,2 g Trichloräthylen in 5 ml Dimethylformamid zugetropft. Die Mischung wird 6 Stunden bei 80°C gerührt. Im Vakuum wird auf Rückstand eingedampft. Der Rückstand wird in Toluol/Wasser aufgenommen und geschüttelt. Nach Trocknen der Toluolphase und Eindampfen werden 5,2 g der Titelverbindung erhalten. R_f -Wert 0,72 (Toluol/Aceton 3:7).

Beispiel 35**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-acrylsäuremorpholid**

10,3 g Natriumhydrid mit 20% Paraffinöl (0,343 Mol) werden in 350 ml Tetrahydrofuran unter Rühren suspendiert, 75 g Diethylphosphonoessigsäuremorpholid (0,283 Mol) werden unter Kühlung mit Eis während 20 Minuten zugetropft (Innentemperatur 25°C). Man läßt eine Stunde nachreagieren, wobei eine klare Lösung entsteht. Zu dieser Lösung gibt man 70 g (0,244 Mol) 3,4-Dimethoxy-4'-nitrobenzophenon auf einmal zu und rührt 2 Stunden bei Rückflußtemperatur. Die Lösung wird dann am Rotationsverdampfer bei 60°C im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Methylenchlorid/Wasser gelöst. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 60°C auf Rückstand eingeeengt. Dieser Rückstand wird mit 300 ml heißem Methanol verrieben. Man erhält 70,4 g der Titelverbindung als schwach beiges Pulver (73% der Theorie), Fp. 149–163°C.

Beispiel 36**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-aminophenyl)-acrylsäuremorpholid**

155 g Eisenpulver (2,77 Mol) werden in 700 ml Wasser mit 4 ml Eisessig versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 75°C erhitzt, 70 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)acrylsäuremorpholid (0,18 Mol) werden innerhalb von 10 Minuten portionsweise zugegeben. Man rührt 75 Minuten auf dem Dampfbad (Innentemperatur 90°C) und läßt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Absaugen wird der Rückstand mit 500 ml Tetrahydrofuran ausgekocht, erneut abgesaugt und das Filtrat im Vakuum bei 60°C eingeeengt. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol kalt digeriert, dann trockengesaugt. Man erhält 49 g Reinsubstanz (weitere 8 g aus der Mutterlauge). Die Titelverbindung (57 g schwach gelbes Pulver, 87% der Theorie) zeigt den Fp. 169–176°C.

Beispiel 37**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl)-acrylsäuremorpholid**

56 g (0,152 Mol) der gemäß dem vorhergehenden Beispiel erhältlichen Aminoverbindung werden in 60 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Rühren heiß gelöst und dann auf –5°C abgekühlt. Im Verlauf von 25 Minuten wird eine Lösung von 11 g Natriumnitrit in 50 ml Wasser zugetropft. Man rührt weitere 20 Minuten bei 0°C und erwärmt dann im Verlauf einer Stunde langsam auf 90°C. Bei dieser Temperatur rührt man noch 1,5 Stunden. Die wäßrige Phase wird abdekantiert, der Rückstand in heißer verdünnter Natronlauge gelöst, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Die abgekühlte Lösung wird unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, einige Zeit gerührt und der Niederschlag abgesaugt. Man erhält 26 g beiges Pulver (53% der Theorie), Fp. 105–120°C, Rf = 0,54 (Toluol/Aceton 1:1).

Beispiel 38**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yloxy)-phenyl]-acrylsäuremorpholid**

Zu einer Lösung von 1,9 g (0,01 Mol) Cyanurchlorid in 12 ml Chloroform tropft man bei Raumtemperatur eine Phenolatlösung, hergestellt aus 4,1 g des nach dem vorhergehenden Beispiel erhaltenen Phenols (0,011 Mol), 0,5 g 85 proz. Natriumhydroxid und 5 ml Wasser. Man rührt 1,5 Stunden bei 50°C, verdünnt mit 50 ml Chloroform, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit kalter verdünnter Natronlauge und mit Kochsalzlösung, trocknet mit Natriumsulfat und engt im Vakuum bei 60°C ein. Das Rohprodukt (6,5 g) wird über eine Kieselgel-Säule gereinigt (Toluol/Aceton 1:1). Man erhält die Titelverbindung mit einer Ausbeute von 3,1 g (60% der Theorie), Fp. 90–100°C, Rf = 0,60 (Toluol/Aceton 1:1).

Beispiel 39**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(2-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid**

13 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-bromphenyl)acrylsäuremorpholid (0,03 Mol) werden in 60 ml Dimethylformamid/Triethylamin 1:1 gelöst, mit 4,2 g Styrol (0,04 Mol) sowie mit 68 mg Palladium(II)-acetat (0,3 mMol) und 183 mg Tri-(o-tolyl)-phosphin (0,6 mMol) versetzt und 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 100 ml Toluol versetzt, abgesaugt und die Lösung mit Wasser, verdünnter Salzsäure, nochmals mit Wasser und schließlich gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt bei 60°C im Vakuum ein. Das Rohprodukt (15 g) wird chromatographisch gereinigt (Kieselgelsäule, Elutionsmittel Toluol/Aceton 1:1). Durch Einengen der Lösung im Vakuum bei 60°C erhält man 10,8 g eines orange gefärbten Öls, 79% der Theorie. Rf = 0,31 (Toluol/Aceton 7:3).

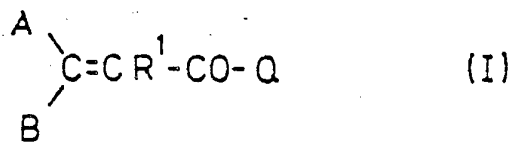
Beispiel 40**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1-carboxy-1-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid**

4,3 g 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-bromphenyl)acrylsäuremorpholid (0,01 Mol) und 1,95 g Zimtsäure (0,013 Mol) werden in 20 ml Triethylamin und 10 ml Dimethylformamid gelöst, mit 23 mg Palladium(II)-acetat (0,1 mMol) sowie 61 mg Tri-(o-tolyl)-phosphin (0,2 mMol) versetzt und 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden die Lösungsmittel im Vakuum bei 60°C entfernt. Der Rückstand wird in 200 ml Ethylacetat gelöst, mit 2 N Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingedampft, der Rückstand über eine Kieselgelsäule, Aceton/Ethanol 1:1 chromatographisch gereinigt. Aus der Lösung erhält man 1,8 g (36% der Theorie) einer erstarrenden Verbindung. Rf = 0,23 (Toluol/Aceton 7:3).

Beispiel 41**3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-[4-(1-styryl)-phenyl]-acrylsäuremorpholid**

4,6 g der nach Beispiel 40 erhaltenen Carbonsäure (9,2 mMol) werden zur Decarboxylierung in einer Mischung aus 30 ml Dioxan und 30 ml konz. Salzsäure 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird im Vakuum bei 60°C eingeeengt, in Toluol aufgenommen und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Man reinigt chromatographisch über eine Kieselgelsäule mit Toluol/Aceton 7:3. Aus der Lösung erhält man ein Öl, das langsam kristallisiert. Ausbeute 3,3 g/C79% der Theorie, Fp. 115–124°C (aus Diisopropylether, Rf = 0,45 (Toluol/Aceton 7:3)).

Nach den erfindungsgemäßen Verfahren können die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen der Formel



synthetisiert werden.

Die als Öle oder Harze anfallenden Verbindungen der Formel I werden durch den Rf-Wert charakterisiert. Der Rf-Wert wird dünnsschichtchromatographisch an Kieselgelplatten mit folgenden Laufmittelgemischen bestimmt:

- 1) Toluol/Aceton 7:3
- 2) Toluol/Aceton 3:7
- 3) Essigester

Tabelle 1

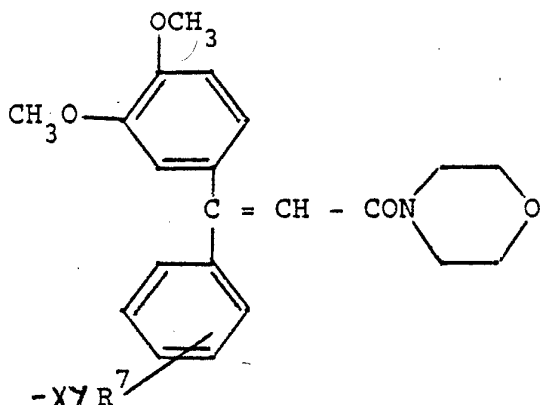
No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
1	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄		Rf: 0,54 ¹⁾
2	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅ O-CO-CH(CH ₃)-O)-C ₆ H ₃		Rf: 0,52 ¹⁾
3	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅ -O-CO-CH ₂ -O)-C ₆ H ₃		Rf: 0,48 ¹⁾
4	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₆ H ₁₃)-C ₆ H ₄		Rf: 0,45 ¹⁾
5	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₅ H ₁₁)-C ₆ H ₄		
6	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(n-C ₁₂ H ₂₅)-C ₆ H ₄		Rf: 0,48 ¹⁾
7	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄		Rf: 0,36 ¹⁾
8	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-[(EtO) ₂ POCH ₂]-C ₆ H ₃		Rf: 0,11 ¹⁾
9	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(NC-CH ₂)-C ₆ H ₃		Rf: 0,42 ¹⁾
10	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(Imidazol-1-yl-methyl)-C ₆ H ₃		Rf: 0,13 ²⁾
11	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-C ₆ H ₃		
12	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-CH ₃ SCH ₂ -C ₆ H ₃		Fp: 105-120°

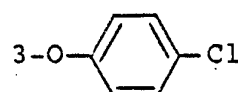
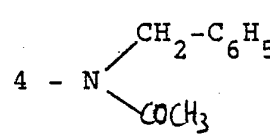
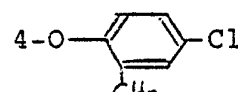
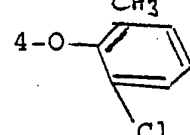
No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
13	H	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄		
14	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-C ₅ H ₁₁ -O-C ₆ H ₄		Rf: 0,06 3)
15	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -O-3-[(CH ₃) ₂ NCH ₂]-C ₆ H ₃		Fp: 123-125°
16	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -O-3-(C ₆ H ₅ -O-CH ₂)-C ₆ H ₃		Rf: 0,53 1)
17	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-[(CH ₃) ₂ NSO ₂]-C ₆ H ₄		Rf: 0,26 1)
18	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(1,2,4-Triazol-1-yl)-C ₆ H ₄		Fp: 145-146°
19	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂)-C ₆ H ₄		Fp: 173-175°
20	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄		Rf: 0,35 1)
21	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -O-CH ₂)-C ₆ H ₄		Rf: 0,42 1)
22	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -CH ₂ -O)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,42 1)
23	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,45 1)
24	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(C ₆ H ₅ -NH-CO-NH)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Fp: 215-220°
25	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Fp: 65-67°

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
26	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(HOCH ₂ CH ₂ NHCO)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,15 linyl 1)	
27	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-H ₂ NCH ₂ -C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,06 linyl 2)	
28	H	3,4-(CH ₂ O) ₂ -C ₆ H ₃	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-yl	4-Morpho Rf: 0,41 linyl 1)	
29	H	3,4-(CH ₂ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Pyrazol-1-yl-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,28 linyl 1)	
30	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(Morpholin-4-yl-methyl)C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,14 linyl 1)	
31	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(2,6-dimethyl-morpholin-4-yl-methyl)-C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,28 linyl 1)	
32	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	Indan-5-yl	4-Morpho Rf: 0,40 linyl 1)	
33	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(Morpholin-4-yl)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,25 linyl 1)	
34	H	4-Cl-C ₆ H ₄	4-(CH ₃ SO ₂ -O)-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,35 linyl 1)	
35	H	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-3-(4-Cl-C ₆ H ₄ -S-CH ₂)C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,56 linyl 1)	
36	H	C ₆ H ₅	3-CH ₃ -4-[(CH ₃) ₃ SiCH ₂ O]-C ₆ H ₃	4-Morpho Rf: 0,59 linyl 1)	
37	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	4-Morpho Rf: 0,39 linyl 3)	

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
84	H	3,5-(CH ₃) ₂ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-Cl-4-(2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₃	Morpholin-4-yl	
85	H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-(C ₆ H ₅ CH ₂)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
86	H	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ -CH=CH-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
87	CH ₃	3-C ₂ H ₅ O-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-CN-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)(C ₄ H ₉)	
88	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-NO ₂ -C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	

Tabelle II

Verbindungen der Formel 

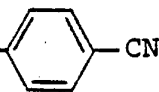
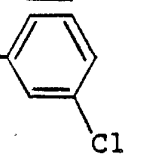
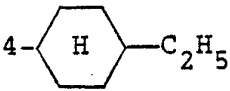
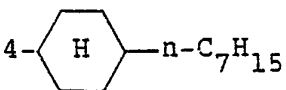
Nr.	-XYR ⁷	physik.Daten
1	4-n-OC ₄ H ₉	Rf = 0,39 ¹⁾
2	4-n-C ₃ H ₇	Rf = 0,47 ¹⁾
3		Rf = 0,43 ¹⁾
4	4-n-C ₅ H ₁₁	Rf = 0,22 ¹⁾
5		Rf = 0,21 ¹⁾
6		Rf = 0,38 ¹⁾
7		Rf = 0,41 ¹⁾

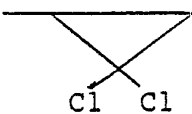
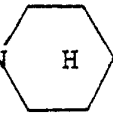
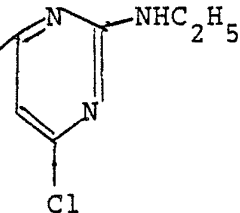
No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
38	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Dibenzofuran-2-yl	4-Morpho linyl	
39	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Fluoren-2-yl	4-Morpho linyl	Rf: 0,44 ¹⁾
40	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(n-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,34 ¹⁾
41	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(sek-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,35 ¹⁾
42	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(iso-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,40 ¹⁾
43	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	4-Morpho linyl	Rf: 0,43
44	H	3-Cl-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	Morpho-4- yl	
45	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(2-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	
46	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ -C ₆ H ₃	4-(2-C ₂ H ₅ O ₂ -C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpho-4- yl	
47	H	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin- 4-yl	
48	H	3-Br-4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin- 4-yl	
49	H	3-Br-4-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin- 4-yl	

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
50	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ C ₆ H ₂	4-(2-CH ₃ O-C ₆ H ₄)C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
51	CH ₃	3,5-(CH ₃) ₂ -4-CH ₃ OC ₆ H ₂	4-(4-Br-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
52	H	3-Br-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	3-Cl-4-(3-CH ₃ C ₆ H ₄ S)C ₆ H ₃	Morpholin-4-yl	
53	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
54	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(4-F-C ₆ H ₅ O)C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
55	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ -C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ S-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
56	Br	3-CH ₃ -4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₃	4-(4-NH ₂ -C ₆ H ₄)C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
57	H	3-Cl-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(4-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄)C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
58	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ OC ₆ H ₅	4-(4-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
59	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ -C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
60	H	3-Br-4-NHCH ₃ -C ₆ H ₃	4-(2-Cl-C ₆ H ₄ S)C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	

No.	R ¹	A	B	Q	Physikal. Daten
61	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ -C ₆ H ₂	4-(3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
62	H	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(2-ClC ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
63	H	3-Cl-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(2,3-Cl ₂ C ₆ H ₃)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
64	H	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(3-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
65	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
66	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-CH ₃ OCO-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
67	H	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ O-CO-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
68	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(1-Pyrryl)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	Fp: 164-166°
69	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	Rf: 0,45 1)
70	H	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-(2,5-Dioxopyrrol-1-yl)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
71	H	3-C ₂ H ₅ O-4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ S)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)C ₂ H ₅	
72	CH ₃	3-Cl-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-(4-Br-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₃)C ₃ H ₇	

No.	R ¹	A	B	Q	Physik. Daten
73	H	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ -C ₆ H ₄	2-Methyl-morpholin-4-yl	
74	CN	3-CH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	1-Naphthoxy-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
75	H	3-CH ₃ O-4-CH ₃ C ₆ H ₃	2-Naphthoxy-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
76	H	3,5-Cl ₂ -4-NH ₂ -C ₆ H ₂	4-(4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -S)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
77	Cl	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ NH-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
78	Br	3-C ₂ H ₅ -4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(1-Naphthylthio)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
79	H	3-Br-4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₃	4-(4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ O)-C ₆ H ₄	N(CH ₂ CH ₃) ₂	
80	H	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-(4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
81	H	3-NH ₂ -4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ O)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
82	H	3-NHCOCH ₃ -4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ -CH ₂ S-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	
83	H	3-NHCOCH ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃	4-(4-Cl-C ₆ H ₄)-C ₆ H ₄	Morpholin-4-yl	

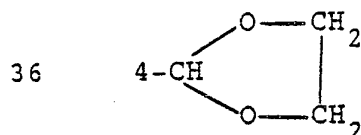
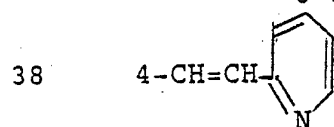
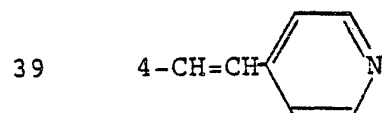
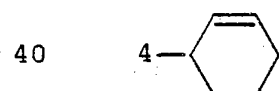
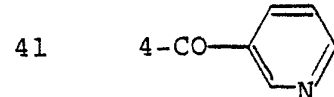
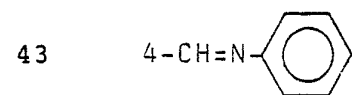
Nr.	-XYR ⁷	physik.Daten
8	4-OCH ₂ -CH=CH ₂	Rf = 0,69 ²⁾
9	4-OCCl=CHCl	Rf = 0,72 ²⁾
10	4-OCH ₂ -C≡CH	Rf = 0,65 ²⁾
11	4-(CH ₂) ₃ -OCH ₃	Rf = 0,35 ¹⁾
12	4-O- 	Rf = 0,34 ¹⁾
13	4-O- 	Rf = 0,40 ¹⁾
14	4-OSO ₂ N(CH ₃) ₂	Rf = 0,68 ²⁾
15	4-OCOC(CH ₃) ₃	Rf = 0,72 ²⁾
16	4-O(CH ₂) ₃ -OH	Rf = 0,51 ²⁾
17	4-OCF ₂ H	Rf = 0,38 ¹⁾
18	4-NH-CO-(CH ₂) ₃ -C ₆ H ₅	Rf = 0,38 (in Methylenchlorid/ Acetonitril 1:1)
19	4-OCH ₂ CF ₃	Rf = 0,38 ¹⁾
20	4- 	Rf = 0,52 ¹⁾
21	4- 	Rf = 0,55 ¹⁾

Nr.	-XYR ⁷	physik.Daten
22	4-OCH ₂ - 	Rf = 0,47 (Toluol/Aceton 1:1)
23	4-COCH ₃	Rf = 0,31 ¹⁾
24	4-N 	Rf = 0,37 ¹⁾
25	2-CO-C ₆ H ₅	Rf = 0,43 ¹⁾
26	4-O 	Rf = 0,40 ¹⁾
27	3-CN	Rf = 0,40 ¹⁾
28	4-SO ₂ NH-C ₆ H ₅	Rf = 0,29 ¹⁾
29	4-CH ₂ -COOH	Fp. 192-194°C
30	4-CN	Rf = 0,32 ¹⁾
31	4-n-C ₆ H ₁₃	Rf = 0,55 ¹⁾
32	4-n-C ₇ H ₁₅	Rf = 0,58 ¹⁾
33	3-C ₆ H ₅	Rf = 0,42 ¹⁾
34	4-OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	Rf = 0,35 ¹⁾

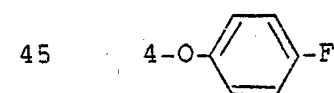
Nr. -XYR⁷

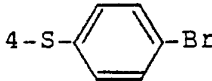
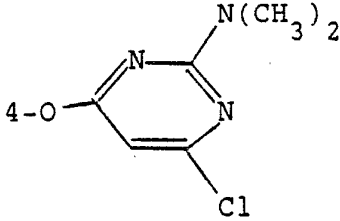
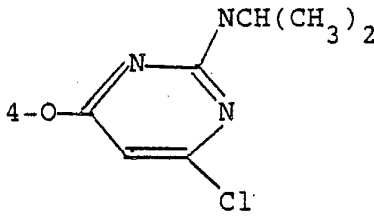
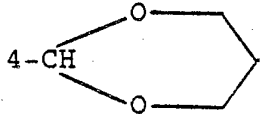
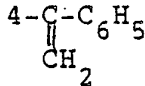
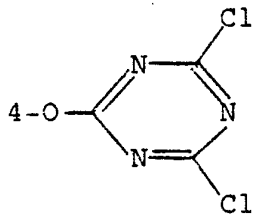
physik.Daten

35 4-CH=CH-COOH

Rf = 0,48
(Toluol/Ethanol
80 : 20)Rf = 0,23 ¹⁾37 4-CH=CH-C₆H₅Rf = 0,31 ¹⁾Rf 0,33 ¹⁾Rf = 0,33
(Toluol/Aceton 1:1)Rf = 0,38 ¹⁾Rf = 0,16 ¹⁾42 4-CH₂OHRf = 0,21 ¹⁾Rf = 0,31 ¹⁾

44

Rf = 0,23 ¹⁾Rf = 0,36 ¹⁾

Nr.	-XYR ⁷	physik.Daten
46		Rf = 0,46 ¹⁾
47		Rf = 0,44 ¹⁾
48		Rf ₁ = 0,44 ¹⁾ Rf ₂ = 0,56 (E/Z-Gemisch)
49	4-CH ₂ O-CONH-C ₆ H ₅	Rf = 0,34 ¹⁾
50		Rf = 0,36 ¹⁾
51		Rf = 0,45 ¹⁾
52		Rf = 0,60 ¹⁾ (Toluol/Aceton 1:1)
53	4-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	Rf = 0,33 ¹⁾

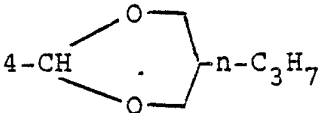
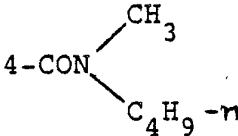
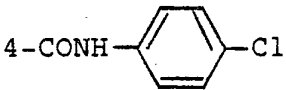
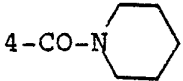
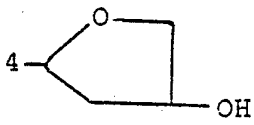
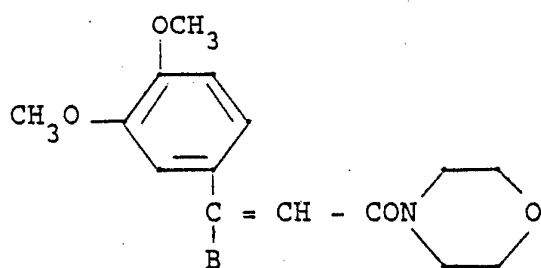
Nr.	-XYR ⁷	physik.Daten
54	4-CH=CH-CO ₂ C ₂ H ₅	Rf = 0,37 ¹⁾
55		Rf = 0,40 ¹⁾
56	4-NHCONHCH ₃	Rf = 0,20 (Toluol/Aceton 1:1)
57		Rf = 0,51 ²⁾
58	4-CO ₂ -n-C ₄ H ₉	Rf = 0,68 ²⁾
59		Fp. 228-230°C
60		Rf = 0,23 ¹⁾
61	4-CH=CH-n-C ₃ H ₇	Rf = 0,67 (Toluol/Aceton 1:1)
62	4-CH=CH-CN	Rf = 0,39 ¹⁾
63		Rf ₁ = 0,33 Rf ₂ = 0,39 (Toluol/Aceton 1:1)
64	4-O-CF ₂ CHClF	Rf = 0,46 ¹⁾
65	-CHOH-C ₆ H ₅	Rf = 0,34 ¹⁾

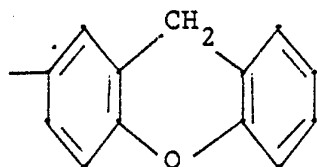
Tabelle III

Verbindungen der Formel



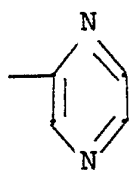
Nr.	B	physik.Daten
-----	---	--------------

1



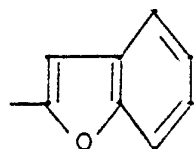
Rf = 0,43 <

2



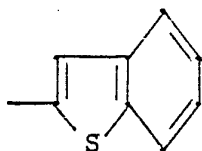
Rf = 0,50
(Toluol/Ethanol 8:2)

3



Fp. 147°C

4

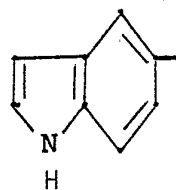


Fp. 150°C

Nr. B

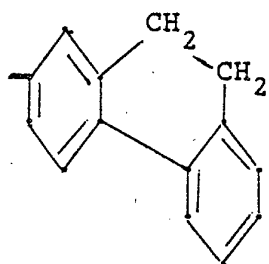
physik.Daten

5



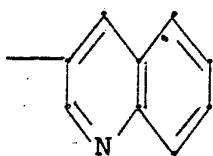
$$R_f = 0,32^{1)}$$

6



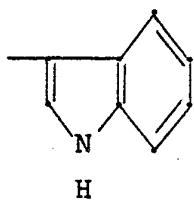
$$R_f = 0,37^{1)}$$

7



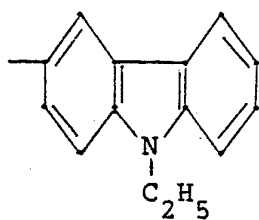
$$R_f = 0,18^{1)}$$

8



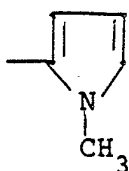
$$R_f = 0,30^{1)}$$

9



$$R_f = 0,43^{1)}$$

10



$$R_f = 0,36^{1)}$$