

Form als die Spektren der Polyoxamide I und II. Die in den zitierten Arbeiten angenommenen Radikalstrukturen können daher nicht ohne weiteres zur Deutung unserer Spektren herangezogen werden. Über die Struktur von Radikalen, die bei Bestrahlung monomerer und polymerer Oxalsäure-Derivate gebildet werden, ist nichts bekannt.

Das bei den Untersuchungen an verstreckten roten Fäden der Polyoxamide I und II beobachtete ESR-Quintett ist entweder einer einzigen Radikalart zuzuordnen, oder es entsteht durch Überlagerung der Spektren von zwei (oder mehr) Radikalsorten. Im ersten Fall wären die Unterschiede im Abklingen der einzelnen Linien untereinander (bei Sauerstoff-Ausschluß) dadurch zu erklären, daß gleichzeitig mit dem Verschwinden des Radikals ein anderes stabileres neu gebildet wird. Diesem müßte dann ein Singulett zukommen, welches an der Stelle der mittleren Linie auftritt.

Der Unterschied zwischen den Spektren von Polyoxamid I und II (mittlere Linie bei II relativ viel schwächer als bei I) läßt sich durch eine größere Linienbreite beim Polyoxamid II erklären oder dadurch, daß die Spektren aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind, die bei den zwei Polyoxamiden in verschiedenem Mengenverhältnis vorliegen.

Sicher scheint uns, daß die rote Farbe mit der Gruppierung $-\text{NH}-\text{COCO}-\text{NH}-$ zusammenhängt; denn sie tritt auch in monomeren Oxalsäure-Derivaten nur dann auf, wenn die Oxamidgruppe vorhanden ist. Aus den Beobachtungen, daß die Intensität der roten Farbe und die des ESR-Signals bei dem verstreckten und dem bestrahlten Polyoxamid I parallel zueinander abnehmen,

und daß beide Größen in gleichem Maß mit der Bestrahlungsdosis zunehmen, muß man schließen, daß die rote Farbe einem durch Elektronenspinresonanz nachgewiesenen Radikal zuzuschreiben ist.

An der Radikalvernichtung sind je nach den äußeren Bedingungen verschiedene Prozesse beteiligt. In Gegenwart von Lut und bei Raumtemperatur findet man eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 9 kcal/Mol. Diese Energie dürfte als Aktivierungsenergie der Diffusion des Sauerstoffs im festen Polyoxamid zu deuten sein. (Für die Diffusion von Sauerstoff in festen Polymeren werden in der Literatur Werte in dieser Größenordnung genannt [17]). Die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Radikal dürfte schnell und ohne nennenswerte Aktivierungsenergie erfolgen. Mit steigender Temperatur (siehe Abb. 4, Kurve b) erlangt eine Konkurrenzreaktion unbekannter Ordnung das Übergewicht. Die Annahme einer Reaktion zwischen zwei Radikalstellen liegt nahe. Die für Kurve a) und den linken Ast von Kurve b) (Abb. 4) gefundene Aktivierungsenergie von ca. 30 kcal/Mol ist vermutlich der „Diffusion“ von Radikalstellen zuzuschreiben. An diesem Vorgang kann sowohl die direkte Diffusion von Kettensegmenten als auch die Wanderung der Radikalstelle durch Übertragung von H-Atomen beteiligt sein.

Eingegangen am 23. November 1964 [A 430]

[17] G. J. van Amerongen, J. Polymer Sci. 5, 307 (1950).

N-substituierte Tetrahydro-1,4-oxazine, eine neue Klasse fungizider Verbindungen

von DR. K.-H. KÖNIG, DR. E.-H. POMMER UND DR. W. SANNE
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG., am 6. April 1965

Tetrahydro-1,4-oxazine mit größeren N-ständigen cycloaliphatischen oder langkettigen Alkylgruppen [*] zeigen gute bis sehr gute fungizide Wirkung gegen Pilzerkrankungen von Kulturpflanzen, insbesondere gegen echte Mehltauarten. An Hand mehrerer hundert Verbindungen wurde versucht, zu Kenntnissen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und fungizider Wirkung und damit zu optimal wirksamen Verbindungen zu gelangen. Es wurden der N-Substituent – seine Kettenlänge und Ringgröße – sowie Art, Zahl und Stellung der C-ständigen Substituenten im Heterocyclus abgewandelt. Weiterhin wurde die Änderung der fungiziden Wirkung durch Fixieren des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Tetrahydro-1,4-oxazins durch Alkylierung, Aminoxyd- und Salzbildung sowie Komplexbildung mit Schwermetallsalzen geprüft.

I. Einleitung

Pilzkrankheiten verursachen alljährlich an Kulturpflanzen große Schäden. In den USA fielen durch Pilzschäden 1954 7 % der Erträge von Land- und Forstwirtschaft mit einem Wert von 2,8 Milliarden US-Dollar aus [1]. Auf

[*] Verbindungen dieser Art sind Gegenstand in- und ausländischer Patentanmeldungen.

[1] E. G. Sharvelle: The Nature and Uses of Modern Fungicides. Burgess Publishing Comp., Minneapolis 1961, S. 30.

Ceylon mußte der Kaffee-Anbau wegen des starken Auftretens von Kaffee-Rost aufgegeben werden. Der Tabakanbau in Südafrika wurde wegen des starken Mehltau-Befalls weitgehend eingeschränkt. Auf den Gerstenmehltau ist es zurückzuführen, daß in Dänemark und Schweden Wintergerste so gut wie nicht angebaut wird. Um 1870 kam der Weinbau in Europa fast zum Erliegen, weil die von Übersee eingeschleppte *Peronospora* große Schäden anrichtete; nur der Erfundung, besser Wiederentdeckung, der Bordeaux-Brühe war zu verdanken, daß

in den folgenden Jahren der Befall geringer wurde. 1959 und 1960 verursachte der Blauschimmelpilz besonders in Deutschland und den angrenzenden Ländern große Ernteverluste beim Tabak. Durch den Pilz *Phytophthora infestans* fiel 1917 in Deutschland fast die gesamte Kartoffelernte aus, ein wesentlicher Grund für den „Steckrübenwinter“ 1917/18. Auch an bereits geernteten Früchten, etwa Zitrusfrüchten, treten Pilzschäden auf, die in wenigen Tagen die Früchte ungenießbar machen. – Die Entwicklung neuer Fungizide ist daher von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Die Zahl organischer Verbindungen mit guter fungizider Wirkung ist im Verhältnis zur Zahl der Herbizide und Insektizide klein. Wichtige Bedingungen für ein Fungizid sind ein möglichst breites Wirkungsspektrum, gute Pflanzenverträglichkeit und eine einfache, billige Synthese.

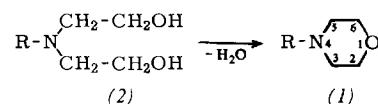
Es ist in einzelnen Fällen bekannt, daß stickstoffhaltige Verbindungen mit langen Alkylketten beachtliche biologische Wirkungen entfalten. So ist z. B. das N-Laurylhexamethylenimin ausgesprochen herbizid, während das 2-Heptadecylimidazolin-acetat und das Laurylguanidin-acetat besonders wirksam gegen Apfelschorf (*Venturia inaequalis*) sind.

Tetrahydro-oxazine wurden zum Pflanzenschutz bisher nicht systematisch geprüft, obwohl sie nach prinzipiell bekannten Methoden leicht zu erhalten sind. Als einziges biologisch wirksames Oxazin hat 2-Phenyl-3-methylmorpholin als Appetitzüger Bedeutung erlangt.

II. Herstellung von Tetrahydro-1,4-oxazinen

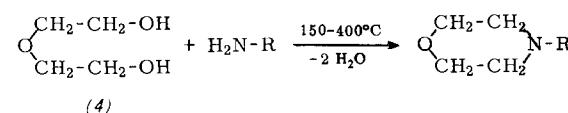
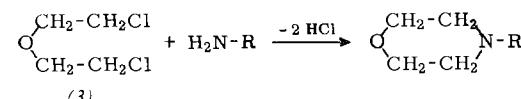
1. Synthesen des Ringsystems

Tetrahydro-1,4-oxazine, Morpholine, (1) ($R=H$) erhält man in guten Ausbeuten durch dehydratisierende Cyclisierung von Bis-(2-hydroxyäthyl)-aminen (2) ($R=H$). Wasser wird bei 160 bis 260 °C mit Schwefelsäure [2],



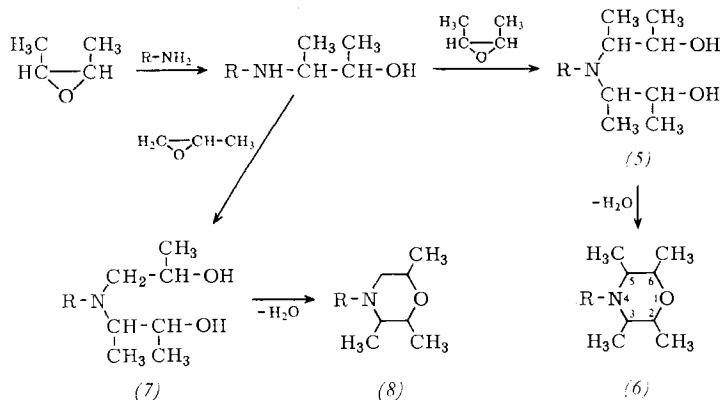
meist wesentlich bessere Ausbeuten, wenn der Amin-Wasserstoff des Bis-(2-hydroxyäthyl)-amins durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert ist ($R \neq H$ in (2)). Weiterhin zeigte sich, daß der Ringschluß auch erleichtert wird, wenn die Hydroxygruppen an tertiären oder quartären Kohlenstoffatomen stehen (siehe: (5) \rightarrow (6); (7) \rightarrow (8)).

Eine weitere Möglichkeit ist der Ringschluß von Bis-(2-halogenäthyl)-äthern (3) [4] oder Bis-(2-hydroxyäthyl)-äthern (4) sowie Glykolen mit Aminen [5].



2. Einführung von C-Substituenten

Bis-(2-hydroxyäthyl)-amine werden bekanntlich durch Anlagerung von 1,2-Alkylenoxyden, die auf petrochemischer Basis in größerer Auswahl leicht zugänglich sind, an Ammoniak oder primäre Amine [2] hergestellt. Setzt man zwei Mol des gleichen oder je ein Mol zweier verschiedener Epoxide (z. B. 2,3-Butylen- und Propylenoxyd) – in zwei Reaktionsstufen – mit einem Mol Ammoniak oder primärem Amin um, so erhält man symmetrisch (5) oder unsymmetrisch (7) substituierte Bis-(2-hydroxyäthyl)-amine, die durch dehydratisierende Cyclisierung in symmetrische (6) oder unsymmetrische Tetrahydro-1,4-oxazine (8) übergeführt werden.



Halogenwasserstoffsäuren, Säurehalogeniden oder mit dehydratisierenden Katalysatoren [3] abgespalten. Der unter Wasseraustritt verlaufende Ringschluß kann auch bei 80 bis 140 °C durchgeführt werden, und man erreicht

[2] L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1267 (1883); 22, 2084 (1889); Liebigs Ann. Chem. 301, 1 (1898); L. Medard, Bull. Soc. chim. France 3, 1338 (1936).

[3] US-Pat. 2597260 (20. Mai 1952), Erf.: R. A. Reck, Armour & Co.; DBP. 844006 (28. Sept. 1950), Erf.: E. Weiss, BASF.

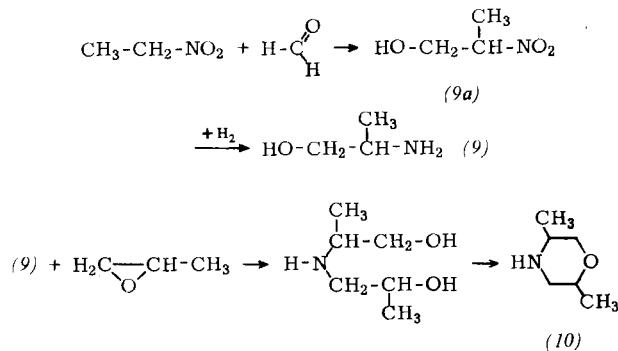
Auf diese Weise kann man Substituenten in 2-, 6- oder 2,6-Stellung und – bei Verwendung eines symmetrischen Epoxids – außerdem in 3-, 5- oder 3,5-Stellung

[4] O. Kamm u. J. H. Waldo, J. Amer. chem. Soc. 43, 2225 (1921); L. H. Cretcher, J. A. Koch u. W. H. Pittenger, ibid. 47, 1174 (1925).

[5] In Gegenwart von Hydrierungs-Dehydrierungskatalysatoren und Wasserstoff. – DAS 1049864 (2. Mai 1957), Wyandotte Chemical Corp.; Brit. Pat. 813957 (8. Mai 1957), Jefferson Chemical Co.

einführen. Bei Anlagerung asymmetrischer 1,2-Epoxyde an Amine öffnet sich der Epoxydring gewöhnlich so, daß die Hydroxylgruppe an dem Kohlenstoffatom mit den wenigsten Wasserstoffatomen steht [6]. Die Ringöffnung der 1,2-Alkylenoxyde erfolgt mit dem gleichen Amin um so schwerer, je größer die Zahl der Substituenten am Alkylenoxyd ist, oder – bei gleicher Substituentenzahl – je höher die Symmetrie des Epoxyds ist.

Zur Einführung von ein oder zwei Substituenten allein in 3- bzw. 3- und 5-Stellung des Tetrahydro-1,4-oxazins muß man von 1-Amino-2-hydroxyäthanen (9) ausgehen, die den Substituenten an dem Kohlenstoffatom aufweisen, das dem Stickstoffatom benachbart ist. Solche 1,2-Aminoalkohole, z. B. (9), erhält man durch basisenkatalysierte Addition acider Nitroalkane an Carbonylverbindungen wie Formaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton über 1,2-Nitroalkohole (9a) nach katalytischer



Hydrierung [7]. Die 1,2-Aminoalkohole werden mittels einem 1,2-Alkylenoxyd über das entsprechende Bis-(2-hydroxyalkyl)-amin in eine in 3- oder 5-Stellung substituiertes Tetrahydro-1,4-oxazin, z. B. (10), übergeführt.

Trägt das zu cyclisierende Amin zwei Substituenten an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen, so erhält man beim Ringschluß zwei sterisch verschiedene Produkte in etwa gleicher Ausbeute. Diese können z. B. bei den 2,6-Dialkylmorpholinen gaschromatographisch nachgewiesen werden.

3. Einführung von N-Substituenten

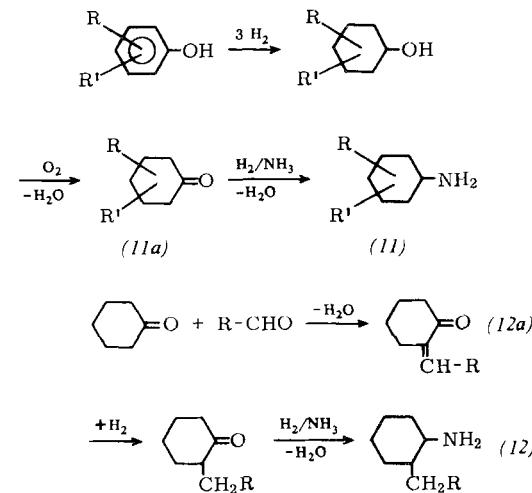
Die Alkylierung der Tetrahydro-1,4-oxazine am Stickstoff durch Alkylhalogenide versagt nur in der cycloaliphatischen Reihe häufig: unter Halogenwasserstoff-Eliminierung geht das Cycloalkylhalogenid in ein Cycloalken über. Deshalb ist es besonders in der cycloaliphatischen Reihe zweckmäßig, zur Synthese eines am Stickstoff substituierten Tetrahydro-1,4-oxazins entweder vom entsprechend substituierten Amin auszugehen und – wie im Abschnitt II.2 angegeben – mit Epoxyden zu hydroxyalkylieren und zu cyclisieren, oder das entsprechende cyclische Keton mit dem am Stickstoff nicht

[6] K. Krassusky et al., C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 146, 236 (1908); J. prakt. Chem. [2] 77, 84 (1908).

[7] E. Schmidt u. R. Wilkendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 389 (1919); 55, 316 (1922).

substituierten Tetrahydro-1,4-oxazin zum Enamin umzusetzen und dieses zu hydrieren.

Die benötigten neuen primären cycloaliphatischen Amine (11) und (12) wurden nach bekannten Methoden [8] überwiegend aus den gut zugänglichen Alkylphenolen durch Hydrierung, folgende Dehydrierung des Alkohols zum Keton (11a) und aminierende Hydrierung, bzw. durch Kondensation von Carbonyl-Verbindungen mit Cycloalkanonen über die Cycloalkyliden-alkanone (12a) hergestellt.



Besonders einige durch große cycloaliphatische Reste substituierte Tetrahydro-1,4-oxazine verhalten sich wie sterisch beträchtlich gehinderte starke Basen („Hünig-Basen“) und lassen sich nur schwer mit den üblichen Mitteln peralkylieren [*].

III. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und fungizider Wirkung von Tetrahydro-1,4-oxazinen, ihren Vorstufen und Analoga

Zur besseren Übersicht sind in die folgenden Tabellen nur die Ergebnisse der Behandlung von *Erysiphe graminis* (Gerstenmehltau) aufgenommen.

Die Wirkung der meisten Morpholine erstreckt sich darüber hinaus auf echte Mehltauarten wie Gurken-, Rosen-, Stachelbeer-, Schwarzwurzel- und Apfelmehltau, auf Pflanzenrostpilze wie Getreide-Rost, auf *Sigatoka*, eine Pilzkrankheit von Bananenstauden, sowie fäulnisregende Pilze auf Zitrusfrüchten. Einige Morpholine sind auch gegen falsche Mehltailpilze wie *Peronospora* und *Phytophthora* wirksam. Die in die Tabellen aufgenommenen Verbindungen sind nur eine kleine Auswahl der tatsächlich geprüften.

Tabelle 1 zeigt, daß im allgemeinen beim Übergang vom Aminoalkohol zum entsprechenden Tetrahydro-1,4-oxazin die fungizide Wirksamkeit zunimmt. Unerheblich ist dabei, ob der Aminoalkohol eine oder zwei Hydroxy-

[8] H. Schröter in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. G. Thieme, Stuttgart 1957, Bd. 11, S. 602.

[*] Quartäre Tetrahydro-oxazoniumsalze wurden besonders von Dr. *A. Steimmig* bearbeitet.

Tabelle 1. Zur Steigerung der fungiziden Wirksamkeit beim Übergang vom Aminoalkohol zum entsprechenden Morphinol. (R = Morphinol; R' = 2,6-Dimethylmorpholino) [*].

Verbindung	Kp [°C]/Torr	Befall der Blätter nach Spritzen mit x-proz. Wirkstofflösung				
		x = 0,2	0,1	0,025	0,006	0,0015
n-C ₁₂ H ₂₅ -N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	185-190/1,5	2*	2	5	5	5
n-C ₁₂ H ₂₅ -R	137-145/2,0	***	**	1*	3	5
n-C ₁₂ H ₂₅ -N[CH ₂ -CH(CH ₃)-OH] ₂	173-178/1,5	1*	3	5	5	5
n-C ₁₂ H ₂₅ -R'	155-160/5,0	***	***	**	2	5
i-C ₁₃ H ₂₇ -N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	190-202/1,5	0**	0**	0	3	5
i-C ₁₃ H ₂₇ -R	152-160/1,5	***	***	0*	2	4
i-C ₁₃ H ₂₇ -N[CH ₂ -CH(CH ₃)-OH] ₂	175-180/2,5	**	0*	0	3	5
i-C ₁₃ H ₂₇ -R'	130-142/1,3 n _D ²⁵ = 1,4568	***	***	0	0	1
Cyclooctyl-NH-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	91-93/0,01	0	0	2	5	5
Cyclooctyl-N[CH ₂ -CH(CH ₃)-OH] ₂	140-144/0,2	0	1	2	3	5
Cyclooctyl-R'	103/0,4 n _D ²⁵ = 1,4855	1	1	2	2	3
Cyclododecyl-NH-CH ₂ -CH(CH ₃)-OH	150-153/0,5	2	3	3	4	4
Cyclododecyl-N[CH ₂ -CH(CH ₃)-OH] ₂	195-197/1,0	1	2	3	3	4
Cyclododecyl-R'	161-162/1,5 n _D ²⁵ = 1,4907	***	0*	0	0	1

[*] In den Tabellen 1 bis 5 bedeuten: 0 = kein Befall, abgestuft bis 5 = Totalbefall.

* = geringer Blattschaden, abgestuft bis *** = Totalschaden.

Tabelle 2. Einfluß des N-Substituenten auf die fungizide Wirkung von 2,6-Dimethyl-tetrahydro-1,4-oxazinen. (R' = 2,6-Dimethylmorpholino).

Verbindung	Kp [°C]/Torr	Befall der Blätter nach Spritzen mit x-proz. Wirkstofflösung				
		x = 0,2	0,1	0,025	0,006	0,0015
i-C ₉ H ₁₉ -R'	98-100/1,0 n _D ²⁵ = 1,4525	**	2*	3	5	5
i-C ₁₀ H ₂₁ -R'	93/0,4 n _D ²⁵ = 1,4521	1**	1**	5	5	5
n-C ₁₂ H ₂₅ -R'	155-160/5,0	***	***	**	2	4
i-C ₁₃ H ₂₇ -R'	139-142/1,3 n _D ²⁵ = 1,4568	***	***	0	0	1
n-C ₁₈ H ₃₇ -R'	200-208/1,5	0*	0	0	1	2
Cyclohexyl-R'	74/0,4	1	2	3	3	5
Cycloheptyl-R'	80-81/0,5	1	2	2	2	4
Cyclooctyl-R'	103/0,4 n _D ²⁵ = 1,4855	1	1	2	2	3
Cyclododecyl-R'	161-162/1,5 n _D ²⁵ = 1,4907	***	0*	0	0	1
4-Methyl-cyclohexyl-R'	132-137/1,2	0	1	2	3	5
4-(2-Methylbut-2-yl)-cyclohexyl-R'	100-103/0,1	***	0*	0	0	2
4-(Nonyl)-cyclohexyl-R'	147-151/0,2	***	0*	0	1	2
β-Naphthyl-R'	141-148/0,1	5*	5	5	5	5
4-Cyclohexyl-cyclohexyl-R'	136-138/0,2	***	2**	5	5	5
4-(2'-Isopropylcyclohexyl)-cyclohexyl-R'	169-174/0,4	0*	0	0	2	3
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -C(C ₂ H ₅)H-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -R'	129-138/0,6	1**	1*	1	2	3
i-C ₇ H ₁₅ -(p-C ₆ H ₄)-O-CH ₂ -CH ₂ -R'	170-182/0,5	0*	0*	0	1	1
C ₉ H ₁₉ -(p-C ₆ H ₄)-O-C(CH ₃)H-CH ₂ -R'	184-190/0,1	0**	0*	0	1	2

alkylgruppen aufweist. Der große Einfluß des N-Substituenten des Tetrahydro-1,4-oxazins auf die fungizide Wirkung wird aus Tabelle 2 ersichtlich.

Bei den aliphatisch N-substituierten Tetrahydro-1,4-oxazinen tritt eine gute fungizide Wirkung – außer beim N-Butylmorpholin – besonders bei denen mit N-ständigen Kohlenwasserstoffketten von 12 bis 18 C-Atomen auf. Bei cycloaliphatisch N-substituierten Tetrahydro-1,4-oxazinen sind die fungiziden Eigenschaften schon

größeren aliphatischen Rest substituiert ist (vgl. Tabelle 2).

Beispiele für die Abhängigkeit der fungiziden Wirksamkeit von C-ständigen Substituenten des Tetrahydro-1,4-oxazins sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Niedere Alkylreste an den C-Atomen erhöhen – gegenüber den unsubstituierten und aromatisch substituierten Verbindungen gleichen Typs – die fungizide Wirkung. Besonders gute fungizide Eigenschaften bei geringer Phyto-

Tabelle 3. Zur Abhängigkeit der fungiziden Wirksamkeit von Substituenten an C-Atomen des Tetrahydro-1,4-oxazin-Rings.

Verbindung	Kp [°C]/Torr	Befall der Blätter nach Spritzen mit x-proz. Wirkstofflösung				
		x = 0,2	0,1	0,025	0,006	0,0015
	116/1,1 $n_D^{25} = 1,4950$	0	1	2	2	3
$X^1 = CH_3; X^2 = X^3 = X^4 = H$	106–107/0,6 $n_D^{25} = 1,4920$	0*	0	1	3	4
$X^1 = X^3 = CH_3; X^2 = X^4 = H$	103/0,4 $n_D^{25} = 1,4855$	1	1	2	2	3
$X^1 = X^2 = CH_3; X^3 = X^4 = H$	92–94/0,2 $n_D^{25} = 1,4878$	0	1	1	3	4
$X^1 = X^2 = X^3 = CH_3; X^4 = H$	109–112/0,3 $n_D^{25} = 1,4820$	0	2	2	4	5
$X^1 = CH_3; X^3 = C_2H_5; X^2 = X^4 = H$	118–119/0,5 $n_D^{25} = 1,4872$	0**	0*	0	2	5
$X^1 \text{ bis } X^4 = CH_3$	111–114/0,4 $n_D^{25} = 1,4850$	1	1	2	3	5
$X^1 = C_6H_5; X^2 = X^3 = X^4 = H$	163–165/0,5	0*	1	3	3	4
$X^1 = X^3 = C_6H_5; X^2 = X^4 = H$	217–225/0,5	2	3	5	5	5

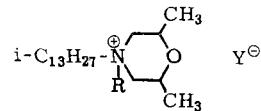
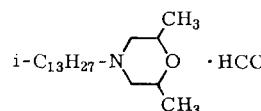
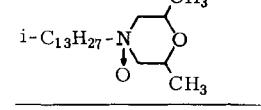
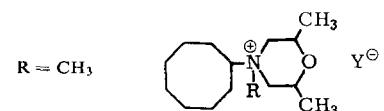
erheblich, wenn der cycloaliphatische Rest 7 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Alkylierte Cyclohexyl- oder bicyclische Substituenten erreichen meist nicht die Wirkung großer cyclischer Ringsysteme (z. B. Cyclododecylrest). Aromatisch N-substituierte Tetrahydro-1,4-oxazine zeigten im allgemeinen keine guten fungiziden Eigenschaften. Ist der aromatische Rest mit dem Stickstoff des Tetrahydro-1,4-oxazins über eine aliphatische Brücke verbunden, so steigt die fungizide Wirkung dann besonders stark, wenn der Aromat zusätzlich durch einen

toxizität sind zu beobachten, wenn der Tetrahydro-1,4-oxazin-Ring in 2- und 6-Stellung Wasserstoff und niedere Alkylreste trägt.

Durch Blockieren des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Morpholinrings (siehe Tab. 4) wird die fungizide Wirksamkeit nur geringfügig geändert. Allerdings kann das Anion von großem Einfluß sein.

Die Tabellen 1 bis 4 lassen ferner erkennen, daß Verbindungen, deren N-Substituent ein cycloaliphatischer Rest ist, sich im allgemeinen durch niedere Phytotoxizi-

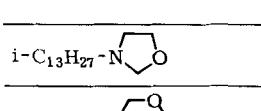
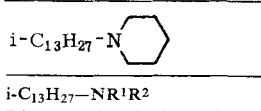
Tabelle 4. Zur Beeinflussung der fungiziden Wirksamkeit und Phytotoxizität von Tetrahydro-1,4-oxazinen durch Quaternierung[*].

Verbindung	Befall der Blätter nach Spritzen mit x-proz. Wirkstofflösung				
	x = 0,2	0,1	0,025	0,006	0,0015
 R = CH ₃ ; Y = O ₃ SOCH ₃	0*	0	0	0	1
R = C ₂ H ₅ ; Y = O ₃ SOC ₂ H ₅	0	0	0	0	0
R = CH ₂ —C ₆ H ₅ ; Y = Br	0	0	0	0	1
	***	0**	0	0	0
	***	0**	0*	0*	0
 R = CH ₃	0	0	1	2	3
R = CH ₃ ; Y = O ₃ SOCH ₃	0	0	0	0	3
Cyclohexyl-2,6-dimethylmorpholin-adipat	0	0	0	0	1
Cyclohexyl-2,6-dimethylmorpholin-benzoat	0*	0	0	0	0

tät auszeichnen. Dagegen sind die nichtcyclischen aliphatischen N-Derivate des Tetrahydro-1,4-oxazins — unter ihnen besonders N-Tridecyl-tetrahydro-1,4-oxazine — bei vergleichbarer oder etwas besserer fungizider Wirkung stärker phytotoxisch. Der Tridecylrest nimmt offenbar eine Sonderstellung ein, denn viele Derivate

des Tridecylamins sind gute Fungizide, wobei es zweit-rangig ist, wie das Stickstoffatom — außer durch den Tridecylrest — noch substituiert ist. Tabelle 5 bringt hierfür Beispiele (vom Tetrahydro-1,4-oxazin abweichende Ringsysteme).

Tabelle 5. Zur fungiziden Wirksamkeit von Tridecylamin-Derivaten.

Verbindung	Kp [°C]/Torr	Befall der Blätter nach Spritzen mit x-proz. Wirkstofflösung				
		x = 0,2	0,1	0,025	0,006	0,0015
i-C ₁₃ H ₂₇ —N	160/1,5	***	***	0*	2	4
	133—138/1,6 n _D ²⁵ = 1,4631	***	0**	0	1	3
i-C ₁₃ H ₂₇ —N	129—133/2,0 n _D ²⁵ = 1,4595	***	0**	1	3	4
	117—120/0,5 n _D ²⁵ = 1,4608	***	***	***	0*	1
i-C ₁₃ H ₂₇ —NR ¹ R ² R ¹ = H; R ² = Cyclohexyl	157—167/0,5	***	0*	0	0	1
R ¹ = H; R ² = Cyclohexyl; HOOC—COOH-Addukt	Öl	0	0	0	0	1
R ¹ = H; R ² = Cyclohexyl; 1/2 Ni(CH ₃ CO ₂)-Addukt	Öl	0*	0*	0	0	1
R ¹ = CH ₃ ; R ² = Cyclohexyl	152—156/0,3	***	0**	0	1	4
R ¹ = H; R ² = sek. C ₄ H ₉	114—129/0,5	***	***	0*	1	2
R ¹ = CH ₂ —C(CH ₃) ₂ —OH R ² = CH(CH ₃)—COOH	Öl	0*	0*	0	0	3
R ¹ = CH(CH ₃)—COOH; R ² = Cyclooctyl n _D ²⁵ = 1,4808	Öl	0*	0*	0	1	1

[*] Die Substanzen wurden nur in Lösung hergestellt.

Insgesamt beobachtet man bei N-Substitution des Tetrahydro-1,4-oxazins mit einem cycloaliphatischen Rest von mehr als sechs Kohlenstoffatomen häufig gute fungizide Eigenschaften. Eine weitere Steigerung der fungiziden Wirksamkeit wird mit Tetrahydro-1,4-oxazinen erreicht, deren N-ständige Substituenten aliphati-

sche oder cycloaliphatische Reste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sind und deren Kohlenstoffatome im heterocyclischen Ring außerdem ein bis zwei niedere Alkylgruppen tragen, wobei die 2,6-Position besonders ausgezeichnet ist.

Eingegangen am 27. November 1964 [A 435]

Zur Funktion der Aktivatoren im technischen Ammoniak-Katalysator

VON R. KRABETZ UND CL. PETERS

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., LUDWIGSHAFEN/RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG., am 6. April 1965

In diesem Beitrag wird versucht, die katalytische Aktivität von Ammoniakkatalysatoren verschiedener Zusammensetzung in Zusammenhang zu bringen mit ihrer inneren Oberfläche, ihrem Porengefüge und ihrer Fähigkeit, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd zu chemisorbieren. Die Wirkungsweise der Aktivatoren Al_2O_3 , CaO , K_2O und SiO_2 wird diskutiert.

Nachdem *Mittasch* [1] empirisch die Zusammensetzung des technischen Ammoniak-Katalysators gefunden hatte, war die Funktion der Aktivatoren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Einen Überblick über die Arbeiten bis 1955 geben die Monographien von *Frankenburg* [2], *Bokhoven, van Heerden, Westrik* und *Zwietering* [3] sowie *Nielsen* [4]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Kinetik an einfach und mehrfach verstärkten Katalysatoren [5–7, 12a–12d], dem Mechanismus der reversiblen Vergiftung [8] und der Kinetik an schwefelvergifteten Katalysatoren [9, 10]. Von dem Einfluß der Tonerde auf die Oberflächenstruktur der reduzierten Katalysatoren wurde ein vertieftes Bild gewonnen [11].

- [1] *A. Mittasch*: Geschichte der Ammoniaksynthese. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.
- [2] *W. G. Frankenburg* in *P. H. Emmett*: Catalysis. Reinhold Publishing Corp., New York 1955, Vol. III.
- [3] *C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik u. P. Zwietering* in *P. H. Emmett*: Catalysis. Reinhold Publishing Corp., New York 1955, Vol. III.
- [4] *A. Nielsen*: An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia. 2. Aufl., Jul. Gjellerups, Copenhagen 1956.
- [5] *A. Ozaki, H. Taylor u. M. Boudart*, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. 258, 47 (1960).
- [6] *R. Krabetz u. Cl. Peters*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 381 (1963).
- [7] *R. Brill u. S. Tauster*, J. chem. Physics 36, 2100 (1962).
- [8] *A. V. Krylova u. E. Ch. Jenikejew*, Chem. Techn. 15, 231 (1963).
- [9] *R. Krabetz u. Cl. Peters*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 522 (1963).
- [10] *R. Brill u. S. Tauster*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 390 (1963).
- [11] *Cl. Peters, K. Schäfer u. R. Krabetz*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1194 (1960).

Die Rolle des Kaliums wurde nach neueren Anschauungen über die heterogene Katalyse zu deuten versucht [8, 12].

Symptomatisch ist, daß mit steigenden Anforderungen an den Ammoniak-Katalysator eine immer komplexere Zusammensetzung resultierte. Während der erste technische Katalysator der BASF im wesentlichen nur aus Eisen und zwei Promotoren – Tonerde und Kaliumoxyd – bestand, wurde später durch Hinzufügen von Calciumoxyd ein dreifach aktiverter Katalysator verwendet. In jüngster Zeit gewinnen vier- und fünffach promovierte Katalysatoren, die neben Tonerde, Kalium- und Calciumoxyd auch Magnesium oder Beryllium und Kieselsäure enthalten, technische Bedeutung.

Wir versuchten, die Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirksamkeit und Verteilung der Promotoren im reduzierten Ammoniak-Katalysator phänomenologisch zu beschreiben. Die Untersuchungen wurden an Katalysator-Reihen durchgeführt, deren chemische Zusammensetzung durch Hinzufügen jeweils eines neuen Aktivators (Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , SiO_2) zum Eisen allmählich der Zusammensetzung technischer Ammoniak-Katalysatoren angenähert wurde.

- [12] *G. M. Schwab u. R. Putzar*, Z. physik. Chem. 31, 341 (1942).
- [12a] *H. Kubota u. M. Schindo*, Chem. Engng. (Tokio) 23, 242 (1959).
- [12b] *J. J. Scholten*, Dissertation, Technische Hochschule Delft, 1959.
- [12c] *K. Tamari* in: *Actes 2^e Congrès Internat. de Catalyse*. Technip, Paris 1961, Vol. I, S. 325.
- [12d] *S. Enomoto u. J. Horiati*, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 2, 87 (1953).