Herstellung und Studium der pestiziden Wirksamkeit von Äthinylestern und Carbamaten

[a]V. SUTORIS, [b]J. SYNAK und [c]H. CIPINOVÁ

[a]*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

[b]*Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava 10*

[c]*Chemisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 25. Juni 1968

Es wurden Ester und Carbamate des 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ols und des 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ols synthetisiert. Die Synthesen der Carbamate wurden in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Die Entstehung heterocyclischer Verbindungen wurde dabei nicht beobachtet. Bei den neusynthetisierten Stoffen wurden die Ultrarotabsorptionsspektren gemessen und interpretiert. Die Strukturveränderungen der Ausgangsalkohole wurden in Beziehung zur biologischen Wirksamkeit im pestiziden Bereich einer Betrachtung unterworfen. Die pestizide Aktivität der neuen Verbindungen kann auch nicht auf Grund von biologischen Auswahltesten als beachtenswert betrachtet werden.

Esters and carbamates of 4,4,4-trichloro-1-butyne-3-ol and 3-methyl-1-pentene-4-yne-3-ol were synthesized. The syntheses of carbamates were performed in the absence of catalysts and no formation of heterocyclic compounds was observed. The infra-red spectra of new substances were measured and interpreted. Changes in structure of these alcohols were investigated in relationship to the pesticide biological activity. The pesticide activity of the new substances cannot be regarded striking not even when based upon the selection tests.

Die systematische Forschung organischer Verbindungen zwecks deren Nutzbarmachung als pestizide Stoffe lenkte die Aufmerksamkeit auf einige Derivate, die im Molekül eine Dreifachbindung enthalten, wie z. B. das 1-Äthinylcyclohexanol oder das 1-Äthinyl-2-methylcyclohexanol und dessen Derivate. In unserer Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, neue Derivate aliphatischer Äthinylalkohole zu synthetisieren und deren biologische Aktivität zu überprüfen. Ester der Carbamidsäure sind allgemein als biologisch wirksam bekannt [1—5]. In der gegenwärtigen Zeit widmet man besondere Aufmerksamkeit der Forschung von Carbamaten auf der Grundlage ungesättigter Alkohole, namentlich solcher mit einer Dreifachbindung. Die Wirksamkeit dieser Stoffe, wie z. B. des 4-Chlor-2-butin-1-yl-*N*-(3-chlorphenyl)carbamats (Barban) oder des 3-Butin-2-yl-*N*-(3-chlorphenyl)carbamats (BICP), kommt vor allem auf dem Gebiet der Herbizide zum Ausdruck.

In unserer Arbeit haben wir den Einfluß von Strukturveränderungen auf die herbizide, fungizide und insektizide Wirksamkeit der Ausgangsverbindungen 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol festgestellt, aus denen

verschiedene Ester und Carbamate synthetisiert wurden. Carbamate wurden ebenfalls aus 1,1,1,6,6,6-Hexachlor-3-hexin-2,5-diol synthetisiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die analytischen und physikalischen Daten der synthetisierten Verbindungen werden in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin (I)

Methode A

In einen mit einem Rührer, Thermometer und Scheidetrichter versehenen Dreihalskolben haben wir 50 ml trockenes Benzol oder Petroläther, 34,7 g (200 mMol) 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol eingebracht und der Inhalt auf 0°C abgekühlt. Hierauf haben wir 19,8 g (250 mMol) Chloressigsäure zugegeben und während der Dauer von 2 Stdn. 20 g (250 mMol) trockenes Pyridin zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens haben wir den Inhalt bei normaler Temperatur 24 Stdn. stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren des Pyridiniumchlorids haben wir das Benzol mit 10%iger H_2SO_4 bis zur Neutralisierung des Pyridins durchgewaschen. Die Benzolschicht haben wir abgetrennt und die Wasserschicht zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Den Benzol—Ätherextrakt haben wir zunächst mit einer 10%igen Sodalösung (zweimal mit je 30 ml), dann mit Wasser durchgewaschen und schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel und des nichtreagierten Ausgangsalkohols haben wir das 3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin im Vakuum destilliert.

Nach der gleichen Methodik wurden die in Tabelle 1 mit den Nr. *V—VIII*, *XI—XIII*, *XVII* und *XVIII* bezeichneten Verbindungen hergestellt.

Methode B

Zu 17,4 g (100 mMol) 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol haben wir 71,4 g (700 mMol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch haben wir 5 Stdn. unterm Rückfluß erhitzt und darauf 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehengelassen. Hierauf haben wir den Kolbeninhalt auf zerschlagenes Eis (500 g) ausgegossen und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Das Gemisch wurde mit Äther extrahiert, der nach dem Trocknen mittels Na_2SO_4 abdestilliert wurde. Das entstandene 3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin haben wir bei 87—92°C/16 Torr destilliert. Die Ausbeute betrug 51% d. Th.

3-Chloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin (II)

Zu einem Gemisch von 52 g (300 mMol) frisch umdestillierten 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ols und 180 ml trockenen Benzols, abgekühlt auf —5 bis 0°C, haben wir 24 g (300 mMol) Chloracetylchlorid im Verlauf von 2 Stdn. unter ständigem Rühren zugegeben. Nach Beendigung des Zugebens haben wir den Inhalt solange gerührt, bis die Temperatur auf 18—20°C angestiegen war, worauf wir noch 2 Stdn. unterm Rückfluß erhitzt haben. Aus dem Reaktionsgemisch haben wir das Pyridiniumchlorid abfiltriert und das Filtrat mit 250 ml 10%iger HCl durchgewaschen. Das Lösungsmittel wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Das gebildete 3-Chloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin haben wir im Vakuum destilliert.

Nach der gleichen Methodik haben wir die in Tabelle 1 mit den Nr. *III*, *IV*, *IX*, *X*, *XIV*, *XV* und *XVI* bezeichneten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1. Synthetisierte Ester des 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ols und des 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ols

Nr.	Verbindung	Ausbeute %	Kp./Torr Fp. (Kofler)	Summenformel	*M*	Berechnet/gefunden % C	% H	% Cl
I	3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	74	84/11,5	$C_6H_5Cl_3O_2$	215,3	33,51	2,32	49,44
						33,48	2,40	49,60
II	3-Chloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	62	115—117/15	$C_6H_4Cl_4O_2$	249,8	28,80	1,60	56,72
						28,69	1,57	56,75
III	3-Dichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	54	116/13	$C_6H_3Cl_5O_2$	284,3	25,37	1,40	62,41
						25,40	1,46	62,22
IV	3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	42	128/15	$C_6H_2Cl_6O_2$	318,7	22,57		66,67
						22,46		66,64
V	3-Propionyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	52	98/16	$C_7H_7Cl_3O_2$	229,5	36,71	3,05	
						36,62	3,16	
VI	3-Butyryloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	55	109/16	$C_8H_9Cl_3O_2$	243,5	39,53	3,70	43,78
						39,30	3,80	43,62
VII	3-Isobutyryloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	78	100/13	$C_8H_9Cl_3O_2$	243,5	39,53	3,70	43,78
						39,90	3,82	43,65
VIII	3-Benzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	47	61	$C_{11}H_7Cl_3O_2$	277,5	47,68	2,49	38,48
						47,80	2,60	38,50
IX	3-*o*-Chlorbenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	38	67,5	$C_{11}H_6Cl_4O_2$	311,8	42,34	1,92	45,41
						42,62	1,94	45,36
X	3-*p*-Chlorbenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	33	91	$C_{11}H_6Cl_4O_2$	311,8	42,34	1,92	45,41
						42,60	2,03	45,40
XI	3-*p*-Nitrobenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	54	89,5	$C_{11}H_6Cl_3O_4N$	322,4	41,02	1,86	33,02
						41,16	2,00	32,94
XII	3-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-4,4,4-trichlor-1-butin	80	105	$C_{11}H_5O_6Cl_3N_2$	367,6	35,99	1,37	28,98
						35,84	1,41	29,03
XIII	3-Acetoxy-3-methyl-1-penten-4-in	72	44—47/10	$C_8H_{10}O_2$	138	69,62	7,24	
						69,40	7,31	
XIV	3-Chloracetoxy-3-methyl-1-penten-4-in	43	88/11	$C_8H_9O_2Cl$	172,5	55,85	5,23	20,61
						55,51	5,33	20,57
XV	3-Dichloracetoxy-3-methyl-1-penten-4-in	40	108/10	$C_8H_8Cl_2O_2$	207	46,41	3,86	34,25
						46,28	3,95	34,12
XVI	3-Trichloracetoxy-3-methyl-1-penten-4-in	43	110/10	$C_8H_7Cl_3O_2$	241,4	39,86	2,90	44,12
						39,78	2,86	44,21
XVII	3-Propionyloxy-3-methyl-1-penten-4-in	74	49/10	$C_9H_{12}O_2$	152,1	71,11	7,89	
						71,23	7,80	
XVIII	3-Isobutyryloxy-3-methyl-1-penten-4-in	41	64/13	$C_{10}H_{14}O_2$	166,1	72,34	8,43	
						72,30	8,51	

3-Acetoxy-3-methyl-1-penten-4-in (XIII)

Essigsäurechlorid und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol haben wir im molaren Verhältnis verwendet. Es wurde die gleiche Methodik angewendet wie bei der Herstellung von 3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin nach der Methode *A*. Auf diese Weise wurden ebenso die in Tabelle 1 mit den Nr. *XVII* und *XVIII* bezeichneten Verbindungen hergestellt.

3-Chloracetoxy-3-methyl-1-penten-4-in (XIV)

Chloracetylchlorid und 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol haben wir im molaren Verhältnis verwendet. Die Art des Vorgehens bei der Herstellung war die gleiche wie bei der Herstellung von 3-Chloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin. Nach demselben Verfahren haben wir ebenso die in Tabelle 1 mit den Nr. *XV* und *XVI* bezeichneten Verbindungen hergestellt.

N-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat (XIX)

13,5 g (100 mMol) Phenylisothiocyanat und 17,4 g (100 mMol) frisch umdestilliertes 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol haben wir 6 Stdn. in einem Kolben unterm Rückflußkühler mit Chlorcalciumverschluß erhitzt. Nach dieser Reaktionsdauer wurde Petroläther (30 ml) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dem Abkühlen haben wir den auskristallisierten Stoff abfiltriert und abermals in Petroläther, evtl. unter Zugabe einer minimalen Menge Äther, gelöst. Bei dieser Kristallisation haben wir für die Reinigung Aktivkohle benutzt. Nach dem erneuten Abkühlen wies das auskristallisierte *N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat einen Fp. = 88°C auf. Nach der gleichen Methodik wurden die in Tabelle 2 mit den Nr. *XX—XXIV* bezeichneten Carbamate hergestellt.

N-Phenyl-3-methyl-1-penten-4-in-3-carbamat (XXV)

Das molare Verhältnis von Methylvinylcarbinol und Phenylisothiocyanat haben wir in gleicher Weise reagieren lassen wie bei der Herstellung von *N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat, lediglich mit dem Unterschied, daß wir in das Reaktionsgemisch 3 Tropfen trockenes Pyridin zugetropft haben. Die in Tabelle 2 mit den Nr. *XXVI* und *XXVII* bezeichneten Verbindungen haben wir nach dem gleichen Verfahren hergestellt.

N-Phenyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat (XXVIII)

Die Ausgangsverbindungen, d. i. 1,1,1,6,6,6-Hexachlor-3-hexin-2,5-diol und Phenylisothiocyanat im Molverhältnis 1 : 2 haben wir unter den gleichen Bedingungen reagieren lassen wie bei der Herstellung von *N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat. In gleicher Weise haben wir auch die Verbindung *XXIX* (Tabelle 2) hergestellt.

Spektralphotometrische Messungen

Die Ultrarotabsorptionsspektren der untersuchten Stoffe wurden auf einem Doppelstrahl-Prismenphotometer UR-20 der Fa. Carl Zeiss, Jena gemessen. Das Gerät wurde auf eine Polystyrolfolie und Wasserdampf kalibriert. Die in Tabelle 3 unter den Nr. *I—VII* angeführten Verbindungen wurden in einer Dicke von 7 μm direkt auf das KBr-Fenster aufgetragen. Die in Tabelle 3 unter den Nr. *VIII—XII* und in Tabelle 4 angeführten Verbindungen wurden in Form einer Nujol-Suspension unter Verwendung einer Folie von der Dicke 0,02 μm zubereitet.

Tabelle 2

Synthetisierte Carbamate

Nr.	Verbindung	Ausbeute %	Fp. (Kofler)	Summenformel	*M*	Berechnet/gefunden % N	% Cl	% C	% H
XIX	*N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	82	88	$C_{11}H_8Cl_3O_2N$	292,5	4,77 4,64	36,42 36,37		
XX	*N*-*p*-Chlorphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	89	112	$C_{11}H_7Cl_4O_2N$	326,9	4,28 4,35	43,36 43,32		
XXI	*N*-*m*-,*p*-Dichlorphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	76	117	$C_{11}H_6Cl_5O_2N$	361,4	3,87 4,00	49,09 48,89		
XXII	*N*-*p*-Methoxyphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	87	80	$C_{12}H_{10}Cl_3O_3N$	322,5	4,34 4,45	33,02 33,12		
XXIII	*N*-*o*-Methoxyphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	88	67,5	$C_{12}H_{10}Cl_3O_3N$	322,5	4,34 4,50	33,02 32,91		
XXIV	*N*-Naphthyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	76	144	$C_{15}H_{10}Cl_3O_2N$	342,5	4,09 3,95	31,09 31,15		
XXV	*N*-Phenyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat	86	82,5	$C_{13}H_{13}O_2N$	215,2	6,51 6,51		72,61 72,55	6,04 6,10
XXVI	*N*-*p*-Chlorphenyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat	81	95	$C_{13}H_{12}O_2ClN$	249,6	5,62 5,52	14,18 14,11	62,44 62,38	4,80 4,83
XXVII	*N*-Naphthyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat	85	106	$C_{17}H_{15}O_2N$	265,2	5,28 5,34		77,04 76,92	5,66 5,60
XXVIII	*N*-Phenyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat	88	85	$C_{20}H_{14}Cl_6O_4N_2$	558,9	5,00 5,12	38,05 38,17		
XXIX	*N*-Naphthyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat	79	119	$C_{28}H_{18}O_4Cl_6N_2$	659	4,24 4,35	32,27 32,16		

Tabelle 3

Frequenzen der Bindungen von synthetisierten Estern des 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ols (cm^{-1})

	—C≡C—H			—C=O		C—O—C	—CCl_3	CH_3	CH_2	C_6H_6	
Nr.	ν(≡C—H)	C≡C	δ(≡C—H)	ν	ν_{as}	ν(C—O)	ν_{as}, ν_s	ν, δ	ν, δ	ringförmig	γ(C—H)ν_s
I	3303	2142	617	1770	1215	1050	817	2940			
							673	1433			
								1375			
II	3300	2143	628	1782	1145	1038	818		2946		
							682		1410		
									717		
III	3305	2145	630	1780	1150	1030	818				
							672				
IV	3307	2145	632	1784	1220	1032	818				
							675				
V	3300	2142	626	1766	1150	1047	817	2988	2942		
							672	1465	1470		
								1360	715		
VI	3305	2141	630	1765	1152	1050	818	2971	2940		
							665	1380	715		
VII	3305	2140	623	1763	1130	1042	817	2980			
							666	1472			
VIII	3313	2138	628	1750	1250	1090	800			1605	703
	3260						815			1462	
IX	3312	2140	627	1763	1240	1105	800				
	3293			1750			815			1595	745
X	3312	2135	635	1752	1255	1095	800				
	3265			1724			817			1594	855
										1490	
XI	3314	2142	628	1750	1257	1100	800			1615	875
	3285						815				
XII	3310	2145	628	1750	1261	1155	800			1635	833
	3281						815			1467	723

XI	$\nu_{as}(NO_2)$	1540 cm^{-1}
	ν_s (NO_2)	1352 cm^{-1}
XII	$\nu_{as}(NO_2)$	1545 cm^{-1}
	ν_s (NO_2)	1350 cm^{-1}

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 1 angeführten Ester und in Tabelle 2 angeführten Carbamate haben wir zu dem Zweck hergestellt, um Informationen über deren biologischen Eigenschaften beim Testen auf pestizide Wirksamkeit zu erhalten. Ester der Alkylcarboxyl- und Arylcarboxylsäuren haben wir nach der allgemein benutzten Methode [6] aus 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol, aus 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol und aus dem Chlorid der entsprechenden Säuren synthetisiert, nach welcher Methode wir bessere Ausbeuten der finalen Produkte erhalten haben als durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid [7] auch bei einem siebenfachen molaren Überschuß. Bei der Synthese ungesättigter Carbamate wird die Reaktion zum Unterschied von

Tabelle 4

Frequenzen der Bindungen von synthetisierten Carbamaten (cm^{-1})

Nr.	—C≡C—H			—CO—NH—				C—O—C		CCl_3	C_6H_6		Subst. am arom. Ring	
	ν(≡C—H)	C≡C	δ(≡C—H)	ν(C=O)	ν(NH)	δ(N—H)	ν(C—N)	ν_{as}(C—O—C)	ν(C—O)	ν_{as}	ringförmig	γ(C—H)		
XIX	3262	2125	622	1726	3228	1554	1317	1224	1069	818	1609	746		
				1770							1509	693		
XX	3296	2139	625	1740	3365	1534	1300	1212	1073	816	1605	874		
											1480	850		
XXI	3298	2138	626	1740	3369	1534	1302	1214	1068	813	1610	835	—O—CH_3	
											1500		C—O—C	C—O—C
													1252	1038
XXII	3283	2131	618	1734	3337	1544	1296	1228	1070	815	1610	740	1268	1038
				1767							1497			
XXIII	3300	2130	642	1723	3300	1545	1313	1234	1064	—	1603	838	—CH_3	—CH=CH_2
				1705							1495		2980	1648
													2870	1405
XXIV	—	2230	—	1769									1465	987
				1744	3290	1552	1315	1230	1113	815	$C_{10}H_8$		1380	915
				1720										
											1605	690		
XXV	—	—	—	1730							1503	755		
				1710	3240	1545	1275	1237	1120	815	1605	785		
											1510	725		

gesättigten am häufigsten durch tertiäre Amine [8—13] katalysiert. Isocyanate reagieren am leichtesten mit primären und am schwierigsten mit tertiären Alkoholen. In unserem Fall wirkt beim 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol auf die OH-Gruppe CCl_3 und die Acetylengruppe ein, die beide einen starken —I Effekt auslösen, als dessen Folge die Acidität der OH-Gruppe erhöht wird. Diese Acidität des Ausgangsalkohols macht den Verlauf der Reaktion ohne Katalysator möglicht. Bei Anwesenheit einer minimalen Menge von Pyridin verläuft die Reaktion sehr ungestüm und mit einem hohen thermischen Effekt. Bei den im experimentellen Teil angeführten Reaktionsbedingungen wurden keine anderen Reaktionsprodukte festgestellt, die die Schlußfolgerung zulassen würden, daß die Ausgangskomponenten teilweise unter Entstehung heterocyclischer Verbindungen [14, 15] reagieren. Isocyanate und deren Isothiocyanate geben bei der Reaktion mit Äthinylalkoholen in einigen Fällen [16, 17] nicht die Carbamate des zugehörigen Typs sondern cyclische heterogene Verbindungen von der Zusammensetzung des 4-Methylen-1,3-oxathiolans oder der 4-Methylen-2-thiooxazolidine. In solchen Fällen tritt z. B. Phenylisothiocyanat als Heterodien und die Äthinylkomponente als Dienophil auf. Für den Nachweis der Struktur der isolierten Ester und vor allem der Carbamate nahmen wir ultrarotphotometrische Messungen vor. Die gemessenen Werte führen wir in den Tabellen 3 und 4 an.

Die in Tabelle 2 angeführten bisher nicht beschriebenen Verbindungen stellen kristallische Stoffe dar, die in üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. *N*-Phenyl- und *N*-Naphthyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat haben wir in gleicher Weise hergestellt wie *N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat, also in Abwesenheit eines tertiären Amins, u. zw. aus 1,1,1,6,6,6-Hexachlor-3-hexin-2,5-diol und dem zugehörigen Isocyanat. Demgegenüber mußten wir bei der Synthese des *N*-Phenyl-3-methyl-1-penten-4-in-3-carbamats (die Verbindung *XXV*, Tabelle 2) und ebenso der Verbindung *XXVI* und *XXVII* die Reaktion mittels Pyridin katalysieren, da die Reaktionsdauer zu lang war (48 Stdn.) und niedrige Ausbeuten ergab (15%). Der Ausgangsalkohol 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol wurde nach einer von uns erarbeiteten Methodik [18] durch Einwirkung von Chloral auf den Lithiumaluminiumkomplex des Acetylens hergestellt.

Bei der Beweisführung der Strukturen mit Hilfe der Ultrarotabsorptionsspektrographie handelte es sich uns vor allem um den Nachweis der Dreifachbindung und in ursächlichem Zusammenhang damit um die Bestätigung der Nichtentstehung cyclischer Verbindungen bei den Carbamaten. Auf den Spektren sämtlicher untersuchten Stoffe, die eine monosubstituierte Äthinylgruppe enthalten, beobachteten wir eine Valenzschwingung C≡C und eine Valenz- und Deformationsschwingung ≡C—H. Die Valenzschwingungen der Dreifachbindungen der endständigen Äthinylgruppen bewegen sich im Bereich 3260—3314 cm^{-1}. Die Deformationsschwingungen $\delta(\equiv C—H)$ liegen im Intervall 617—642 cm^{-1}. Die Valenzschwingungen $\nu(C\equiv C)$ befinden sich im Bereich um 2140 cm^{-1}. Zufolge der symmetrisch substituierten Äthinylgruppe nimmt man bei der Verbindung *XXVIII* (Tabelle 2) keine Absorption der Bindung $\nu(C\equiv C)$, und bei der Verbindung *XXIX* (Tabelle 2) nur eine sehr schwache Absorption bei 2230 cm^{-1} wahr. Diese Absorptionsbande bestätigt durch ihre Lage ebenfalls die symmetrische Substitution der Äthinylgruppe.

Sehr intensive Absorptionsbanden, die den Valenzschwingungen $\nu(C=O)$ zugehören, befinden sich im Gebiet 1720—1784 cm^{-1}. Die Lage dieser Banden wird durch den Charakter der Substituenten beeinflußt, die unmittelbar an die Carbonylgruppe gebunden sind. Auf den Spektren der Stoffe *IX*, *X*, *XX*, *XXIII*, *XXVI*,

XXVIII und *XXIX* haben wir eine Absorptionsbande $\nu(C=O)$ mit mehreren Maxima wahrgenommen. Wahrscheinlich wird dies durch sterische Effekte und durch Wasserstoffbindungen verursacht. Die Absorptionsbanden $\nu(C=O)$ bei den Stoffen in Tabelle 4 sind die ersten amidischen Banden der Gruppe —CONH—. Die Anwesenheit dieser Gruppe wird durch die Valenzschwingung $\nu(N—H)$ charakterisiert, die im Gebiet 3300 cm^{-1} beobachtet wird. Auf den Spektren der untersuchten Stoffe werden starke Absorptionsbanden im Gebiet 1534—1554 cm^{-1} wahrgenommen, die den Deformationsschwingungen C—N—H zugehören. Die Valenzschwingungen $\nu(C—N)$ befinden sich in der Spannweite 1275—1317 cm^{-1}. Die Verschiebung der Absorptionsbanden $\nu(N-H)$ zu niedrigeren Wellenzahlen vermag man durch die Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbindung NH ...O = C mit der Carbonylgruppe zu erklären. Im Gebiet der Schwingung C—O—C haben wir bei sämtlichen Stoffen zwei starke Absorptionsbanden beobachtet. Wir nehmen an, daß die erste Bande den Schwingungen $\nu_{as}(C—O—C)$ (um 1200 cm^{-1}) zugehörig ist, und die zweite den Schwingungen $\nu(C—O)$.

Auf den Spektren sämtlicher Stoffe, mit Ausnahme der Verbindung *XXVIII* in Tabelle 2, haben wir eine starke und verhältnismäßig breite Bande in der Reichweite 800 cm^{-1} beobachtet, die der asymmetrischen Schwingung der CCl_3-Gruppe zugehört.

Eine intensive Absorptionsbande mit der Frequenz der Bindung bei 670 cm^{-1} bei der Stoffgruppe *I—VII* (Tabelle 3) erkennen wir der symmetrischen Schwingung $\nu_s(CCl_3)$ zu. Bei den übrigen Verbindungen gelangt diese Bande nicht zum Ausdruck oder sie ist nur von geringer Intensität. Die Anwesenheit eines aromatischen Rings, einer Nitrogruppe oder Methoxygruppe äußert sich durch starke Absorptionsbanden (Tabelle 3 und 4). Die Stoffe *I—VII* in Tabelle 3 unterscheiden sich gegenseitig durch den Substituenten an der endständigen Methylgruppe, wobei auf den einzelnen Spektren die Absorptionsbanden in Übereinstimmung mit der Art der Substitution zum Ausdruck gelangen. Beim Stoff *VII* (Tabelle 1) haben wir eine skelettale Schwingung der Isopropylgruppe bei 1185 cm^{-1} wahrgenommen, deren zweite Absorptionsbande durch die starke Absorptionsbande der C—O—C-Bindung überdeckt wird.

Die synthetisierten Stoffe wurden konventionellen Laboratoriums-Screeningmethoden des Testens auf pestizide Aktivität unterworfen. Die insektizide Wirkung wurde auf *M. domestica* und *C. granaria*, die fungizide auf *Alternaria sp.*, *Fusarium nivale*, *Aspergillus niger*, *Stemp. sarcinoforme*, *Sclerot. fructicola*, *Ph. infestans* und *Erysiphe graminis*, die herbizide auf *Zea mays*, *Beta vulgaris*, *Polygonum vulgare*, *Sinapis alba*, *Trit. sativum* und *Pisum sativum* festgestellt. Die Ergebnisse werden durch eine Bonitätsskala interpretiert, in der 0 = keine Wirksamkeit, 10 = 100%ige Wirksamkeit bedeutet, und die entsprechenden numerischen Angaben für die zugehörige pestizide Aktivität (Tabelle 5) stellen die Summierung der Teilergebnisse auf den einzelnen Testobjekten dar. Da durch eine Durchschnittsdarstellung der Ergebnisse leicht eine eventuelle spezifische Wirkung verdeckt werden könnte, so wird eine gesteigerte Wirkung auf irgendeinen der Modellorganismen separat verzeichnet.

Wenn man sich die Tatsache vor Augen hält, daß die geläufigen pestiziden Standarde unter den Bedingungen der benutzten Screening-Methoden eine 100%ige Wirkung (nach der 10-Punktebewertung) in stellenmäßig niedrigeren Konzentrationen aufweisen als in jenen, in denen die untersuchten Verbindungen geprüft wurden, dann ist es nicht möglich, die pestizide Aktivität der Ester und Carbamate, die wir vom 4,4,4-Trichlor-1-butin-3-ol abgeleitet haben, und ebenso die Carbamate, abgeleitet vom 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol, als beachtenswert bezeichnen zu können,

Tabelle 5

Bonitierung der pestiziden Aktivität

Nr.	Verbindung	Insekt. Wirkung	Fungiz. Wirkung	Herbizide Wirkung			
				Applikation i. d. Boden		Blattspritzung	
				einkeimblättr.	zweikeimblättr.	einkeimblättr.	zweikeimblättr.
I	3-Acetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	—	—	2	2	1,5	—
II	3-Chloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	4	1	4	4	—	—
III	3-Dichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	3	1	1,5	—	1,5	—
IV	3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin	1,5	0	8,5*	4	2,5	0,5
V	3-Propionyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	1	1	2	1	—	—
VI	3-Butyryloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	3,5	—	3	4	—	1
VII	3-Isobutyryloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	3	—	2,5	1,5	—	—
VIII	3-Benzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	1,5	1	1	3	—	—
IX	3-*o*-Chlorbenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	3,5	1	1	4	1	—
X	3-*p*-Chlorbenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	3	1,5	1	1,5	—	2
XI	3-*p*-Nitrobenzoyloxy-4,4,4-trichlor-1-butin	1,5	2,5	2	2,5	—	2
XII	3-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-4,4,4-trichlor-1-butin	3	2	3	5	—	—
XIX	*N*-Phenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat			1	2,5	2,5	5,5
XX	*N*-*p*-Chlorphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat			—	—	2,5	5
XXI	*N*-*m*-,*p*-Dichlorphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	2,5	3**	—	—	2,5	2,5
XXII	*N*-*p*-Methoxyphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	3	3**	2	2,5	1,5	6,5
XXIII	*N*-*o*-Methoxyphenyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	3,5	3**	4,5	2	2	2,5
XXIV	*N*-Naphthyl-4,4,4-trichlor-1-butin-3-carbamat	3,5	4**	—	—	2,5	5,5
XXV	*N*-Phenyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat			—	—	3	5
XXVI	*N*-*p*-Chlorphenyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat	2	2**	—	1,5	3	6
XXVII	*N*-Naphthyl-3-methyl-1-pentin-4-en-3-carbamat			—	—	—	6,5
XXVIII	*N*-Phenyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat	2,5	2,6**	3	1	2,5	3
XXIX	*N*-Naphthyl-1,1,1,6,6,6-hexachlor-3-hexin-2,5-dicarbamat	3,5	2**	3	—	—	—

*Beachtenswerte Wirkung auf *T. sativum*.

**Beachtenswerte Wirkung auf *Ph. infestans*.

bis auf eine erhöhte Wirkung der Carbamatverbindungen gegen *Ph. infestans*.

Eine Ausnahme bildet auch die gesteigerte herbizide Wirkung des 3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butins auf schmalblättrige Pflanzen, besonders auf Weizen. Diese Verbindung gab den Anstoß zu einer genaueren quantitativen Betrachtung ihrer Wirkung im Vergleich mit dem analog wirkenden Standard mit Trichloressigsäure (TCA) in einem separaten Versuch für die Wachstumsinhibition von *Avena fatua, Echinochloa crus-galli, Triticum sativum, Pisum sativum* und *Sinapis alba*. Beide Stoffe wurden in abgestuften Dosen nach dem Verfahren der präemergenten Applikation angewendet.

Tabelle 6

Vergleich der Wirkung von 3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin mit TCA

Geprüfter Stoff	GR_{50} in kg/ha				
	Avena fatua	*Echinochloa crus-galli*	*Triticum sativum*	*Pisum sativum*	*Sinapis alba*
XVI	3,5	6,8	1,13	10,0	10,0
TCA	1,95	4,15	0,77	10,0	10,0

Indikator der Inhibitionsaktivität war das Gewicht der oberirdischen Pflanzenteile in der vierten Woche nach dem Anlegen des Versuchs. Aus den durchschnittlichen relativen Gewichtsangaben einer Pflanze im Hinblick auf die Kontrolle wurde der Wert für eine 50%ige Inhibition des Wachstums (GR_{50}), ausgedrückt in kg des Stoffs je 1 ha, bestimmt (Tabelle 6). Das Wachstum sämtlicher Testobjekte wurde mehr durch TCA attackiert, wobei beide Stoffe gegen einkeimblättrige Pflanzen aggressiver waren. Da die qualitativen Wirkungäußerungen des 3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butins mit den Wirkungen des TCA identifiziert werden können, muß die Vermutung ausgedrückt werden, daß diese Wirkung durch den Anteil an freier Trichloressigsäure im Molekül determiniert ist. Die Relationen zwischen den Werten GR_{50} bestätigen jedoch, daß 3-Trichloracetoxy-4,4,4-trichlor-1-butin in der Quantität der Wirkung hinter der TCA mit einem solchen Unterschied zurückgeblieben ist, der die Äquimolarität überschreitet.

Wir danken Dipl.-Ing. E. Greiplová und J. Grňáková vom Chemischen Institut der Komenský-Universität in Bratislava für die Durchführung der Analysen.

Literatur

1. Templeman W., Sexton W., *Nature* ***156***, 630 (1945).
2. Sexton W., Templeman W., *Brit. Patent* 574 995 (1946).
3. Metcalf R. L., *World Rev. Pest. Control* ***3***, 28 (1964).
4. Freed V. H., *Science* ***111***, 285 (1950).
5. Young W. G., Webb I. D., *J. Amer. Chem. Soc.* ***73***, 780 (1951).
6. Nazarov I. N., Kruglikova R. I., Nikolajev G. M., *Ž. Obšč. Chim.* ***29***, 1859 (1959).
7. Zacharova A. I., *Ž. Obšč. Chim.* ***19***, 83 (1949).
8. Shachat N., Bagnell J. J., Jr., *J. Org. Chem.* ***28***, 991 (1963).
9. Ciba Ltd., *Brit. Patent* 916 568 (1963).
10. Yoshio Iwakura, Hisao Akada, *Can. J. Chem.* ***40***, 2369 (1962).

11. Union Carbide Co., *Brit. Patent* 882 547 (1961).
12. Union Carbide Co., *Brit. Patent* 892 137 (1962).
13. Furdík M., Rapoš P., Štulerová A., Priehradný S., *Chem. Zvesti* **17**, 616 (1963).
14. Stoffel P. J., Speziale A. J., *J. Org. Chem.* **27**, 2927 (1963).
15. Easton N. R., Cassady D. R., Dillard R. D., *J. Org. Chem.* **27**, 2927 (1962).
16. BASF, *D. B. P.* 1 136 347 (1959).
17. Dyen M. E., Swern D., *Chem. Rev.* **67**, 197 (1967).
18. Sutoris V., *Chem. Zvesti*, im Druck.

Übersetzt von K. Ullrich