

Symposium über Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel

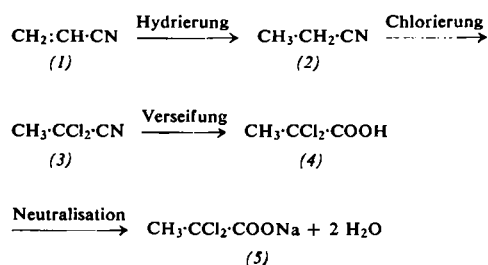
27. bis 29. September 1962 in Magdeburg

Aus den Vorträgen:

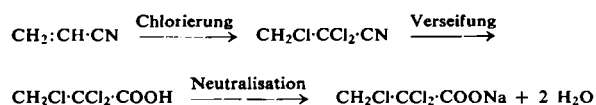
Synthese chlorierter Propionsäuren mit herbicider Wirkung

K. Smeykal und H. Pallutz, Leuna

Es wurde über die Synthesen von Na- α,α -dichlor-propionat (Dalapon) (Omnidel Spezial®) und Na- α,α,β -trichlor-propionat (TCP, Omnidel®) im Labormaßstab als auch in einer kleintechnischen Anlage berichtet. Ausgangsmaterial für beide Salze ist Acrylsäurenitril. Synthese des Na- α,α -dichlor-propionats:



Propionitril (2) läßt sich durch partielle Hydrierung von (1) in Gegenwart von sulfidischen Katalysatoren wie $\text{WS}_2\cdot\text{NiS}$ und in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, die unter den Reaktionsbedingungen unverändert bleiben, wie z. B. von Alkanolen (n-Butanol, Isobutanol usw.) oder von Propionitril selbst, in einem kontinuierlich arbeitenden Ofen bei 140–150 °C und 240 atm erhalten. α,α -Dichlor-propionitril (3) ($K_p = 102\text{--}103^\circ\text{C}$) entsteht bei der Behandlung von Propionitril mit Chlor bei 45 °C. Bei der Verseifung des chlorierten Nitrils mit 65-proz. Schwefelsäure bei 125 °C erhält man α,α -Dichlorpropionsäure (4) ($K_{p20} = 97\text{--}99^\circ$; $F_p = 13$ bis 15 °C), deren Umwandlung in das Natriumsalz (5) durch Zugabe der erforderlichen Menge 50-proz. Natronlauge bei 50 °C geschieht. Das Na- α,α,β -trichlor-propionat erhält man wie folgt:



Acrylsäurenitril wird in Gegenwart von Spuren Pyridin oder Homologen des Pyridins bei 50–60 °C zum α,α,β -Trichlor-propionitril ($K_{p30} = 64\text{--}66^\circ\text{C}$) chloriert. Dann folgen in der 2. und 3. Stufe Verseifung und Neutralisation zur α,α,β -Trichlor-propionsäure ($K_{p8} = 112\text{--}114^\circ\text{C}$; $F_p = 61,5\text{--}62^\circ\text{C}$) bzw. zu deren Natriumsalz in gleicher Weise wie beim Na- α,α -dichlor-propionat.

Technisch werden die beiden Herbizide von der Chlorierung an in der gleichen Anlage dargestellt.

Über 2-Styryl-chinolin-N-oxyde und ihre biologische Wirkung

G. Buchmann, Merseburg und D. Kirstein, Berlin

Substituierte 2-Styryl-chinoline sind nach *Bahner* als tumorige wirksame Verbindungen und nach *Voelting* als Farbstoffe von Interesse. Die Aminoxyde lassen sich darstellen durch:

1. Kondensation von Chinaldin mit Benzaldehyd; anschließende N-Oxydation und Einführung von Substituenten.

2. Kondensation von substituierten Chinaldin-N-oxyden.

Die Einführung von Substituenten in das Molekül des 2-Styryl-chinolins ist schwierig, da bei der Oxydation mit 30 %igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig ein Abbau zum Chinaldinsäure-N-oxyd eintritt. Halogenierung des 2-Styryl-chinolins liefert Dihalogenide. Setzt man das Dibromid des 2-Styryl-chinolins mit alkoholischer Kalilauge um, so erhält man das 2-Styryl-chinolin, im Gegensatz hierzu entsteht mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat das Aminoxyd.

Chinaldin-N-oxyd und 4,7-disubstituierte Chinaldin-N-oxyde lassen sich in Gegenwart saurer Katalysatoren nicht oder nur geringfügig mit Benzaldehyd kondensieren; erst ein Elektronenacceptor in 4-Stellung führt zu guten Ausbeuten.

Vom 4-Nitro-chinaldin-N-oxyd ausgehend, kann man viele Derivate erhalten. Die Austauschbarkeit der Nitrogruppe gegen Chlor oder eine Alkoxy-Gruppe bleibt im 2-Styryl-chinolin-N-oxyd erhalten, so daß C₄-substituierte Derivate dargestellt werden können.

IR-Untersuchungen zeigen, daß die Substituenten an der C=C-Doppelbindung in der trans-Stellung vorliegen; ein Wechsel von der trans- zur cis-Form läßt sich bei einigen anomal verlaufenen Reaktionen am 2-Styrylchinolin-Molekül IR-spektroskopisch nachweisen.

2-Styryl-chinolin-N-oxyde sind fungistatisch und bakterio-statisch wirksam.

Synthese und fungistatische Aktivität von sulfidischen Chinon-Derivaten

H. J. Dietz und H. Grünzel, Magdeburg

Die Abhängigkeit der fungistatischen Aktivität der sulfidischen p-Benzochinon- und 1,4-Naphthochinon-Derivate von der Art, Anzahl und Stellung der –S–R-Gruppen wurde systematisch untersucht. Synthetisiert und geprüft wurden etwa 160 Vertreter mit Alkyl- und Arylmercapto-Resten. Ihre Darstellung gelang entweder durch Umsetzung von Mercaptiden mit chlorierten Chinonen oder durch Anlagerung von Thiolen an Chinone. Durch stufenweise Anlagerung wurden auch mehrfach substituierte Derivate mit gleichen und verschiedenen –S–R-Resten gewonnen. Isomeriefälle bei den Bis-(alkylmercapto)-p-benzochinonen konnten geklärt werden. Die durch Addition erhaltenen Hauptprodukte waren mit den durch Chlor-Austausch aus 2,5-Dichlor-p-benzochinon gewonnenen Bis-(alkylmercapto)-p-benzochinonen identisch. Die in einigen Fällen als Nebenprodukte isolierten isomeren Bis-(alkylmercapto)-p-benzochinone stellen dagegen offenbar die 2,6-Derivate dar, wie der Vergleich mit den aus 2,6-Dichlorchinon gewonnenen Präparaten ergab. Die chlorhaltigen sulfidischen Chinonderivate wurden entweder durch direkte Chlorierung gewonnen oder aus Chlorchinonen und Thiolen dargestellt. Beim 2,3-Dichlor- α -naphthochinon gelang schließlich auch der partielle Chloraustausch gegen eine –S–R-Gruppe nach einer besonderen Methode recht glatt. Eine Reihe von sulfidischen Chinonen wurde ferner in Diels-Alder-Addukte und in Oxime und Semicarbazone übergeführt. Die bei der in-vitro-Testung nach einer Chromatogramm-Methode erhaltenen Ergebnisse ließen Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und fungistatischer Wirkung erkennen. Die Wirksamkeit in den einzelnen Verbindungsreihen nahm mit steigender Größe der Alkylmercapto-Gruppen und zunehmender Substitution der Arylmercapto-Reste ab. Bei Vergleichen nach anderen Gesichtspunkten wurden weitere Regelmäßigkeiten entdeckt. Ein Wirkungsoptimum wurde bei den niederen 2-Alkylmercapto-3-chlor- α -naphthochinonen erzielt, die gegen mehrere Testpilze die Hemmwerte von Standardfungiziden (Phygon®, Captan®) erreichten oder übertrafen.