



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 304 A5

4(51) A 01 N 35/10

A 01 N 31/14

A 01 N 33/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 305 526 5
(31) 3304/86(22) 30.07.87
(32) 01.08.86(44) 26.10.88
(33) HU

(71) siehe (73)

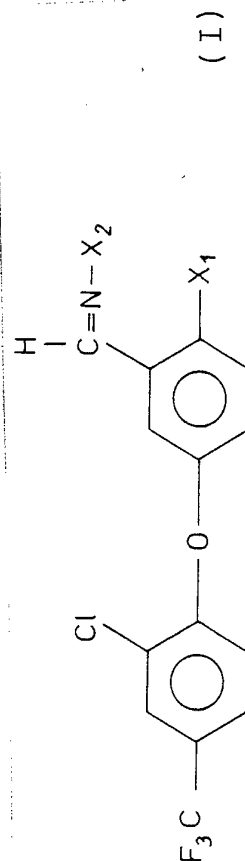
(72) Bakos, József, Dr. Dipl.-Ing.; Heil, Bálint, Dr. Dipl.-Ing.; Törös, Szilárd, Dr. Dipl.-Ing.; Gebhardt, István, Dr. Dipl.-Ing.; Eifert, Gyula, Dipl.-Ing.; Bihari, Ferenc, Dr. Dipl.-Landw.; Kertész, Marianna; Pletyák, Mihály, Dipl.-Ing.; Durkó, Anna, Dipl.-Ing.; Lukács, László, Dipl.-Ing.; Hadobás, Edit, Dipl.-Ing., HU

(73) Budapesti Vegyiművek, Budapest IX, Kén utca 5, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Alle 286, Berlin, 1130, DD

(54) Pestizide Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von pathogenen Fungi-Schädlingen und/oder Unkräutern.

(55) pestizides Mittel, Bekämpfung, pathogene Fungi-Schädlinge, Unkräuter, Wirkstoff, Azomethinderivat
(57) Die Erfindung betrifft ein pestizides Mittel und ein Verfahren zur Bekämpfung von pathogenen Fungi-Schädlingen und/oder Unkräutern. Erfindungsgemäß enthält das Mittel als Wirkstoff mindestens ein Azomethinderivat der allgemeinen Formel (I), worin X_1 Wasserstoff oder Nitro ist, X_2 C_{1-18} Alkyl bedeutet, mit der Bedingung, daß falls X_1 für Nitro steht, X_2 C_{7-18} Alkyl ist, oder worin X_2 weiterhin C_{2-6} Hydroxyalkyl, oder C_{2-6} Mercaptoalkyl, oder C_{2-6} Aminoalkyl, oder C_{3-6} Alkenyl oder C_{3-6} Alkynyl oder Phenyl, oder ein bestimmtes substituiertes Phenyl oder Aralkyl, C_{1-6} Alkyl-phenyl oder weitere, im Anspruch angegebene Gruppen bedeutet.
Formel (I)



Patentansprüche:

1. Pestizides Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff mindestens eine neue Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin
 X_1 Wasserstoff oder Nitro ist;
 X_2 C_{1-18} -Alkyl bedeutet, mit der Bedingung, daß, falls X_1 für Nitro steht, X_2 C_{7-18} -Alkyl ist oder worin X_2 weiterhin
 C_{2-6} -Hydroxyalkyl, oder
 C_{2-6} -Mercaptoalkyl, oder
 C_{2-6} -Aminoalkyl, oder
 C_{3-6} -Alkenyl oder
 C_{3-6} -Alkynyl, oder
Phenyl, oder
substituiertes Phenyl der allgemeinen Formel (V),
bedeutet, worin
 X_3 gleich oder verschieden ist und für C_{1-4} -Alkyl, Trifluormethyl, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Amino oder Halogen, vorzugsweise Chlor, steht und
 n 1, 2 oder 3 ist; oder
Aralkyl, C_{1-6} -Alkyl-phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (VI) bedeutet, worin
 X_1 die obige Bedeutung hat und
 m 2, 3, 4, 5 oder 6 ist,
und geeignete feste und/oder flüssige Träger — und gewünschtenfalls andere bekannte pestizide Wirkstoffe enthält.
2. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-anilin enthält.
3. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-3-nitro-anilin enthält.
4. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-3-trifluormethyl-anilin enthält.
5. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-3,4-dichlor-anilin enthält.
6. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin enthält.
7. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff bis-{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd}-äthylendiimin enthält.
8. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-2-hydroxy-anilin enthält.
9. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin enthält.
10. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3-trifluormethyl-anilin enthält.
11. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin enthält.
12. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-propargylimin enthält.
13. Pestizides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff {5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzyliden}-4-hydroxy-anilin enthält.
14. Verfahren zur Bekämpfung von pathogenen Fungi-Schädlingen und/oder Unkräutern, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) (worin X_1 und X_2 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben) in einer Dose von $0,1-10,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ — vorzugsweise $0,2-5,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ — verwendet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Spritzbrühe, ein Beizmittel oder ein Staupulver mit einem Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) von 0,01 bis 5,0 Gew.-% — vorzugsweise 0,1–3,0 Gew.-% — verwendet.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein pestizides Mittel und ein Verfahren zur Bekämpfung von pathogenen Fungi-Schädlingen und/oder Unkräutern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Unerwünschte Pflanzen (Unkräuter) und Fungi-Schädlinge der Kulturpflanzen verursachen in der Landwirtschaft durch Herabsetzung des Ernteertrages schwerwiegende Schäden. Zur Erhöhung der Wirksamkeit der landwirtschaftlichen Produktion werden Schädlingsbekämpfungsmittel gegen die Unkräuter und Fungi-Schädlinge eingesetzt, welche diese Schädlinge vertilgen oder deren Wachstum mindestens herabsetzen. Obwohl derartige Mittel bereits in sehr großer Anzahl bekannt sind, besteht immer noch ein Bedarf an verbesserten, vor allem die Umwelt möglichst gering belastenden Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen nun verbesserte pestizide Mittel bereitgestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin

- X₁ Wasserstoff oder Nitro ist;
- X₂ C₁₋₁₈-Alkyl bedeutet, mit der Bedingung, daß, falls X₁ für Nitro steht,
- X₂ C₇₋₁₈-Alkyl ist, oder worin X₂ weiterhin
 - C₂₋₆-Hydroxyalkyl, oder
 - C₂₋₆-Mercaptoalkyl, oder
 - C₂₋₆-Aminoalkyl, oder
 - C₃₋₆-Alkenyl oder
 - C₃₋₆-Alkynyl, oder
 - Phenyl, oder
 - substituiertes Phenyl der allgemeinen Formel V bedeutet, worin
- X₃ gleich oder verschieden ist und für C₁₋₄-Alkyl, Trifluormethyl, Hydroxy, Mercapto, Nitro, Amino oder Halogen, vorzugsweise Chlor, steht und
- n 1, 2 oder 3 ist; oder
- Aralkyl, C₁₋₆-Alkyl-phenyl oder eine Gruppe der allgemeinen Teilformel (VI) bedeutet, worin
- X₁ die obige Bedeutung hat und
- m 2, 3, 4, 5 oder 6 ist,

wertvolle pestizide (herbizide und/oder fungizide) Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist also ein pestizides Mittel, das als Wirkstoff mindestens eine neue Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin X₁ und X₂ wie oben definiert sind, und geeignete feste und/oder flüssige und gewünschtenfalls andere bekannte pestizide Wirkstoffe enthält.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind Azomethinderivate. Sie können hergestellt werden, indem man ein substituiertes Benzaldehyd der allgemeinen Formel (II), worin X₁ die obige Bedeutung hat, oder ein Acetal oder Acetat davon, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und/oder eines Katalysators, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches mit einem primären Amin der allgemeinen Formel (II), worin X₂ wie oben definiert ist, umsetzt und danach die so erhaltene neue Verbindung der allgemeinen Formel (I) aus dem Reaktionsgemisch in bekannter Weise isoliert.

Die Kondensation von primären Aminen mit Carbonylverbindungen wurde zum ersten Mal durch H. Schiff näher untersucht (Ann. Chem. **131**, 118 [1964]). Im allgemeinen werden die Kondensationsprodukte Schiff-Basen bezeichnet. Eine ausführliche Zusammensetzung dieser Kondensationsreaktion wurde von M. M. Sprung (Chem. Rev. **26**, 297 [1940]) und R. W. Layer (Chem. Rev. **63**, 489 [1963]) ausgearbeitet.

Die bei der Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendeten Phenoxy-benzaldehyde der allgemeinen Formel (II) sind bekannt (US-PS 4.306.900; DE-OS 30 17795). Die als Ausgangsstoff eingesetzten primären Amine der allgemeinen Formel (II) sind ebenfalls bekannt.

Ausgehend von den substituierten 5-Phenoxy-2-nitro-benzaldehyden wurden bereits mehrere neue Typen von Verbindungen hergestellt, z. B. substituierte Phenoxy-benzaldehydacetale (EP-PS 0064658) und Diacetate (DE-OS 3044810), substituierte Phenoxyzimtsäurederivate (EP-PS 0053321) und substituierte Phenoxy-benzaldehyd-oxime und -carboxime (DE-OS 30 17795).

In der EP-PA 0034012 werden Verbindungen mit herbizider Wirksamkeit offenbart, welche auch 5-[(2-Chlor- oder -2,6-dichlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-C₁₋₆-alkylimine sein können. Aus diesen Verbindungen wird jedoch nur das 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-tert.butylimin beschrieben, über dessen herbizide Wirkung wurde jedoch nichts offenbart.

Es wurde — wie bereits ausgeführt — gefunden, daß die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sehr wirksame pestizide Aktivität zeigen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch Umsetzung von 3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd oder 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd (Verbindungen der allgemeinen Formel II) und primären Aminen der allgemeinen Formel (III) hergestellt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

a) Ein Acetal oder ein Acetat eines Phenoxy-benzaldehyds der allgemeinen Formel (II) mit einem primären Amin in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels am Siedepunkt des Reaktionsgemisches umgesetzt. Die Reaktion kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, unter Abdestillieren des gebildeten Alkanols oder der gebildeten Carbonsäure, durchgeführt werden.

b) Man kann mit Vorteil so verfahren, daß man ein Phenoxy-benzaldehyd der allgemeinen Formel (II) in An- oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches mit einem primären Amin der allgemeinen Formel (III) umsetzt.

Als Reaktionsmedium können geeignete inerte Lösungsmittel (z. B. Methanol, Äthanol, Propanole, Benzol, Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid usw.) dienen. Das bei der Reaktion gebildete Wasser kann gegebenenfalls unter Anwendung eines azeotropbildenden Lösungsmittels entfernt werden.

Die Kondensationsreaktion kann in Gegenwart einer Mineralsäure oder Lewis-Säure als Katalysator erfolgen. Hierfür eignen sich z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bortrifluoridätherat, Zinkchlorid, Phosphoroxychlorid usw. Die Reaktion kann jedoch auch in Abwesenheit eines Katalysators erfolgreich durchgeführt werden.

Bei dem Verfahren können das Aldehyd und das primäre Amin in einer äquimolaren Menge verwendet werden, eine der Reaktionskomponenten (zweckmäßig das primäre Amin) kann jedoch auch in einem Überschuß eingesetzt werden.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können aus dem Reaktionsgemisch nach an sich bekannten Methoden isoliert werden. Das Reaktionsgemisch kann z. B. abgekühlt und filtriert werden. Das erhaltene Produkt kann gewünschtenfalls durch Umkristallisierung aus einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Petroläther usw.) gereinigt werden.

Eine Gruppe der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) besitzt herbizide und eine andere Gruppe fungizide Eigenschaften. Einige Verbindungen der allgemeinen Formel (I) üben beide Wirkungen aus und sind gleichzeitig herbizid und fungizid wirksam (pestizide Wirkung).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind gegenüber Kulturpflanzen (z. B. Mais, Sonnenblume, Erbse usw.) nicht phytotoxisch. Diese Abwesenheit der Phytotoxizität (Selektivität) ist im Falle von pestizid (herbizid und fungizid) wirksamen Verbindungen besonders wichtig, weil die auch eine herbizide Wirkung aufweisenden fungiziden Wirkstoffe gegenüber Kulturpflanzen im allgemeinen phytotoxisch sind. Bei den erfindungsgemäßen neuen Verbindungen treten diese Nachteile nicht auf.

Die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) üben besonders starke herbizide Wirkung aus:

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-anilin und
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3-nitro-anilin.

Die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind besonders wirksame herbizide Wirkstoffe:

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3-trifluormethyl-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin.

Aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich die folgenden Derivate durch ihre fungizide Aktivität aus:

bis-{5-[2-(Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd}-äthylendiimin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-hydroxy-anilin und
{3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin.

Die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind besonders wertvolle fungizide Wirkstoffe:

{3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3-trifluormethyl-anilin,
{3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehydpropargylimin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-4-hydroxy-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin.

Die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch ihre pestizide (herbizide und fungizide) Wirkung aus:

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-anilin,
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin und
{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können im pre-Aussat-Verfahren, im Voraufaufverfahren und Nachaufaufverfahren verwendet werden. Die Wirkstoffdosis kann in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (z. B. der Art und Weise der Anwendung, das Maß der Unkrautbildung, das Genus und Spezies der Kulturpflanze, der Bodentyp, die meteorologischen Verhältnisse usw.) innerhalb von breiten Grenzen variiert werden. Es muß darauf geachtet werden, daß die gegenüber Kulturpflanzen gezeigte phytotoxische Grenze nicht überschritten werden soll. Nach unseren Versuchen beträgt die Wirkstoffdosis im allgemeinen $0,1-10,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, vorzugsweise $0,2-3,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) können vorteilhaft in Form einer Spritzbrühe in einer Dosis von $100-1200 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$, vorzugsweise $300-600 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$, mit einem Druck von 2,5–3,5 bar gesprüht werden.

Zur Bekämpfung von pflanzlichen Schädlingen und Fungi-Infektionen werden in der Landwirtschaft und im Gartenbau am häufigsten das Beizen, Sprühen und Stäuben angewendet. Die erfindungsgemäßen pestiziden Mittel — z. B. Beizmittel, Spritzbrühen, Stäubemittel usw. — können selbstverständlich auf die Pflanze oder einen Teil davon oder in die Umgebung derselben aufgebracht werden, wo sich die Infektionsquelle entwickelt oder der Schädling weiterverbreitet.

Zur Herstellung von infektionsfreien Saatkörnern wird das Beizverfahren verwendet wobei die Fungi, welche das Saatgut aus Richtung des Bodens infizieren, bekämpft werden.

Gegen Fungi, welche das Blätterwerk und die Früchte der Pflanzen gefährden, wird der Pflanzenbestand besprüht und bestäubt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe können in einer Menge von $0,5-3,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ — vorzugsweise $1,0-2,0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ — zur Beizung von Saatkörnern verwendet werden. Zum Sprühen und Stäuben wird eine Wirkstoffdosis von $0,1-5,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ — vorzugsweise $0,5-3,0 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ — verwendet.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel (I) können in üblichen Formen fertiggestellt werden, z. B. in Form von netzbaren sprühbaren Pulvern (WP), Suspensionskonzentraten (SC), mit Wasser vermischbaren Lösungskonzentraten (SL), emulgierbaren Konzentraten (EC), ohne Wasser aufbringbaren Granalien (S) oder Stäubemittel (DP), öligen Suspensionskonzentraten (FO), Folien, vorzugsweise Samenfolien. Die Wirkstoffe können auch in Form von ULV-Kompositionen eingesetzt werden. In diesen erfindungsgemäßen pestiziden Mitteln wird der Wirkstoff mit festen oder flüssigen inerten Trägern oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls mit Hilfsstoffen vermischt.

Die obigen Hilfsstoffe können z. B. oberflächenaktive Mittel, wie Netz-, Suspendierungs-, Dispergierungs-, Emulgierungsmittel, das Zusammenklumpen oder Zusammenkleben verhindernde Mittel, Haftmittel, das Herunterrinnen verhindernde und das Eindringen fördernde Mittel, die biologische Wirksamkeit aufrechterhaltende oder erhöhende Mittel, Schaumbekämpfungsmittel usw. sein.

Als geeignete feste Träger und Verdünnungsmittel können inaktive Mineralien, z. B. verschiedene Kaolinarten, Porzellanerde, Attapulgit, Montmorillonit, Glimmerschiefer, Pyrofillit, Bentonit, Diatomeenerde oder hochdisperse synthetische Kieselsäuren, Calciumcarbonat, calciniertes Magnesiumoxyd, Dolomit, Gips, Tricalciumphosphat, Fullererde usw. eingesetzt werden. Als weitere geeignete Träger können gemahlene Tabakblattstiele, Holzmehl usw. erwähnt werden.

Geeignete flüssige Verdünnungs- und Lösungsmittel sind z. B. die folgenden Flüssigkeiten: Wasser, organische Lösungsmittel, Gemische von organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, Diacetonalcohol, Benzylalkohol, und Ester davon, wie Methylcellosolv; Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon usw.; Ester, wie Äthylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Isopropylmyristat, Dioctylphthalat, Dihexylphthalat usw.; aromatische aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinkohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Kerosin, Gasolin, Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin, Dekalin, Gemische von Alkylbenzolen; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthan, Dichlormethan, Perchloräthylen, Dichlorpropan, Chlorbenzol usw.; Laktone wie γ -Butyrolakton usw.; Laktame, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Cyclohexyl-pyrrolidon; Säureamide, z. B. Dimethylformamid usw.; pflanzliche und tierische Öle, wie Sonnenblumenkernöl, Leinöl, Rapsöl, Olivenöl, Sojaöl, Rhizinusöl, Walfschöl usw.

Die geeigneten Netz-, Dispergierungs-, Emulgierungs-, Haftmittel, Antiaggregationsmittel und das Herunterrinnen verhindernde Mittel können ionischer oder nicht-ionischer Art sein. Als ionische oberflächenaktive Mittel können z. B. die folgenden Verbindungen Verwendung finden: Salze von verschiedenen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren; Sulfonate von aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffen; Sulfate von Alkyl-, Aryl- oder Aralkylalkoholen; Sulfonate von Alkyl-, Aryl- oder Aralkylsäuren, -estern oder -äthern; Sulfonate von Kondensationsprodukten von Phenol, Kresol oder Naphthalin; sulfatierte pflanzliche oder tierische Öle; Alkyl-, Aryl- oder Aralkylphosphatester bzw. die mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder organischen Basen gebildeten Salze der obigen Verbindungen, z. B. mit verschiedenen Aminen oder Alkanolaminen gebildeten Salze. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere die folgenden Verbindungen: Natriumlaurylsulfat, Natrium-2-äthyl-hexyl-sulfat, das Natrium-, Äthanolamin, Diäthanolamin-, Triäthanolamin-, Isopropylaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure; Natriummono- und -diisopropylphthalinsulfonat; Natriumnaphthalinsulfonat; Natriumdiisooctylsulfosuccinat, Natriumxylolsulfonat, Natrium- oder Calciumsalz der Petroleumsulfonsäure; Kaliumseifen; Kalium-, Natrium-, Calcium-, Aluminium- oder Magnesiumstearat usw. Die Phosphatester können mit Polyglykol gebildete Äther von phosphatierten Alkylphenolen oder Fettalkoholen bzw. die mit den obigen Kationen oder organischen Basen vollständig oder teilweise neutralisierten Formen davon sein. Als anionische oberflächenaktive Mittel können weiterhin Dinatrium-N-octadecyl-sulfosuccinat, Natrium-N-oleyl-N-methyl-taurid und die verschiedenen Ligninsulfonate eingesetzt werden.

Als nicht-ionische Netz-, Dispergierungs- und Emulgierungsmittel eignen sich z. B. die folgenden Verbindungen: mit C_{10-20} -Alkoholen gebildete Äther des Äthylenoxyds, wie z. B. Stearyl-poly(oxyäthylen), Oleyl-poly(oxyäthylen); mit Alkylphenolen gebildete Äther, z. B. mit tert. Butyl-, Octyl- oder Nonylphenol gebildete Poly(glykoläther); mit verschiedenen organischen Säuren gebildete Ester, z. B. mit Stearinsäure oder Miristinsäure gebildete Ester des Polyäthylenglykols oder Polyäthylenglykoleats usw.; Äthylenoxyd- und Propylenoxyd-Blockpolymere; mit Hexitanhydriden gebildete partielle Ester von Ölsäuren, z. B. mit Ölsäure oder Stearinsäure gebildete Ester des Sorbits; mit Äthylenoxyd gebildete Kondensationsprodukte der obigen Verbindungen; tertiäre Glykole z. B. 3,6-Dimethyl-4-octin-3,6-diol oder 4,7-Dimethyl-5-decin-4,7-diol; Polyäthylenglykolphioäther, z. B. mit Polyäthylenglykol gebildete Äther des Dodecylmercaptans usw.

Als Hilfsmittel können z. B. Erdalkalimetallseifen, Sulfobornsteinsäureestersalze, natürliche oder synthetische wasserlösliche Makromoleküle, wie Kasein, Stärke, Zelluloseäther, Methylzellulose, Hydroxycellulose, Poly(vinylpyrrolidon), Poly(vinylalkohol) usw. Verwendung finden. Als Schaumbekämpfungsmittel eignen sich in erster Linie niedrige Poly(oxyäthylen)-, Poly(oxypropylen)-, Blockpolymere, wobei die Zahl der Octyl-, Nonyl- und Phenyl-poly(oxyäthylen)Äthylenoxyd-Einheiten > 5 ist, langkettige Alkohole, z. B. Octylalkohol, spezielle Silikonöle usw.

Unter Anwendung von geeigneten Zusatzstoffen können die erfindungsgemäßen Kompositionen mit verschiedenen Düngemitteln kolloidchemisch kompatibel gemacht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können nötigenfalls bekannte pestizide Wirkstoffe und/oder Nährstoffe enthalten.

Die netzbaren Pulver (WP) können hergestellt werden, indem man den (oder die) Wirkstoff(e), das (oder die) Hilfsmittel und das (oder die) oberflächenaktive(n) Mittel mit den Trägern vermischt, das erhaltene Gemisch mahlt und schließlich homogenisiert. Flüssige oberflächenaktive Mittel können auf die festen organischen oder anorganischen Träger oder auf das den festen Wirkstoff enthaltende Pulvergemisch z. B. durch Sprühen aufgebracht werden. Im Fall von flüssigen Wirkstoffen kann man in ähnlicher Weise verfahren. Im Fall von flüssigen oberflächenaktiven Mitteln können nach einer anderen Methode die vorgemahlenen festen Komponenten in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, welches das (oder die) flüssige(n) oberflächenaktive(n) Mittel enthält. Auf diese Weise kann das oberflächenaktive Mittel auf die Oberfläche des festen Wirkstoffes oder des festen Trägers aufgebracht werden.

Eine zur Bildung von wäßrigen Emulsionen geeignete, selbst-emulgierende Flüssigkeit — sog. emulgierbares Konzentrat (EC) — kann hergestellt werden, indem man den Wirkstoff oder das Wirkstoffgemisch in Gegenwart eines der oben angegebenen oberflächenaktiven Mittel in einem mit Wasser nicht vermischbaren Lösungsmittel löst. Das so erhaltene emulgierbare Konzentrat bildet entweder spontan oder unter leichter mechanischer Einwirkung eine Spritzbrühenemulsion, die auch nach längerer Lagerung unverändert bleibt.

Ein mit Wasser vermischbares Lösungskonzentrat (SL) kann hergestellt werden, indem man den Wirkstoff und die geeigneten wasserlöslichen Hilfsstoffe in Wasser und/oder einem mit Wasser vermischbaren organischen Lösungsmittel löst. Durch Verdünnen mit Wasser können Spritzbrühen der gewünschten Konzentration hergestellt werden. Durch geeignete Auswahl des Emulgators kann das wäßrige Lösungskonzentrat des Wirkstoffes in einer mit Wasser nicht-vermischbaren Flüssigkeit dispergiert werden: auf diese Weise wird eine sog. „reverse Emulsion“ erhalten. Durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels und des oberflächenaktiven Mittels können also Kompositionen hergestellt werden, welche beim Vermischen mit Wasser oder mit Wasser nicht vermischbaren Flüssigkeiten, solche — notfalls molekular — dispergierte Phasen bilden, die sich auch nach längerer Lagerung nicht ändern.

Zwecks Herstellung der Suspensionskonzentrate (SC) werden in einem Gemisch von Wasser (zweckmäßig einem Ionenaustausch unterworfenem Wasser) und einer Frostschutzmittelkomponente (vorteilhaft Äthylenglykol oder Glycerin) die Netz- und Dispergierungsmittel, nötigenfalls unter Erwärmen, gelöst. Der erhaltenen Lösung werden unter ständigem Rühren die festen (pulverförmigen oder kristallinen) Wirkstoffe und nötigenfalls die Antiaggregationsmittel (z. B. Aerosil 200) zugegeben. Die so erhaltene, feste Partikel enthaltende Flüssigkeitsphase (Suspension) wird mit Hilfe einer Feuchtmahlvorrichtung (z. B. in einer geschlossenen Dyno-Mühle) zur gewünschten Partikelgröße zerkleinert. Die Partikelgröße beträgt zwecks Gewährleistung einer guten Lagerungsstabilität höchstens 5 µm. Nach der Zerkleinerung wird nötigenfalls das Schaumbekämpfungsmittel bzw. das Verdichtungsmittel (z. B. Kelzan S) während der Homogenisierung beigemischt. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann auch geändert werden bzw. notfalls können auch weitere Komponenten (z. B. Farbstoffe) zugegeben werden. Neben dem festen Wirkstoff können als Kombinationspartner auch flüssige, mit Wasser nicht-vermischbare oder mit Wasser vermischbare Wirkstoffe verwendet werden. Niedrig-schmelzende feste Wirkstoffe können auch in Form einer Schmelze in Ab- oder Anwesenheit von Emulgierungsmitteln eingeführt werden.

ULV-Präparate können in ähnlicher Weise wie die EC oder SC Mittel hergestellt werden.

Zum unmittelbaren Gebrauch geeignete Granalien (G) können durch Extrudieren oder Verschichten unter Anwendung von selbst körnigen Trägern (z. B. gemahlener Kalkstein) oder durch Absorption einer flüssigen Komponente auf einem Träger mit hoher Sorptionskapazität hergestellt werden.

Die zum Sprühen verwendbaren Granalien (WG) können aus WP und/oder SC Präparaten mit Hilfe einer

Agglomerationstechnologie, z. B. in einem Dragierungskessel unter Anwendung von Bindemitteln hergestellt werden.

Die zu einer unmittelbaren Verwendung geeigneten Spritzbrühen oder Stäubemittel können aus den obigen Kompositionen durch Verdünnen mit Wasser oder einem inerten festen Verdünnungsmittel in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Der Wirkstoffgehalt dieser Spritzbrühen oder Stäubepulver liegt im allgemeinen unter 5 Gew.-% und beträgt vorteilhaft 0,01–3 Gew.-%. Man kann auch so verfahren, daß man mehrere, je einen Wirkstoff enthaltende Spritzbrühen vor der Anwendung miteinander vermischt.

Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung wird in den Beispielen 1–24 beschrieben. In den Beispielen A–D wird die Herstellung von Referenzverbindungen ähnlicher Struktur offenbart (Tabelle 1). Bei den in einigen Beispielen angegebenen spektroskopischen ^1H -NMR-Werten wird die auf der allgemeinen Formel IV angegebene Bezeichnung verwendet. Die Bezeichnung der Stellung von einigen Protonen weicht von derselben der Nomenklatur ab; die hier verwendete Methode ermöglicht jedoch eine einheitliche spektroskopische Auswertung.

Die in den Beispielen vorkommenden spektroskopischen ^1H -NMR-Angaben beziehen sich auf den X_2 -Teil der allgemeinen Formel (I). Die Protonen des Diphenyläthergerüsts erscheinen wegen des schwach induktiven Effektes des X_2 -Teils bei einem identischen chemischen Verschiebungswert: $\delta_{\text{H}_3} = 7,75$ (d, $J_{35} = 3$ Hz), $\delta_{\text{H}_5} = 7,55$ (dd, $J_{56} = 9$ Hz), $\delta_{\text{H}_6} = 7,12$ (d, $J_{65} = 9$ Hz), $\delta_{\text{H}_2} = 7,60$ (d, $J_{2'6'} = 3$ Hz), $\delta_{\text{H}_{6'}} = 8,05$ (d, $J_{5'6'} = 8$ Hz), $\delta_{\text{H}_{6''}} = 6,95$ ppm (dd, $J_{6'5'} = 8$ Hz, $J_{6''2''} = 3$ Hz).

Im Spektrum der Verbindungen verschwindet das für die Formylgruppe charakteristische $\nu_{\text{C=O}} = 1700\text{ cm}^{-1}$ Band, dafür erscheint das $\nu_{\text{C=N}} = 1580\text{ cm}^{-1}$ Band. Das für die Diphenyläther charakteristische $\nu_{\text{asC-O-C}} = 1270\text{ cm}^{-1}$ Band erscheint bei etwa $\nu_{\text{sC-O-C}} = 1120\text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 1

Substituentendefinition und Schmelzpunkt der in den Beispielen beschriebenen Wirkstoffe

Wirkstoff Beispiel Nr.	X_2	X_1	Schmelzpunkt (Siedepunkt) °C
1	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	NO_2	55–56
2	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	NO_2	38–41
3	$-\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	NO_2	63
4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3-\text{NO}_2$		136–138
5	$-2-\text{Cl}-4-\text{CF}_3$	NO_2	142–144
6	$-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	NO_2	81–83
7	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	NO_2	62–66
8	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	NO_2	48–52
9	$-\text{C}_6\text{H}_5$	NO_2	91–93
10	$-\text{C}_6\text{H}_4-3-\text{CF}_3$	NO_2	92–94
11	$-\text{C}_6\text{H}_3-3,4-\text{Cl}_2$	NO_2	102–103
12	$-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{Cl}-5-\text{CF}_3$	NO_2	88–89
13	$\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{OH}$	NO_2	139–142

Wirkstoff Beispiel Nr.	X ₂	X ₁	Schmelzpunkt (Siedepunkt) °C
14	-C ₆ H ₄ -4-OH	NO ₂	91-93
15	C ₆ H ₄ -3-NO ₂	NO ₂	122-114
16	-C ₆ H ₃ -2-CH ₃ -6-(C ₂ H ₅)	NO ₂	93-94
17	C ₆ H ₃ -2,6-(C ₂ H ₅) ₂	NO ₂	64-65
18	-CH(CH ₃) ₂	H	(135-150/1)
19	-CH ₂ CH=CH ₂	H	(105-135/1)
20	-C ₆ H ₄	H	Öl
21	-C ₆ H ₄ -3-CF ₃	H	94-96
22	-C ₆ H ₃ -2-Cl-5-CF ₃	H	85-90
23	-C ₆ H ₃ -3,4-Cl ₂	H	Öl
24	-CH ₂ CH ₂ N=CHC ₆ H ₄ OC ₆ H ₃ - -2-Cl-H-CF ₃	H	Öl
A	-CH ₂ CH ₃	NO ₂	61-63
B	-(CH ₂) ₂ CH ₃	NO ₂	60-63
C	-(CH(CH ₃) ₂)	NO ₂	41-44
D	-(CH ₂) ₃ CH ₃	NO ₂	42-43

Beispiel 1

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-octylimin (Verbindung Nr. 1)

5g (0,0145 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd und 1,9g (0,0145 Mol) n-Octylamin werden in 15ml Isopropanol gelöst. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluß erhitzt und danach abgekühlt. Es werden 4,6g der im Titel genannten Verbindungen erhalten, Ausbeute 69%, Molekulargewicht 456.

Die mattgelben Kristalle schmelzen bei 55-56°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r. i.) = 456 (520) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO₂)(CHN(CH₂)₇CH₃)

-- 439 (820) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO)CN(CH₂)₇CH₃

327 (900) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃NO₂

323 (920) = F₃C(Cl)C₆H₃

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{CH} = 8,62, δ_{HCH₂} = 3,6 (tr, J = 7 Hz), δ_{CH₂} = 1,23-1,88, δ_{CH₃} = 0,7 ppm (tr. J = 7 Hz).

Beispiel 2

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-allylimin (Verbindung Nr. 2)

Zu 6,9g (0,02 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd werden 1,14g (0,02 Mol) Allylamin gegeben, worauf das Reaktionsgemisch eine Stunde lang auf einem heißen Wasserbad erhitzt wird. Nach Abkühlen wird der ölige Rückstand in 10ml Äthanol kristallisiert. Es werden 4,84g der im Titel genannten Verbindungen erhalten, Ausbeute 63%, Molekulargewicht 384. Die gelblichbraunen lichtempfindlichen Kristalle schmelzen bei 38-41°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/s (r. i.) = 384 (200) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO₂)CHNCH₂CHCH₂

367 (370) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO)CNCH₂CHCH₂

343 (570) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO₂)CHN

41 (1000) = CH₂CHCH₂

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{CH} = 8,7 δ_{CH₂} = 4,25 (mp) δ_{NCH₂} = 5-5,27 (m. p.), δ_{CH} = 6,0 ppm (mp).

Beispiel 3

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-propargylimin (Verbindung Nr. 3)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man anstatt Allylamin das Propargylamin verwendet. Es werden 8,9g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 78%, Molekulargewicht 382. Die körperfärbigen Kristalle schmelzen bei 63°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r. i.) = 382 (330) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO₂)CHNCH₂CCH

365 (410) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO)CNCH₂CCH

343 (150) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃(NO₂)CHN

261 (260) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₃CN

223 (440) = C₆H₃OC₆H₂NO

54 (1000) = HNCH₂CCH

¹H-NMR (CDCl₃): δ_{CH} = 8,0 δ_{NCH₂} = 4,45 (d, J = 4 Hz), δ_{CH} = 2,48 ppm.

Beispiel 4

bis-5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-äthylendiimin (Verbindung Nr. 4)

5,2g (0,0151 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd und 0,45g (0,0076 Mol) Äthylendiimin werden in 15ml Isopropanol gelöst. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluß erhitzt und danach abgekühlt. Die im Titel genannte Verbindung wird mit einer Ausbeute von 84% erhalten, Molekulargewicht 714.

Die mattgelben Kristalle schmelzen bei 136-138°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 714 (700) = $[F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHN]_2(CH_2)_2$
 356 (750) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3C(NO)NCH_2CH$
 327 (560) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3NO_2$
 223 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,62$, $\delta_{CH_2} = 3,97$ ppm.

Beispiel 5

bis-{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd}-hexamethyldiimin (Verbindung Nr. 5)

Man verfährt wie im Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß man anstatt Äthylendiamin das Hexamethyldiamin verwendet. Es werden 4,82 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 83 %. Molekulargewicht 770. Die blaßgelben Kristalle schmelzen bei 142–144°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 770 (380) = $[F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHN](CH_2)_6$
 327 (470) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_4NO_2$
 223 (720) = $F_3C(Cl)C_6H_3$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,62$, $\delta_{NCH_2} = 3,60$ (tr, J = 7 Hz), $\delta_{CH_2} = 1,25$ –1,75 ppm.

Beispiel 6

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-äthanolimin (Verbindung Nr. 6)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man anstatt Allylamin das Äthanolamin verwendet. Es werden 4,94 g der im Titel genannten Verbindungen erhalten. Ausbeute 82 %. Molekulargewicht 388. Die drappfarbigen Kristalle schmelzen bei 81–83°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 371 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNCH_2CH_2$
 370 (800) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CNCH_2CH_2$
 357 (210) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNCH_2$
 340 (300) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNCH_2$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,73$, $\delta_{CH_2} = 3,80$ ppm.

Beispiel 7

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-benzylimin (Verbindung Nr. 7)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch Benzylamin ersetzt. Es werden 6,94 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 80 %, Molekulargewicht 434. Die gelblichbraunen Kristalle schmelzen bei 62–66°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 434 (160) $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNCH_2C_6H_5$
 417 (220) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNCH_2C_6H_5$
 91 (1000) = $CH_2C_6H_5$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,80$, $\delta_{CH_2} = 4,80$ ppm.

Beispiel 8

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-(α -methyl)-benzylimin (Verbindung Nr. 8)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch (α -Methyl)-benzylamin ersetzt. Es werden 6,72 g der im Titel genannten Verbindungen erhalten, Ausbeute 75 %, Molekulargewicht 448. Die hellbraunen Kristalle schmelzen bei 48–52°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 448 (30) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNCH(CH_3)C_6H_5$
 344 (720) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNH$
 105 (1000) = $CH(CH_3)C_6H_5$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,77$, $\delta_{CH_3} = 1,55$ (d, J = 7 Hz), $\delta_{CH} = 4,57$ ppm (q, J = 7 Hz).

Beispiel 9

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden-anilin (Verbindung Nr. 9)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch Anilin ersetzt. Es werden 6,8 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 81 %, Molekulargewicht 420. Die zitronengelben Kristalle schmelzen bei 91–92°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) = 420 (220) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_5$
 403 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_5$
 180 (550) = $C_6H_4CHNC_6H_5$
 77 (920) = C_6H_5

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,92$ ppm.

Beispiel 10

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3-trifluormethyl-anilin (Verbindung Nr. 10)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch 3-Trifluormethylanilin ersetzt. Es werden 9,17 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 94 %, Molekulargewicht 488. Die gelben Kristalle schmelzen bei 92–94°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 488 (70) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_4CF_3$
 471 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_4CF_3$
 145 (820) = $F_3CC_6H_4$
 $^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,98 \text{ ppm.}$

Beispiel 11

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin (Verbindung Nr. 11)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch 3,4-Dichlor-anilin ersetzt. Es werden 6,64 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 68%, Molekulargewicht 488. Die drappfarbigen Kristalle schmelzen bei 102–103°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 488 (300) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_3Cl_2$
 471 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_3Cl_2$
 145 (220) = $C_6H_3Cl_2$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,92 \text{ ppm.}$

Beispiel 12

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin (Verbindung Nr. 12)

Man verfährt wie im Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß man das Allylamin durch 2-Chlor-trifluormethyl-anilin ersetzt und das Produkt aus Isopropanol kristallisiert. Es werden 8,14 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 78%, Molekulargewicht 522. Die hellgelben Kristalle schmelzen bei 88–89°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 522 (50) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_3(Cl)CF_3$
 505 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_3(Cl)CF_3$
 328 (120) = $F_3C(Cl)C_6H_3NCHC_6H_4NO_2$
 298 (200) = $F_3C(Cl)C_6H_3NCHC_6H_4O$
 179 (950) = $F_3C(Cl)C_6H_3$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,95 \text{ ppm.}$

Beispiel 13

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-hydroxy-anilin (Verbindung Nr. 13)

5 g (0,0145 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd und 1,58 g (0,0145 Mol) 2-Hydroxy-anilin werden in 15 ml Isopropanol gelöst. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden 5,5 g der im Titel genannten Verbindung in kristalliner Form erhalten, Ausbeute 87%. Molekulargewicht 436.

Die gelben Kristalle schmelzen bei 139–142°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 436 (550) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_4OH$
 418 (380) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CNC_6H_4$
 223 (1000) = $C_6H_3(NO_2)CNC_6H_4$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 9,1 \text{ ppm.}$

Beispiel 14

{[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-4-hydroxy-anilin (Verbindung Nr. 14)

Man verfährt wie im Beispiel 13, mit dem Unterschied, daß man das 2-Hydroxy-anilin durch 4-Hydroxyanilin ersetzt. Es werden 6,0 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 95%, Molekulargewicht 436. Die zitronengelben Kristalle schmelzen bei 91–93°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 436 (710) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_4OH$
 419 (920) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_4OH$
 196 (1000) = $C_6H_3OC_6H_3NO$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,90 \text{ ppm.}$

Beispiel 15

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-3-nitro-anilin (Verbindung Nr. 15)

Man verfährt wie im Beispiel 13, mit dem Unterschied, daß man das 2-Hydroxy-anilin durch 3-Nitro-anilin ersetzt. Es werden 5,80 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 86%, Molekulargewicht 465. Die mattgelben Kristalle schmelzen bei 112–114°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 465 (50) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_4NO_2$
 448 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_4NO_2$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,95 \text{ ppm.}$

Beispiel 16

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2-äthyl-6-methyl-anilin (Verbindung Nr. 16)

Man verfährt wie im Beispiel 13, mit dem Unterschied, daß man das 2-Hydroxy-anilin durch 2-Äthyl-6-methyl-anilin ersetzt. Es werden 5,63 g der im Titel genannten Verbindung erhalten. Ausbeute 84%, Molekulargewicht 462. Die zitronengelben Kristalle schmelzen bei 92,5–93,5°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

$m/e (r.i.) =$ 462 (800) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_3(CH_3)C_2H_5$
 445 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_3(CH_3)C_2H_5$
 229 (220) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(N)CNC_6H_3(CH_3)C_2H_5$
 133 (330) = $NC_6H_3(CH_3)C_2H_5$

$^1H-NMR (CDCl_3): \delta_{CH} = 8,63, \delta_{CH_3} = 1,05 (tr, J = 7 \text{ Hz}), \delta_{CH_2} = 2,1, \delta_{CH_2} = 2,45 \text{ ppm (q, J = 7 \text{ Hz})}.$

Beispiel 17

{5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzyliden}-2,6-diäthyl-anilin (Verbindung Nr. 17)

Man verfährt wie im Beispiel 13, mit dem Unterschied, daß man das 2-Hydroxy-anilin durch 2,6-Diäthylanilin ersetzt. Es werden 5,11 g der im Titel genannten Verbindung erhalten. Ausbeute 74 %, Molekulargewicht 476. Die zitronengelben Kristalle schmelzen bei 64–65 °C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) =	476 (800) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO_2)CHNC_6H_3(C_2H_5)_2$
	459 (1000) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_3(NO)CNC_6H_3(C_2H_5)_2$
	147 (430) = $NC_6H_3(C_2H_5)_2$
	132 (700) = $NC_6H_3(CH_2)CH_2$
	117 (650) = $NC_6H_3(CH_2)CH_2$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH} = 8,63$, $\delta_{CH_3} = 1,05$ (tr, J = 7 Hz), $\delta_{CH_2} = 2,45$ ppm (q, J = 7 Hz)

Beispiel 18

3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd-isopropylimin (Verbindung Nr. 18)

Zu 6 g (0,02 Mol) 3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd werden 6 g (0,02 Mol) Isopropylamin gegeben. Während der Zugabe findet unter intensivem Umrühren eine leicht exothermische Reaktion statt. Die Lösung wird eine Stunde lang stehengelassen und mit Äther verdünnt. Die ätherische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Es werden 5,4 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 79 %, Molekulargewicht 342. Die gelbe Flüssigkeit siedet bei 135–150 °C/l Hgmm.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH=N} = 8,15$, $\delta_{CH_3} = 1,14$ (d, J = 7 Hz), $\delta_{CH} = 3,42$ ppm (oct., J = 7 Hz).

Beispiel 19

3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd-allylimin (Verbindung Nr. 19)

Man verfährt wie im Beispiel 18, mit dem Unterschied, daß man das Isopropylamin durch 2,284 g (0,04 Mol) Allylamin ersetzt. Es werden 5,6 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 83 %, Molekulargewicht 339. Die gelbe Flüssigkeit siedet bei 105–135 °C/l Hgmm.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH=N} = 8,16$, $\delta_{CH_2} = 4,12$ (mp.), $\delta_{NCH_2} = 4,95$ –5,20 (mp.), $\delta_{CH} = 5,94$ ppm (mp.).

Beispiel 20

3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzylidenanilin (Verbindung Nr. 20)

Zu 16,5 g (0,055 Mol) [(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd werden 5,1 g (0,055 Mol) Anilin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde lang gerührt und das gebildete Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 18,2 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 88 %. Braunes Öl, Molekulargewicht 375.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH=N} = 8,30$ ppm.

Beispiel 21

{3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3-trifluormethyl-anilin (Verbindung Nr. 21)

Zu 15 g (0,05 Mol) [(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd werden 8,1 g (0,05 Mol) 3-Trifluormethyl-anilin tropfenweise zugegeben. Das erhaltene gelbe emulsionsartige Reaktionsgemisch wird auf einem Wasserbad (65–70 °C) 2 Stunden lang gerührt. Nach Abkühlen wird das Produkt aus Methanol kristallisiert. Es werden 14,2 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 64 %. Molekulargewicht 443. Die kremfarbigen Kristalle schmelzen bei 94–86 °C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) =	445 (330) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNC_6H_4CF_3$
	443 (1000) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNC_6H_4CF_3$
	283 (150) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4C$
	172 (520) = $CHNC_6H_4CF_3$
	145 (850) = $C_6H_4CF_3$

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH=N} = 8,63$ ppm.

Beispiel 22

{-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-2-chlor-5-trifluormethyl-anilin (Verbindung Nr. 22)

Man verfährt wie im Beispiel 21, mit dem Unterschied, daß man das 3-Trifluormethyl-anilin durch 9,8 g (0,05 Mol) 2-Chlor-5-trifluormethyl-anilin ersetzt und das Produkt aus Petroläther (40–70) kristallisiert. Es werden 16,6 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 70 %, Molekulargewicht 478. Die weißen Kristalle schmelzen bei 85–90 °C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.):	479 (630) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNC_6H_3(Cl)CF_3$
	477 (890) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNC_6H_3(Cl)CF_3$
	442 (240) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNC_6H_3CF_3$
	329 (1000) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNCF$
	299 (700) = $F_3CC_6H_3(Cl)OC_6H_4CHNH$
	206 (440) = $CHN(Cl)C_6H_3CF_3$
	179 (300) = $ClC_6H_3CF_3$

Beispiel 23

{3-[(2-Chlor-trifluormethyl)-phenoxy]-benzyliden}-3,4-dichlor-anilin (Verbindung Nr. 23)

Zu 6,0 g (0,02 Mol) 3-[(2-Chlor-4-trifluor-methyl)-phenoxy]-benzaldehyd werden 4,5 g (0,028 Mol) 3,4-Dichlor-anilin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf einem Wasserbad (80–85 °C) gerührt und nach Abkühlen mit Äther verdünnt. Das ausgeschiedene gelbe Produkt wird filtriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es werden 8,2 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 92 %. Molekulargewicht 443. Braunes zähles Öl.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta_{CH=N} = 8,25$ ppm.

Beispiel 24

bis-{3-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-benzaldehyd}-äthylendiimin (Verbindung Nr. 24)

Man verfährt wie im Beispiel 18, mit dem Unterschied, daß man das Isopropylamin durch 1,2 g (0,02 Mol) Äthylendiimin ersetzt. Es werden 6,0 g der im Titel genannten Verbindung erhalten. Ausbeute 96%, Molekulargewicht 624. Gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{CH=H}} = 8,12$, $\delta_{\text{CH}_2} = 3,83$ ppm.

Die bei den biologischen Versuchen als Referenzbildung verwendeten, unter den Schutzzumfang des europäischen Patentes Nr. 0034012 fallenden, dort jedoch spezifisch nicht beschriebenen Verbindungen können nach den folgenden Beispielen A–D hergestellt werden.

Beispiel A

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-äthylimin (Referenzverbindung A)

6,9 g (0,02 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd werden in 15 ml wasserfreiem Äthanol gelöst. Durch die Lösung wird innerhalb einer halben Stunde Äthylamin geleitet. Während der Durchführung steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 60°C. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden lang gerührt und danach abgekühlt. Die ausgeschiedenen hellbraunen Kristalle werden filtriert. Es werden 6,6 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 88%. Molekulargewicht 372. Die hellbraunen Kristalle schmelzen bei 61–63°C. Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) =
 327 (250) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHNCH}_2\text{CH}_3$
 355 (330) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CNCH}_2\text{CH}_3$
 327 (460) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CHN}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}} = 8,77$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1,23$ (tr, J = 7 Hz), $\delta_{\text{CH}_2} = 3,60$ ppm (q, J = 7 Hz).

Beispiel B

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-propylimin (Referenzverbindung B)

Zu 6,9 g (0,02 Mol) 5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd werden 1,18 g (0,02 Mol) Propylamin gegeben, worauf das Reaktionsgemisch eine Stunde lang auf einem heißen Wasserbad erwärmt wird. Nach Abkühlen wird der ölige Rückstand aus 10 ml Äthanol kristallisiert. Es werden 6,4 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 83%, Molekulargewicht 386. Die mattgelben Kristalle schmelzen bei 60–63°C. Charakteristische Fragmente der Massenspektrums:

m/e (r.i.) =
 386 (400) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 369 (320) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 327 (1000) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CHN}$
 297 (310) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}} = 8,68$, $\delta_{\text{CH}_3} = 0,90$ (tr, J = 7 Hz), $\delta_{\text{CH}_2} = 1,68$ (sext., J = 7 Hz), $\delta_{\text{NCH}_2} = 3,57$ ppm (tr, J = 7 Hz).

Beispiel C

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-isopropylamin (Referenzverbindung C)

Man verfährt wie im Beispiel B), mit dem Unterschied, daß man das Propylamin durch Isopropylamin ersetzt. Die im Titel genannte Verbindung wird mit einer Ausbeute von 85% erhalten. Molekulargewicht 386. Die gelben lichtempfindlichen Kristalle schmelzen bei 44–45°C. Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) =
 386 (130) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHNCH}(\text{CH}_3)_2$
 344 (820) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHNH}$
 227 (1000) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CHN}$
 43 (350) = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}} = 8,7$, $\delta_{\text{CH}_3} = 1,20$ (d, J = 7 Hz), $\delta_{\text{CH}} = 3,57$ ppm (oct., J = 7 Hz).

Beispiel D

5-[(2-Chlor-4-trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd-n-butylimin (Referenzverbindung D)

Man verfährt wie im Beispiel C, mit dem Unterschied, daß man das Isopropylamin durch n-Butylamin ersetzt. Die im Titel genannte Verbindung wird mit einer Ausbeute von 86% erhalten, Molekulargewicht 400. Die gelben Kristalle schmelzen bei 42–43°C.

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r.i.) =
 400 (50) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
 383 (290) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
 327 (1000) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{CHN}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{CH}} = 8,69$, $\delta_{\text{CH}_3} = 0,95$ (d, J = 7 Hz), $\delta_{\text{CH}_2} = 1,1–1,77$ (m. p.), $\delta_{\text{NCH}_2} = 3,65$ ppm (tr, J = 7 Hz).

Beispiel 25

Im Wasser dispergierbare Granalien mit einem Wirkstoffgehalt von 45 Gew.-% (WG)

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 9	49
Cab-O-Sil M 5	5
Atlox 4862	3
Polifon O	6
Geropon IN	5
Kaolin	32

123 g der Verbindung Nr. 9 werden in einer Reibschale mit 12,5 g Cab-O-Sil M 5 (amorphes Siliciumdioxid), 7,5 g Atlox 4862 Dispergiermittel (Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonat und Formaldehyd), 12,5 g Geropon IN Netzmittel (Isopropyl-naphthalinsulfonat) und 80 g Kaolin vermischt. Das Gemisch wird in einer Wirbelstrommühle (Typ JMRS-80) zu einer

solchen Feinheit gemahlen, daß das Verhältnis der Fraktion mit einem Teilchendurchmesser über 44 µm höchstens 0,5 Gew.-% beträgt. Dem Mahlgut werden in einer Knetmaschine (Typ Werner) eine, aus 15 g Polifon O und 35 g Wasser hergestellte Bindemittellösung zugegeben, worauf die Mischung mit Hilfe einer Extrudervorrichtung (Typ Alexanderwerke) unter Anwendung eines Einsatzes mit einer kreisförmigen Öffnung von 1 mm extrudiert wird. Die extrudierten Granalien werden bei 60°C in einem Luftstrom getrocknet.

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden (z. B. Verbindung Nr. 21).

Beispiel 26

Netzbares Pulver (WP)

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 11	96
Cab-O-Sil M 5	1
Dispergiermittel 1494	3

240 g der Verbindung Nr. 11 (welche vorher in einer, mit einem drehenden Messer versehenen Mühle gemahlen wurde) werden in einer Reibschale mit 2,5 g Cab-O-Sil M 5 Siliciumdioxid Träger und 7,5 g Dispergiermittel 1494 (Natriumsalz des Kondensationsproduktes von sulfoniertem Cresol und Formaldehyd) vermischt. Die pulverförmige Mischung wird in einer Wirbelstrommühle (Typ Alpine JMRS-80) unter einem Injektorluftdruck von 5 bar und einem Mahlluftdruck vom 4,5 bar bei einer Zufuhrgeschwindigkeit von 250 g/Stunde gemahlen. Obwohl das so erhaltene netzbare Pulver kein separates Netzmittel enthält, ist es leicht netzbar, hat einen maximalen Teilchendurchmesser vom 20 µm und zeigt eine Schwebefähigkeit in Form einer Spritzbrühe mit einer Konzentration von 10 g/l nach 30 Minuten bei 30°C

in CIPAC Standard D Wasser 84% und

in CIPAC Standard A Wasser 91%.

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I (z. B. Verbindung Nr. 22) Verwendung finden.

Beispiel 27

ULV Mittel

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 10	27,5
Isophoron	30
2-Äthoxyäthanol	10
Sojaöl (oder Sonnenblumenöl)	32,5

In ein wasserfreies emailliertes Autoklav werden 7500 g Isophoron und 2500 g 2-Äthoxyäthanol eingewogen. Dem Lösungsmittelgemisch werden 6875 g, einer in einer Hammermühle vorgemahlenen Verbindung Nr. 10 zugefügt, die Mischung wird gerührt und die Temperatur durch Einschaltung der Mantelheizung auf 45–50°C erhöht. Nach einer Stunde — wenn der Wirkstoff vollständig in die Lösung gegangen ist — werden in das Autoklav 8125 g Sojaöl (oder Sonnenblumenöl) eingewogen. Das Rühren wird weitere 20 Minuten lang fortgesetzt und das Gemisch auf 20°C zurückgekühlt. Das so erhaltene ULV Präparat kann in unverdünnter Form ohne Zugabe von Wasser auf die Pflanzen aufgebracht werden.

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden (z. B. die Verbindung Nr. 22).

Beispiel 28

Öliges Suspensionskonzentrat (FO)

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung der Formel 15	32,7
Kosmetisches Vaselineöl	48,8
Tensiofix AS	4
Sapogenat T-080	4,5
Äthylenglykol	10
Silicon SRE	0,5

13,5 g bei 80°C geschmolzenes Sapogenat T-080 Emulgierungsmittel (äthoxyliertes Tributylphenol) und 12 g, bei einer 60°C nicht überschreitenden Temperatur geschmolzenes homogenisiertes Tensiofix AS Emulgierungsmittel (eine mit n-Butanol gebildete Lösung von Calciumdodecylbenzolsulfonat und äthoxyliertes Nonylphenol) werden in einer Perlmühle (Typ Molinex 075) zu 145 g einer auf 60°C erwärmten kosmetischen Vaselineöllösung gegeben. Der Tensidölmischung werden 30 g Äthylenglykol zugefügt, und die Komponenten werden durch 10minütiges Rühren homogenisiert. 98,1 g in einer Reibschale fein gemahlenen Verbindung Nr. 15 werden der flüssigen Mischung zugegeben. Nach 5minütigem Rühren (1500 Umdrehungen per Minute) wird die Mischung 2 Stunden lang gemahlen (mit Hilfe von 350 g Mahlkörpern, welche aus Glasperlen mit einem Durchmesser von 1 mm bestehen). In der öligen Suspension werden durch 3minütiges Rühren 1,5 g Silicon SRE Schaumbekämpfungsmittel verteilt (eine 30%ige Emulsion von Dimethylsilikonöl).

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I Verwendung finden (z. B. die Verbindung Nr. 23).

Beispiel 29**Emulgierbares Konzentrat (20EC)**

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 12	20,4
2-Äthoxyäthanol	10
Cyclohexanon	35
Emulsogen EL 360	7
Tensiofix CD 5	3
Xylol	24,6

In ein 500 l emailliertes, mit einem Rührer versehenes Autoklav werden 37 kg 2-Äthoxyäthanol, 129,5 kg Cyclohexanon und 91 kg Xylol eingewogen. In diesem Lösungsmittelgemisch werden 26 kg Emulsogen EL 360 (äthoxyliertes Rizinusöl) und 11,1 kg Tensiofix CD 5 (äthoxyliertes Kokosalkohol) Emulgierungsmittel gelöst. Die obigen Emulgierungsmittel werden in geschmolzenem Zustand zugegeben (bei 60–70 °C). Als letzte Stufe werden 75,5 kg der Verbindung Nr. 12 zugegeben und die Mischung wird 2 Stunden lang gerührt. Es wird eine klare durchsichtige Lösung erhalten.

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I (z. B. die Verbindungen Nr. 10 oder 23) eingesetzt werden.

Beispiel 30**Emulgierbares Konzentrat (35EC)**

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 11	35,7
Cyclohexanon	10
Tensiofix CG 21	2
Tensiofix B 7453	8
Xylol	44,3

In einer Mischung von 30 g Cyclohexanon und 133 g Xylol werden 6 h Tensiofix CG 21 (Mischung von äthoxyliertem Fettalkohol, äthoxyliertem Nonylphenol und deren Phosphaten) und 24 g Tensiofix B 7453 (eine mit n-Butanol gebildete Lösung von Calciumdodecylbenzolsulfonat und äthoxyliertem Nonylphenol und äthoxyliertem-propoxyliertem Nonylphenol), Emulgierungsmittel gelöst. Als letzte Stufe werden 107 g der Verbindung Nr. 107 zugegeben und in der, die Tenside enthaltenden Flüssigkeit aufgelöst.

Bei dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere Verbindungen der allgemeinen Formel I (z. B. die Verbindungen Nr. 9, 10, 12, 21, 22 und 23) eingesetzt werden.

Beispiel 31**1% Wirkstoff enthaltendes Staubpulver (DP)**

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 21	1,0
Ultrasil VN 3	3,0
Kaolin	16,0
Talk	80,0

In ein 50 l Bandrührwerk werden 9510 g Kaolin mit 1800 g Ultrasil VN 3 (synthetisches Natriumaluminiumsilikat) vermischt. Dem Gemisch werden 600 g der in einer Hammermühle gemahlten Verbindung Nr. 21 zugegeben und die Mischung wird 30 Minuten lang gerührt. Das so erhaltene Premix wird in einer Mühle (Typ Ultraplex 250) mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 20 kg/Stunde zu einer solchen Feinheit gemahlen, daß das Verhältnis der groben Fraktion mit einem Teilchendurchmesser über 44 µm nicht mehr als 0,5 Gew.-% beträgt. Das Mahlgut wird in einem Wirbelstrommischer (Typ Lödige 300) mit Talk in einem Verhältnis von 1:4 innerhalb von 10 Minuten vermischt.

Auf die obige Weise kann auch anderen fungiziden Wirkstoffen ein Staubmittel hergestellt werden.

Beispiel 32**Granalien, welche ohne Wasser aufgebracht werden können und 0,01 Gew.-% Wirkstoff enthalten**

Komponente	Menge, Gew.-%
Verbindung Nr. 11	0,01
Diaperl 51	99,99

Aus dem Wirkstoff wird in Methylenchlorid eine 2,0 Gew.-%ige Lösung hergestellt. In einen Wirbelstromrührer (Lödige 20) werden 4000 g, aus Diatomenerde durch Kalzinieren hergestellter Perlkieselsäureträger (Teilchengröße 0,5–2,0 mm) eingewogen. Auf diesen Träger werden mit einer Geschwindigkeit von 5 g/Min. durch eine Düse des Type Tee-Jet 10080 20 g der obigen 2,0 Gew.-%igen Lösung gesprüht, wobei der Lödige-Rührer mit 50 Umdrehungen per Minute gedreht wird. Die so erhaltenen Granalien des Sorptionstyps werden eingepackt.

Das Diaperl S1 ist ein körniger Träger des Perlkieselsäuretyps mit einer großen Sorptionsfähigkeit.

Nach dem obigen Verfahren können als Wirkstoff auch andere fungizide Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden.

Beispiel 33

Bestimmung der herbiziden Wirksamkeit

In ein Anbaugefäß werden je 30 Saatkörner in einer Tiefe von 0,5 cm gesät. Nach der Aussaat wird der Boden bewässert. Die pre-emergente Behandlungen werden nach der Aussaat und der Wässerung und die post-emergente Behandlungen 10 Tage nach dem Herauswachsen der Pflanze durchgeführt. Zu den Versuchen werden aus 20%igen emulgierbaren Konzentraten der Wirkstoffe hergestellte Spritzbrühen verwendet und die Wirkstoffe werden in Dosen von 0,33 – 1 – 3 – 9 kg · ha⁻¹ eingesetzt. Die Bodenoberfläche wird täglich regelmäßig bewässert. Die Voraufbau (pre-emergenten) Behandlungen werden 10 Tage nach dem Herauswachsen und die post-emergenten (Nachaufbau) Behandlungen 10 Tage nach der Behandlung als Prozentsatz der vernichteten Pflanzen ausgedrückt.

Die erhaltenen Wirkungsergebnisse werden in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Im Titelkopf der Tabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- I = pre-emergente Behandlung
- II = post-emergente Behandlung
- D. S. = die Bluthirse (*Digitaria sanguinalis*)
- S. V. = der Fennich (*Setaria viridis*)
- E. C. = *Echinochloa crus-galli*
- S. H. = die Mohrenhirse (*Sorghum halepense*)
- C. S. = die Winde (*Calistegia sepium*)
- A. T. = die Samtpappel (*Abutilon theophrasti*)
- M. A. = das Schutbingelkraut (*Mercurialis annua*)
- S. A. = der Ackersenf (*Sinapis arvensis*)
- Z. M. = der Mais (*Zea mays*)
- H. A. = die Sonnenblume (*Helianthus annuus*)
- P. S. = die Erbse (*Pisum sativum*)
- A. C. = die Steckzwiebel (*Allium cepa*)

Tabelle 2

Toxische Wirkungen der Behandlungen, in %

Nr. des Wirkstoffes	Dose kg/ha	Pflanzenarten und Behandlungsmethode																							
		Unkräuter																Kulturpflanzen							
		D.S.		S.V.		E.C.		S.H.		C.S.		A.T.		M.A.S.A.		Z.M.		H.A.		P.S.		A.C.			
I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.		
1)	1/3	20	0	20	25	20	20	0	0	30	0	0	30	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	50	0	40	50	30	40	30	20	50	20	0	40	50	40	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	70	0	60	60	50	55	50	40	60	40	0	60	70	50	10	10	0	10	0	0	0	0		
	9	90	0	100	60	95	65	80	60	70	60	0	90	80	50	30	20	0	20	10	10	0	0		
2)	11/3	10	0	20	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	20	0	30	10	30	15	20	20	30	30	0	40	20	10	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	70	0	60	40	55	35	40	60	60	70	0	80	70	30	0	10	0	10	0	0	0	0		
	9	100	0	100	70	95	60	70	100	80	100	0	100	100	70	30	20	0	20	10	10	0	0		
3)	1/3	45	0	20	10	20	0	0	20	10	15	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	70	0	50	30	30	20	20	40	30	30	0	15	60	30	0	20	0	20	0	0	0	0		
	3	80	0	75	60	50	40	30	70	80	45	0	30	75	50	10	30	0	30	0	0	0	0		
	9	100	0	100	100	100	95	100	70	100	95	0	80	100	80	30	40	0	40	10	10	0	0		
4)	1/3	40	0	40	30	20	20	0	0	10	10	0	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	80	0	80	90	40	40	20	15	20	30	0	30	40	20	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	95	0	100	90	95	80	50	30	40	50	0	50	60	20	0	20	0	20	0	0	0	0		
	9	100	0	100	90	100	90	85	90	85	90	0	80	80	30	30	30	0	30	10	10	0	0		
5)	1/3	40	0	40	10	20	0	0	20	20	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	80	0	60	30	40	40	20	40	40	25	0	30	40	20	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	85	0	60	50	60	60	40	60	50	30	0	45	60	20	0	0	0	0	0	0	0	0		
	9	90	0	95	60	80	80	60	80	70	45	0	55	70	50	20	20	0	0	10	10	0	0		
6)	1	30	0	30	20	20	0	0	20	10	0	0	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0		
	3	60	0	60	40	40	20	20	30	20	30	0	20	40	25	0	0	0	0	0	0	0	0		
	9	90	0	90	60	80	50	60	55	60	50	0	40	70	40	10	20	0	20	10	10	0	0		
	9	30	0	30	10	20	0	0	30	20	25	0	25	—	20	0	0	0	0	0	0	0	0		
7)	1	60	0	60	30	40	20	20	40	40	35	0	30	—	30	0	10	0	10	0	0	0	0		
	3	100	0	90	60	70	50	55	50	60	55	0	40	60	40	10	20	0	20	10	10	0	0		
	9	30	0	30	20	20	0	0	15	20	0	0	0	30	20	0	10	0	0	0	0	0	0		
	9	60	0	60	40	40	20	25	20	40	30	0	20	55	50	0	20	0	0	0	0	0	0		
8)	1	100	0	90	80	60	80	55	60	55	45	0	30	70	80	10	20	0	0	10	10	0	0		
	3	50	0	30	0	20	10	0	10	10	0	0	20	25	45	0	0	0	0	0	0	0	0		
	9	100	0	90	45	80	35	50	40	30	30	0	45	55	70	0	30	0	30	0	10	10	0		
	9	100	0	100	50	100	50	80	80	70	80	0	85	80	80	20	50	0	60	20	10	0	0		
9)	1/3	50	0	30	0	20	10	0	10	10	0	0	20	25	45	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1	100	0	90	45	80	35	50	40	30	30	0	45	55	70	0	30	0	30	0	10	10	0		
	3	100	0	100	50	100	50	80	80	70	80	0	85	80	80	20	50	0	60	20	10	0	0		
	9	100	0	100	100	100	100	95	90	95	95	0	100	100	95	40	70	10	80	40	25	0	0		

10)	1/3	60	0	50	60	50	50	40	20	30	10	0	10	30	40	0	0	0	0	0
	1	100	0	95	85	80	85	60	45	50	35	0	50	60	80	0	10	0	10	0
	3	100	0	100	90	95	100	80	75	80	70	0	90	80	90	0	20	0	30	20
	9	100	0	100	100	100	100	100	100	90	100	100	0	100	95	15	30	0	60	40
11)	1/3	50	0	50	60	40	60	30	10	20	0	0	0	25	45	0	0	0	0	0
	1	100	0	95	95	80	80	60	30	40	30	0	35	55	85	0	10	0	10	0
	3	100	0	100	100	95	95	80	40	80	60	0	55	80	90	0	20	0	30	20
	9	100	0	100	100	100	100	100	90	90	90	0	85	100	95	20	30	0	60	40
12)	1/3	50	0	50	70	40	60	30	20	20	20	0	20	30	50	0	10	0	20	0
	1	100	0	95	90	80	80	60	50	40	40	0	40	60	95	0	20	0	40	10
	3	100	0	100	95	95	90	85	80	80	80	0	85	85	100	0	30	0	80	20
	9	100	0	100	100	100	100	100	100	90	100	0	100	100	100	20	60	0	80	30
13)	1	40	0	40	20	30	20	30	0	10	0	0	0	30	20	0	0	0	0	0
	3	60	0	55	40	40	40	40	30	30	40	0	20	60	30	0	20	0	20	0
	9	90	0	95	80	80	70	60	50	60	60	0	40	90	40	0	30	0	30	15
14)	1/3	15	0	20	10	20	0	30	0	10	20	0	10	15	10	0	0	0	0	10
	1	30	0	40	20	30	15	40	20	40	30	0	15	30	20	0	0	0	0	10
	3	75	0	80	55	60	35	60	40	50	60	0	30	60	40	0	10	0	10	15
	9	100	0	100	100	95	95	80	80	70	80	0	55	90	80	10	30	0	30	30
15)	1/3	40	0	30	25	30	20	30	30	50	20	0	20	30	40	0	10	0	10	10
	1	80	0	60	50	60	40	40	40	50	40	0	30	70	80	0	20	0	10	10
	3	90	0	90	75	80	80	60	50	50	50	0	40	85	85	0	40	0	25	10
	9	100	0	100	100	95	100	80	80	70	60	0	80	100	90	10	60	0	50	20
16)	1	60	0	40	40	30	20	20	0	10	0	0	10	60	50	0	0	0	10	0
	3	80	0	70	45	60	40	40	20	30	30	0	20	80	60	0	10	0	20	0
	9	100	0	100	70	95	80	65	40	50	60	0	50	100	80	10	20	0	40	10
17)	1	30	0	40	0	30	0	20	20	10	30	0	20	40	30	0	0	0	0	20
	3	50	0	60	10	60	0	40	40	30	40	0	30	55	40	0	10	0	10	20
	9	70	0	80	20	85	20	65	60	70	50	0	50	70	40	0	20	0	20	40
A)	1	20	0	0	10	0	0	0	0	10	0	0	10	20	10	0	0	0	10	0
(Kontrolle)	3	70	0	60	40	30	25	30	0	20	0	0	20	40	30	0	25	0	15	0
	9	100	0	100	60	80	75	70	30	60	30	0	40	60	50	20	50	0	30	15
B)	1	20	0	0	10	0	10	0	0	0	0	0	0	20	10	0	0	0	10	0
(Kontrolle)	3	50	0	50	50	40	40	30	0	50	0	0	20	40	50	0	20	0	25	0
	9	90	0	95	90	80	85	70	30	100	30	0	40	70	100	20	40	0	65	10
C)	1/3	20	0	10	0	0	0	0	0	30	0	0	0	30	20	0	0	0	10	0
(Kontrolle)	1	50	0	20	50	0	25	0	0	50	10	0	10	60	60	0	15	0	30	0
	3	80	0	70	75	40	45	30	30	90	30	0	40	80	80	10	30	0	60	0
	9	100	0	100	100	90	95	70	60	90	60	0	80	100	100	30	60	0	80	10
D)	1/3	10	0	20	0	0	0	0	0	10	0	15	20	0	0	0	0	0	10	0
(Kontrolle)	1	20	0	40	20	40	20	30	20	30	0	30	30	10	20	0	15	0	20	0
	3	60	0	60	45	60	40	50	40	50	20	50	50	45	40	10	20	0	30	0
	9	100	0	100	70	100	70	80	60	60	40	70	80	90	70	30	40	0	50	10

Beispiel 34

Bestimmung der fungiziden Wirksamkeit

Agarplatten werden so bereitete, daß man in Petri-Schalen (Durchmesser 100 mm) einen 2 Gew.-% Dextrose enthaltenden Kartoffel-Agar-Nährboden gießt und erstarren läßt.

Aus den Testverbindungen werden 20 Gew.-%ige emulgierbare Konzentrate hergestellt, welche zu Stammlösungen einer Konzentration von 0,18; 0,06; 0,0033; 0,0066; und 0,0011 Gew.-% (1800, 600, 100, 66 und 11 ppm) verdünnt werden.

Aus den Test-Fungi Isolatent werden Suspensionen, welche die gewünschte Anzahl von Sporen enthalten, in einer solchen Verdünnung hergestellt, daß wenn man ein Tropfen der im Wasser dispergierten Sporensuspension auf den Objektträger eines Mikroskops stellt, bei einer 100–160fachen Vergrößerung und auf Grund der Durchschnittswerte von 5–10 Gesichtsfeldern im Gesichtsfeld 25–30 Sporen sichtbar sind.

Je 1 ml der so vorbereiteten fertigen Sporensuspensionen wird mit Hilfe einer Pipette zu je 1 ml der einzelnen Mitgliedern der Verdünnungsserie zugegeben. Die so erhaltenen Lösungen enthalten 0,1; 0,03; 0,01; 0,0033; und 0,0011 Gew.-% (900, 300, 100, 33 und 11 ppm) Wirkstoffkonzentrate + Sporensuspensionen. Die Lösungen werden 1800 Sek. lang stehengelassen. In die Mischung des fungiziden Mittels und der Sporensuspension wird der Boden eines sterilen Probierröhrchens eingetaucht. Mit diesem Probierröhrchen wird auf die vorbereitete Agarplatte ein Streifen gezogen, wonach die Kultur inokuliert wird.

Wenn in den Kontrollbehandlungen die Fungi gut gewachsen sind, wird der Festversuch ausgewertet. Das Wachstum in der behandelten Gruppe wird mit der Kontrollgruppe verglichen. Die Ergebnisse werden auf Grund der folgenden Bonitätskala ausgedrückt:

1 = kein Koloniewachstum (0% zum Vergleich mit der Kontrolle);

2 = schwaches Koloniewachstum (10% zum Vergleich mit der Kontrolle);

3 = mittelmäßiges Koloniewachstum (50% zum Vergleich mit der Kontrolle);

4 = starkes Koloniewachstum (100% zum Vergleich mit der Kontrolle).

Die Zwischenwerte in % haben die folgende Bedeutung: 1,5 = 5%; 2,5 = 30%; 3,5 = 75%. (Wachstum im Vergleich zur Kontrolle, 100%)

Bei den Testversuchen wird die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen fungiziden Mittels mit der unbehandelten Kontrolle einerseits und mit dem sehr wirksamen fungiziden Handelsprodukt Captan andererseits verglichen.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen. In der Tabelle 3 wird die fungizide Wirksamkeit als Durchschnittswert von 4 Wiederholungen angegeben. Im Titelpf der Tabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

St.r. = *Stemphylium radicum*
 He.t. = *Helminthosporium turcicum*
 Bo.c. = *Botrytis cinerea*
 Fu.g. = *Fusarium graminearum*
 Co.l. = *Colletotrichum lindomuthiarum*
 Tr.r. = *Trichotecium roseum*
 Di.h. = *Diaporthe helianthi*
 As.n. = *Aspergillus niger*
 Al.t. = *Alternaria tenuis*

Tabelle 3

Wirkstoff		Wirksamkeit gegenüber der Fungi-Spezies, %								
Nr.	Konzentration (ppm)	St.r.	He.t.	Bo.c.	Fu.g.	Co.l.	Tr.r.	Di.h.	As.n.	Al.t.
1	900	100	—	—	45,6	—	—	—	48,4	—
	300	77,3	—	—	14,6	—	—	—	15,6	—
	100	28,6	—	—	0	—	—	—	0	—
	33	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	0	—	—	—	—	—	—	—	—
2	900	60,7	—	—	78,8	—	—	—	75,6	—
	300	32,3	—	—	41,3	—	—	—	23,3	—
	100	26,8	—	—	30,3	—	—	—	11,2	—
	33	10,5	—	—	12,7	—	—	—	5	—
	11	5	—	—	0	—	—	—	0	—
3	900	100	100	100	89,3	100	100	100	100	100
	300	75,7	89,4	69,4	52,7	100	89,4	100	74,3	81,2
	100	65,1	70,4	41,1	5	86,6	82,8	75,3	54,3	44,3
	33	44,4	39,8	26,3	0	77,5	60,3	38,4	33,3	24,2
	11	29,6	19,5	14,4	—	48,3	46,6	29,9	16,8	14,4
4	900	100	—	—	100	—	—	—	100	—
	300	80,2	—	—	81,4	—	—	—	75,9	—
	100	54,3	—	—	63,4	—	—	—	60,3	—
	33	16,8	—	—	35,6	—	—	—	42,7	—
	11	10	—	—	25,2	—	—	—	23,6	—
5	900	46,4	—	—	100	—	—	—	44,4	—
	300	31,6	—	—	85,2	—	—	—	24,4	—
	100	20,5	—	—	14,5	—	—	—	5	—
	33	5	—	—	5	—	—	—	0	—
	11	0	—	—	0	—	—	—	—	—
6	900	63,3	—	—	64,6	—	—	—	65,9	—
	300	28,2	—	—	27,6	—	—	—	29,2	—
	100	5,5	—	—	10,4	—	—	—	10,3	—
	33	0	—	—	5	—	—	—	5	—
	11	—	—	—	0	—	—	—	—	—
7	900	72,5	—	—	70,7	—	—	—	75,7	—
	300	19,8	—	—	21,8	—	—	—	22,3	—
	100	0	—	—	10,3	—	—	—	3,6	—
	33	—	—	—	0	—	—	—	0	—
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	900	74,1	—	—	70,6	—	—	—	75,6	—
	300	21,2	—	—	14,6	—	—	—	23,3	—
	100	10,3	—	—	10,4	—	—	—	11,2	—
	33	5	—	—	5	—	—	—	5	—
	11	0	—	—	0	—	—	—	0	—
9	900	90,5	100	100	100	100	100	100	78,9	96,6
	300	56,8	71,4	49,4	47,1	73,6	82,8	100	54,3	64,2
	100	41,5	66,4	47,2	36,0	54,6	58,7	58,4	34,3	42,4
	33	29,9	48,3	35,4	25,5	43,2	39,4	43,2	21,4	34,3
	11	16,3	33,6	29,3	16,8	21,3	25,6	29,9	16,8	26,2
10	900	28,9	—	39,4	—	—	—	—	26,8	—
	300	0	—	0	—	—	—	—	0	—
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	900	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300	89,2	100	100	60	100	79,4	100	51,2	87,6

Wirkstoff		Wirksamkeit gegenüber der Fungi-Spezies, %								
Nr.	Konzentration (ppm)	St.r.	He.t.	Bo.c.	Fu.g.	Co.l.	Tr.r.	Di.h.	As.n.	Al.t.
11	100	62,6	100	79,6	33,7	77,8	65,6	75,0	40,0	72,2
	33	52,4	94	54,3	29,4	43,9	48,6	68,4	31,2	43,3
	11	48,6	63,5	38,6	16,8	31,2	30,3	44,7	18,3	32,4
	900	100	100	100	100	100	100	100	94,3	96,5
	300	74,2	81,3	90,4	77,6	82,4	76,6	83,3	46,4	46,6
12	100	36,5	49,3	77,8	49,9	73,4	70,0	68,6	39,7	34,8
	33	22,1	36,4	50,2	36,4	40,6	38,5	50,4	30,0	21,5
	11	10,1	22,3	40,0	25,5	33,3	20,4	25,6	10,4	15,6
	900	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300	80,2	90,9	90,5	100	77,9	96,4	88,8	87,6	88,8
13	100	46,3	43,8	56,7	72,4	63,2	75,2	75,4	55,3	74,5
	33	39,4	32,2	33,8	41,6	41,5	56,6	64,6	19,8	37,6
	11	29,6	28,7	25,5	30,8	26,3	43,9	51,3	5	18,9
	900	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300	77,4	83,8	90,0	100	100	72,0	95,0	93,7	94,8
14	100	60,3	74,2	82,2	73,4	90,1	40,4	88,6	79,8	79,6
	33	31,5	40,3	51,3	40,3	66,6	30,3	73,4	54,6	46,3
	11	27,7	23,0	30,6	29,9	33,3	18,3	70,2	39,7	40,7
	900	100	—	—	51,2	—	—	—	54,4	—
	300	82,3	—	—	33,4	—	—	—	32,4	—
15	100	41,4	—	—	12,6	—	—	—	10	—
	33	25,6	—	—	5	—	—	—	0	—
	11	10	—	—	0	—	—	—	—	—
	900	22,3	—	24,3	—	—	—	—	24,8	—
	300	0	—	0	—	—	—	—	0	—
16	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	900	35,5	—	—	28,6	—	—	—	23,4	—
	300	10,5	—	—	0	—	—	—	0	—
17	100	0	—	—	—	—	—	—	—	—
	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	900	48,5	59,6	—	33,9	54,5	58,7	—	59,2	39,5
	300	33,3	41,2	—	28,3	42,1	40,3	—	1,3	27,6
18	100	10,3	10,4	—	0	0	20,9	—	0	5
	33	0	0	—	—	—	5	—	—	0
	11	—	—	—	—	—	0	—	—	—
	900	55,7	86,4	—	73,8	35,6	66,4	—	89,8	58,3
	300	40,5	66,6	—	56,2	22,2	42	—	62,3	40,5
19	100	22,3	50,4	—	34,4	5	27	—	26,6	17,4
	33	10,4	34,3	—	18,6	0	10	—	0	5
	11	0	20,2	—	5	—	0	—	—	0
	900	100	92,4	100	85,6	100	77,4	100	68,4	79,6
	300	74,1	66,7	73,5	33,4	72,8	44,9	77,1	40,0	39,6
20	100	35,2	40,1	42,9	13,5	36,4	34,5	50,0	14,3	20,4
	33	18,5	33,4	29,8	5	17,3	17,7	33,4	7,4	16,6
	11	5	16,6	18,8	0	9,8	5	18,3	5	5
	900	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300	81,1	100	87,8	63,4	100	100	100	74,3	89,9
21	100	48,7	44,1	38,9	30,0	100	42,3	60,5	40	73,4
	33	40,2	28,3	24,4	25,6	90,5	29,1	40,4	19,9	39,5
	11	25,3	16,6	19,3	18,8	73,4	12,2	30,0	5	21,6
	900	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	300	83,4	98,6	79,4	77,7	95,5	100	100	85,4	82,1
22	100	56,3	83,5	43,6	63,2	85,3	51,2	64,4	39,6	63,4
	33	28,2	58,8	40,3	43,8	65,4	29,4	35,4	24,4	44,5
	11	15,5	43,2	20,6	19,9	39,6	10,2	18,6	14,4	36,8
	900	100	100	—	100	100	100	—	100	100
	300	76,4	95,5	—	76,6	90,0	60,7	—	88,5	74,3
23	100	62,3	68,4	—	64,3	81,6	38,8	—	70,5	31,5
	33	38,3	41,3	—	39,2	45,2	18,0	—	63,1	24,6
	11	24,9	27,8	—	25,5	30,2	10,7	—	42,2	18,8
	900	44,3	33,6	—	62,4	48	51,2	—	64,7	69,2
	300	35,6	29,5	—	51,5	33	40,3	—	50,1	52,2

[illegible]

