



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑬ Gesuchsnummer: 179/85

⑭ Inhaber:
Budapesti Vegyimüvek, Budapest IX (HU)

⑯ Anmeldungsdatum: 15.01.1985

⑮ Erfinder:
Bakos, Jozsef, Dr., Veszprém (HU)
Heil, Balint, Dr., Veszprém (HU)
Kollar, Laszlo, Dr., Kaposvar (HU)
Torös, Szilard, Dr., Pécs (HU)
Eifert, Gyula, Dunaharaszt (HU)
Bihari, Ferenc, Dr., Budapest XIII (HU)
Szulagyi, Janos, Budapest IX (HU)
Durko, Anna (-Ponacz), Budapest XXII (HU)
Küronya, Istvan, Budapest XIV (HU)
Magyari, Istvan, Dr., Gödöllő (HU)
Tromfos, Katalin, Budapest XII (HU)
Bohus, Peter, Dr., Budapest IX (HU)
Wohl, Laszlo, Budapest I (HU)

⑰ Priorität(en): 17.01.1984 HU 158/84

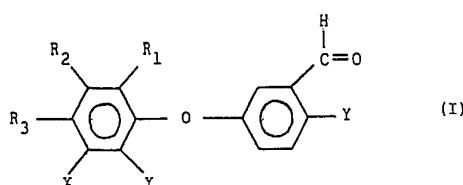
⑯ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑲ Patent erteilt: 15.12.1987

⑳ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1987

④ Phenoxybenzaldehyd-Derivate.

⑤ Neue Phenoxybenzaldehyde entsprechen der Formel I



worin

R₁ und R₃ für Trifluormethyl oder Nitro stehen, wobei R₁ und R₃ nicht gleichzeitig für dieselbe Gruppe stehen können,

R₂ für Wasserstoff oder einen 3-Formylphenoxy-Rest steht,

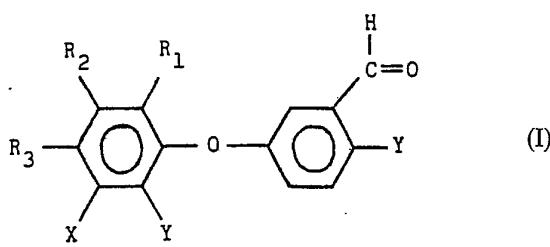
X für Wasserstoff oder Chlor steht und

Y für Wasserstoff oder Nitro steht.

Die Verbindungen besitzen fungizide Eigenschaften.

PATENTANSPRÜCHE

1. Phenoxybenzaldehyd-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher

R_1 und R_3 für Trifluormethyl oder Nitro stehen, wobei R_1 und R_3 nicht gleichzeitig für dieselbe Gruppe stehen können,

R_2 für Wasserstoff oder einen 3-Formylphenoxy-Rest steht,

X für Wasserstoff oder Chlor steht und

Y für Wasserstoff oder Nitro steht.

2. 3-[5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy]-benzaldehyd nach Anspruch 1.

3. 3-[4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy]-benzaldehyd nach Anspruch 1.

4. 3-[2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy]-benzaldehyd nach Anspruch 1.

5. 2,4-Bis-[3-formyl-phenoxy]-1-trifluormethyl-3,5-dinitro-benzol nach Anspruch 1.

6. 5-[4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd nach Anspruch 1.

7. 5-[2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd nach Anspruch 1.

8. Fungizide Mittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an Phenoxybenzaldehyden der Formel I.

9. Verfahren zur Bekämpfung von phytotoxischen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man Phenoxybenzaldehyde der Formel I auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phenoxybenzaldehyd-Derivate der allgemeinen Formel I sowie diese enthaltende fungizide Mittel.

Die substituierten Phenoxybenzol-Derivate, auch als Diphenylether genannt, sind seit zwanzig Jahren als herbizide Wirkstoffe, in erster Reihe bei Reispflanzen, Baumwolle und Sojabohnen, bekannt. Diese Verbindungen sind durch R. Wegler in der Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 5 [Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1977], auf den Seiten 73 bis 80 und 401 bis 407 beschrieben. Unter den Diphenylether-Derivaten zeigen eine starke herbizide Wirkung die folgenden Verbindungen:

2-Nitro-1-[4-nitro-phenoxy]-4-trifluormethyl-benzol (Fluorodiphenyl),

2-Chlor-1-[4-nitro-phenoxy]-4-trifluormethyl-benzol (Nitrofluorphen),

2-Chlor-1-[3-ethoxy-4-nitro-phenoxy]-4-trifluormethyl-benzol (Oxyfluorphen),

Natrium-5-[2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy]-2-nitro-benzoat (Acifluorphen-Natrium),

Ethyl-5-[2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy]-2-nitro-benzoat (Acifluorphen-Ethyl)

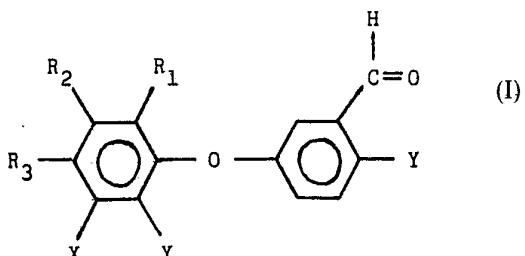
US-PS 3 798 276, US-PS 4 031 131, US-PS 4 164 408, GB-PS 1 390 295, DE-OS 23 33 848.

Die zu den erfindungsgemäßen Verbindungen am nächsten liegenden, in ihrer Struktur jedoch unterschiedlichen Verbindungen sind in der US-PS 4 306 900 und DE-OS 30 17 795 als herbizide Wirkstoffe beschrieben. Die fungizide Wirksamkeit der in den obigen Patentschriften erwähnten Verbindungen ist in einer früheren, nicht zum Stand der Technik gehörenden Anmeldung (ungarische Patentanmeldung Nr. 157/84) beschrieben.

Die Wirksamkeit der bekannten Verbindungen ist jedoch nicht immer befriedigend.

Es wurde gefunden, dass die neuen Phenoxybenzaldehyd-Derivate eine ausgezeichnete fungizide Wirksamkeit besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind also Phenoxybenzaldehyd-Derivate der allgemeinen Formel I



in welcher

R_1 und R_3 für Trifluormethyl oder Nitro stehen, wobei R_1 und R_3 nicht gleichzeitig für dieselbe Gruppe stehen können,

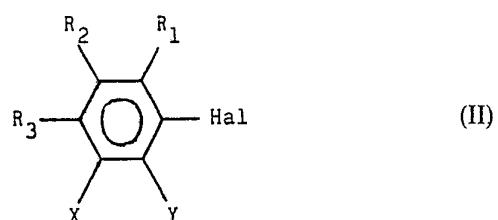
R_2 für Wasserstoff oder einen 3-Formylphenoxy-Rest steht,

X für Wasserstoff oder Chlor steht und

Y für Wasserstoff oder Nitro steht.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin fungizide Mittel, welche als Wirkstoff neue Phenoxybenzaldehyd-Derivate der allgemeinen Formel I enthalten, in welcher R_1 , R_2 , R_3 , X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die neuen Phenoxybenzaldehyd-Derivate können hergestellt werden, wenn man 3-Hydroxy-benzaldehyd oder ein Alkalialz davon mit substituierten Benzolderivaten der allgemeinen Formel II

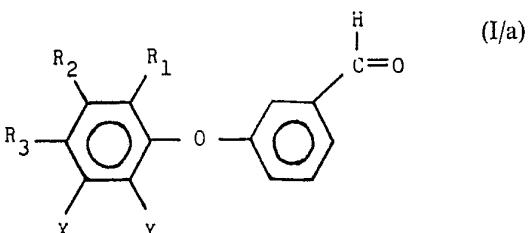


in welcher

R_1 , R_2 , R_3 , X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor steht, in Gegenwart von inerten Verdünnungsmitteln umgesetzt, die erhaltenen Phenoxybenzaldehyde der allgemeinen Formel I/a,

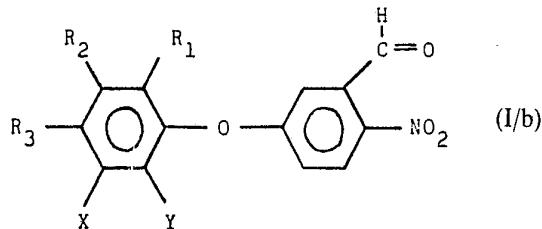
60



65

worin

R_1 , R_2 , R_3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, isoliert, und gewünschtenfalls nitriert, und anschließend die erhaltenen Phenoxybenzaldehyde der allgemeinen Formel I/b.



worin

R_1 , R_2 , R_3 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, isoliert.

Zur Durchführung dieses Verfahrens kann man 3-Hydroxybenzaldehyd oder ein Alkalialz davon, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, mit substituierten Benzolhalogeniden der Formel II in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln umsetzen.

Als substituierte Benzolhalogenide der Formel II verwendet man vorzugsweise Chlorbenzol.

Das als Ausgangsstoff verwendete 3-Hydroxybenzaldehyd und die substituierte Benzolhalogenide der Formel II sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart von Säurebindemitteln durchgeführt. Als solche kommen in Frage: Alkalicarbonate, wie Natrium- und Kaliumcarbonate, oder Alkalibicarbonate, wie Natrium- und Kaliumbicarbonat, weiterhin Erdalkalioxyde, wie Magnesiumoxyd, sowie Alkalialkoholate, wie Natriummethylat.

Als Verdünnungsmittel verwendet man vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel. Um die Aufarbeitung des Ansatzes zu erleichtern, werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 150 °C, und um die Umsetzung zu beschleunigen, aprotische, vorzugsweise dipolare und aprotische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Sulfolan, Dimethylsulfoxid und Aceton, bevorzugt.

Die Temperatur der Umsetzung kann in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20–120 °C, vorzugsweise zwischen 25–100 °C.

Die Reaktionszeit beträgt gewöhnlich einige Stunden oder einige Tage, und kann durch die Temperatur und/oder das Lösungsmittel beeinflusst werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung kann auf bekannte Weise erfolgen, zum Beispiel durch Entfernung des Lösungsmittels, durch Absaugung, Waschen und Trocknung des Produktes.

Die 2-Nitroverbindungen der Formel I/b werden vorzugsweise aus den Verbindungen der Formel I/a durch direkte Nitrierung gewonnen. Die Nitrierung kann auf bekannte Weise durchgeführt werden. Man arbeitet vorzugsweise in inerten organischen Lösungsmitteln, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Dichlorethan, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Nitriersäure bei einer Temperatur von unter 25 °C. Zur Aufarbeitung giesst man die Reaktionsmischung z.B. auf Eis oder Wasser, scheidet den abgefallenen Stoff ab und reinigt zum Beispiel durch Umkristallisation.

Zur Anwendung können die erfundungsgemässen Verbindungen zu Stäuben (WP), Suspensionskonzentraten (SC),

mit Wasser vermischbaren Konzentraten (SL), emulgierbaren Konzentraten (EC), ULV-Zubereitungen (ultra low volume) oder Beizmittel, vorzugsweise Saatgutbeizmittel, aufgearbeitet werden. Dazu werden die Wirkstoffe gewöhnlich mit bekannten festen oder flüssigen inerten Trägerstoffen und gegebenenfalls mit anderen Hilfsstoffen vermischt.

Als Hilfsstoffe kommen z.B. oberflächenaktive Stoffe, wie Netzmittel, Suspensionsmittel, Dispergiermittel und Emulgatoren, Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung, Streckmittel, Eindringungsmittel und Stabilisatoren in Betracht.

Als feste Trägerstoffe kommen infrage: inaktive Minerale, wie Kaoline, Tonerde, Attapulgit, Montmorillonit, Glimmerschiefer, Pyrophyllit, Bentonit, Diatomenerde oder hochdispergierte synthetische Kieselsäure, weiterhin Calciumcarbonat, calciniertes Magnesiumoxyd, Dolomit, Gips, Tricalciumphosphate, Fullererde sowie Granulate aus organischem Material, wie Tabakstengel und Sägemehl.

Als flüssige Trägerstoffe kommen infrage: Lösungs- und Verdünnungsmittel, wie Wasser, organische und wässrige-organische Lösungsmittelgemische aus z.B. Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, Diacetonalkohol, Benzylalkohol; Glycole, wie Ethylen-, Triethylen- und Propylenglycol und deren Ester, wie Methylcellosolve und Butyldiglycol; oder Ketone, wie Dimethylketon, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon; Ester, wie Ethylacetat, n- und iso-Propylacetat, n- und iso-Butylacetat, Amylacetat, Isopropylmiristat, Diocetylphthalat; Aromaten, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine, Cyclohexan, Kerosin, Gasolin, Benzol, Toluol, Xylool, Tetralin, Dekalin, Alkylbzole, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethan, Dichlormethan, Perchlorethylen, Dichlorpropan, Chlorbenzol; Laktone, wie γ -Butyrolakton; Laktame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Cyclohexylpyrrolidon; Säureamide, wie Dimethylformamid; weiterhin pflanzliche und tierische Öle, wie Sonnenblumenöl, Leinöl, Olivenöl, Sojaöl, Rizinusöl und Spermöl.

Als Netz-, Dispergier- und Emulgiermittel kommen in Frage: ionische und nichtionische Stoffe, wie Salze von gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffsulfonate, Alkyl-, Aryl- und Aralkylcarbonsäure, deren Ester- und Ethersulfonate, Sulfonate oder Kondensationsprodukte von Phenol, Kresol und Naphthalin, sulfatierte pflanzliche und tierische Öle, Alkyl-, Aryl- und Aralkylphosphatester sowie deren Salze mit Alkali-, Erdalkali- oder organischen Basen, wie Amine, Alkanolamine, z.B. Natriumlaurylsulfat, Natrium-2-ethylhexylsulfat, Natrium-, Ethanolamin-, Diethanolamin-, Triethanolamin- oder Isopropylaminsalze von Dodecylbenzolsulfinsäure, Natriummono- und -diisopropyl-naphthalinsulfonat, Naphthalinsulfonsäurenatriumsalz, Natriumdiisooctylsulfosuccinat, Natriumxyloolsulfonat, Natrium- und Calciumsalze von Petroleumulfsonsäure, Kaliseife, Kalium-, Natrium-, Calcium-, Aluminium- und Magnesiumstearat, weiterhin Phosphatester wie phosphatierte Alkylphenole, Fettalkohol-polyglycolether, oder zum Teil oder im Ganzen neutralisierten Derivate mit Kationen oder organischen Basen, schliesslich Dinatrium-N-octadecylsulfosuccinat, Natrium-N-oleyl-N-methyltaurid und Ligninsulfonate.

Als nichtionische Stoffe können erwähnt werden: Ether des Ethylenoxyds mit C_{10} – C_{20} -Alkoholen, wie Stearylpolyoxyethylen, Oleylpolyoxyethylen; Ether von Alkylphenolen, wie tert.-Butyl-, Octyl- und Nonylphenolpolyglycolether; Ester von organischen Säuren, wie Stearinsäure- und Miristinsäure-polyethylenglycolester oder Polyethylenglycoleat; Blockpolymere von Ethylenoxyd oder Propylenoxyd; teilweise verseifte Ester von Fett- und Ölsäuren mit Hexylanhydrid, wie Ester von Ölsäure oder Stearinsäure mit Sorbit

u.ä., weiterhin Kondensationsprodukte dieser Stoffe mit Ethylenoxyd; sowie tertiäre Glycole, wie 3,6-Dimethyl-4-octin-3,6-diol oder 4,7-Dimethyl-5-decin-4,7-diol; Polyethylenenglycolthioether, wie Ether von Dodecylmercaptan mit Polyethylenglycol.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Haftmittel enthalten: Erdalkaliseife, Salze der Sulfobernsteinsäureester, natürliche und synthetische wasserlösliche Makromoleküle, wie Kasein, Stärke, pflanzliches Gummi, Gummiarabicum, Celluloseether, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol u.a. Es können auch Schaumbekämpfungsmittel verwendet werden, wie niedermolekulares Polyoxyethylen, Polyoxypropylen, Blockpolymere, Octyl-, Nonyl- und Phenylpolyoxyethylen (OE-Grad über 5), langketige Alkohole, wie Octylalkohol, sowie spezielle Silikonöle.

Es können auch weitere Zusatzstoffe verwendet werden, um die Formulierung mit verschiedenen Düngemitteln kolloidisch verträglich zu machen.

Es können auch weitere pestizide Wirkstoffe und/oder Nährstoffe verwendet werden.

Zur Herstellung von netzbaren Stäuben (WP) können Wirkstoff, Hilfsstoffe und oberflächenaktive Mittel miteinander vermischt, anschliessend gemahlen und homogenisiert werden. Bei Anwendung von flüssigen oberflächenaktiven Mitteln können diese auf die feste Mischung von organischen und anorganischen Hilfsstoffen und gegebenenfalls auch von Wirkstoff gesprüht werden. Man kann analog mit flüssigen Wirkstoffen vorgehen. Bei Anwendung von flüssigen oberflächenaktiven Mitteln kann man auch so vorgehen, dass die festen Bestandteile in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, welches die flüssigen oberflächenaktiven Mittel enthält. Nach Trocknung der Suspension erhält man eine Mischung die aus mit den oberflächenaktiven Mitteln beschichteten Teilchen besteht.

Zur Herstellung von emulgierbaren Konzentraten (EC) werden die Bestandteile gewöhnlich in einem mit Wasser nicht vermischarbaren Lösungsmittel gelöst. Die erhaltene Mischung neigt dazu, mit Wasser ohne bedeutende Einwirkung eine Emulsion zu bilden, welche für längere Zeit lagerstabil ist.

Zur Herstellung von mit Wasser vermischbaren Konzentraten (SL) wird in der Regel eine Lösung des Wirkstoffes und der in Wasser löslichen Hilfsstoffe in Wasser und/oder in mit Wasser vermischbarem Lösungsmittel vorbereitet. Man verdünnt dieses Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Das Konzentrat kann mit einem entsprechenden Emulgator auch in einem mit Wasser nicht vermischbaren Lösungsmittel dispergiert werden. So erhält man eine sogenannte Umkehremulsion, welche die Bestandteile, sogar auch in molekularen Massstäben, in dispergierter Form enthält, und welche für längere Zeit lagerstabil ist.

Zur Herstellung von Suspensionskonzentraten (SC) werden gewöhnlich die Netz- und Dispergiermittel in einer Mischung aus Wasser (vorzugsweise entionisiertes Wasser) und Frostschutzmittel (vorzugsweise Ethylen glycol oder Glycerin) gegebenenfalls durch Erwärmung gelöst. Zu dieser Lösung fügt man die festen Wirkstoffe und gegebenenfalls die Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung (wie Aerosil 200) unter Rühren zu. Der erhaltene Schlamm wird durch Nachmahlen (z.B. in einer Dyno-Mühle) für eine entsprechende Lagerstabilität vorzugsweise bis zu einer 5 µm Teilchengröße zerkleinert. Danach werden gewünschtenfalls ein Schaumbekämpfungsmittel oder Verdickungsmittel (wie Kelzan S) zugefügt. Die Folge der Zugabe der Komponenten kann verändert werden bzw. man kann auch andere Komponenten wie Pigmente, sowie neben dem festen Wirk-

stoff auch flüssige, mit Wasser vermischbare oder nicht vermischbare Wirkstoffe verwenden. Die festen Wirkstoffe mit niedrigem Schmelzpunkt können auch in Form einer Schmelze mit oder ohne Emulgatoren verwendet werden.

Die ULV-Formulierungen können analog den EC-Formulierungen hergestellt werden.

Gebrauchsfertige Granulate können durch Extrudieren und Beschichtung von körnigen Trägerstoffen (Kalksteinmehl) oder aus mit der flüssigeren Komponente beschichteten Trägerstoffen erzeugt werden.

Suspensionskonzentrate (SC) und/oder netzbare Stäube (WP) können durch Agglomeration, wie Dragierung mit Haftmitteln, granuliert werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen gewöhnlich eine Wirkstoffkonzentration zwischen 0,001–99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1–95 Gew.-%.

Aus den Formulierungen können durch Verdünnen mit Wasser oder inertem festem Verdünnungsmittel die entsprechenden Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen oder Pulver hergestellt werden, welche eine Wirkstoffkonzentration von 0,0001–10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01–5 Gew.-% aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in Form von Saatgut-Folien verwendet werden. Dazu wird entweder der Folie oder dem Saatgut das erfindungsgemäße Mittel inkorporiert.

Zur Bekämpfung vom Pilzbefall der Pflanzen sind die meistgebrauchten Anwendungsformen die Beizung, die Bestäubung und die Bemühung. Der fungizide Wirkstoff wird vorzugsweise in der Umgebung des Befalls bzw. dessen Verbreitung bzw. Lebensraum einwirken gelassen.

Zur befallsfreien Aufbewahrung des Saatgutes und zur Verhinderung der Ansteckung von Bodenpilzen dient die Beizung. Die Saatsamen und die Keimlinge sind in erster Reihe durch schimmelige konidische Pilze gefährdet. Als Beispiel können erwähnt werden: Fusarium graminearum und Fusarium moniliforme sowie Nigrospora oryzae in Maiskulturen, weiterhin Genus Rhizoctonia, Penicillium und Helminthosporium.

Die Bestäubung und Besprühung wird zur Bekämpfung von solchen Pilzen verwendet, welche die Blätter und die Früchte anstecken. Als Beispiel können erwähnt werden: Monilia fructigena und Spilocaea pomi bei Äpfeln und Botrytis cinerea bei Trauben.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin zum Beispiel zur Bekämpfung der folgenden Pilze verwendet werden:

Moniliaceae:

Monilia, wie z.B. M. fructigena
Aspergillus, wie z.B. A. niger
Penicillium, wie z.B. P. crustaceum
Botrytis, wie z.B. B. cinerea
Verticillium, wie z.B. V. albo-atrum

Trichothecium, wie z.B. T. roseum
Cercospora, wie z.B. C. herpotrichoides

Dermatiaceae:

Thielaviopsis, wie z.B. T. basicola
Nigrospora, wie z.B. N. oryzae
Spilocaea, wie z.B. S. pomi [Fusicladium dendriticum]
Cladosporium, wie z.B. C. fulvum
Helminthosporium, wie z.B. H. turcicum
Cercospora, wie z.B. C. beticola
Alternaria, wie z.B. A. solani

Stemphylium, wie z.B. S. radicum

Tuberulariaceae:

Fusarium, wie z.B. F. graminearum und F. oxysporum

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher dargestellt, ohne sich auf diese einzuschränken.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

3-[5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy]- benzaldehyd

Eine Suspension aus 7,8 g (0,03 Mol) 2,4-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid, 4,4 g (0,036 Mol) 3-Hydroxybenzaldehyd und 4,97 g (0,036 Mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 50 ml wasserfreiem Aceton röhrt man 16 Stunden bei Zimmertemperatur. Danach wird abgesaugt und das Filtrat unter Wasserstrahlvakuum vom Aceton befreit. Der ölige Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert. So erhält man 8,0 g (77% d.Th.) von beigenfarbigen Kristallen, Fp.: 80–83 °C, Molekulargewicht für $C_{14}H_7O_4NClF_3$; 345.

M/e (r.i.) = 345 (800) = $F_3C(Cl)(NO_2)C_6H_2OC_6H_4CHO$
 300 (300) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_4CHO$
 328 (150) = $F_3C(Cl)(NO_2)C_6H_2OC_6H_4C$
 224 (1000) = $F_3C(Cl)(NO_2)C_6H_2$
 121 (620) = OC_6H_4CHO

1H -NMR: 9,92 ppm (Formyl-H)

IR: 1680 (Formyl-CO), 2830 und 2730 (Formyl-CH)
 cm^{-1}

Beispiel 2

3-[4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy]-benzaldehyd

Man geht analog Beispiel 1 vor, jedoch mit dem Unterschied, dass anstelle von 2,4-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid 3,5-Dinitro-4-chlor-benzotrifluorid verwendet wird. So erhält man 9,5 g (89% d.Th.) gelber Kristalle, F.: 130–131 °C, Molekulargewicht für $C_{14}H_7O_6N_2F_3$; 356.

M/e (i.r.) = 356 (870) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H_4CHO$
 337 (100) = $F_2C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H_4CHO$
 235 (180) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2$
 121 (1000) = OC_6H_4CHO

1H -NMR: 8,42 (Phenoxy-H), 9,85 (Formyl-H) ppm

IR: 1685 (Formyl-CO), 2830 und 2940 (Formyl-CH)
 cm^{-1}

Beispiel 3

3-[2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy]-benzaldehyd

Man geht analog Beispiel 1 vor, jedoch mit dem Unterschied, dass anstelle von 2,4-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid 2-Chlor-3,5-dinitro-benzotrifluorid verwendet wird. So erhält man 8,1 g (76% d.Th.) hellgelber Kristalle, Fp.: 104 °C, Molekulargewicht für $C_{14}H_7O_6N_2F_3$; 356.

M/e (r.i.) = 356 (880) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H_4CHO$
 235 (570) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2$
 121 (1000) = OC_6H_4CHO

1H -NMR: 9,85 (Formyl-H) ppm

IR: 1695 (Formyl-CO), 2750 und 2855 (Formyl-CH)
 cm^{-1}

Beispiel 4

2,4-Bis-[3-formyl-phenoxy]- 1-trifluormethyl-3,5-dinitrobenzol

3,66 g (0,03 Mol) 3-Hydroxybenzaldehyd, 5,06 g (0,0175 Mol) 2,4-Dichlor-3,5-dinitro-benzotrifluorid und 4,55 g (0,033 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 50 ml wasserfreiem Aceton 6 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann 1 Tag stehen gelassen. Schliesslich saugt man ab, wäscht mit Aceton, engt das Filtrat unter Wasserstrahlvakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus 60 ml Isopropanol um. So erhält man 5,3 g (85% d.Th.) hellgelber

Kristalle, Fp.: 137–138 °C, Molekulargewicht für $C_{21}H_{11}O_8N_2F_3$; 476.

M/e (r.i.) = 476 (560) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_4(CHO)_2$
 459 (1000) = $F_3C(NO_2)_2C_6H(OC_6H_4CHO)$
 OC_6H_4C
 367 (220) = $F_3CC_6H(OC_6H_4CHO)OC_6H_4O$
 121 (320) = OC_6H_4CHO
 93 (560) = OC_6H_4

^{10}H -NMR: 9,87 (Formyl-H), 8,55 (Benzol-H) ppm
 IR: 1700 (Formyl-CO), 2740, 2820 und 2860 (Formyl-CH) cm^{-1}

Beispiel 5

$^{15}5$ -[4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy]- 2-nitrobenzaldehyd

Man löst 6,05 g (0,017 Mol) 3-[4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy]- benzaldehyd (Beispiel 2) in einem Gemisch aus 12,5 ml Dichlormethan und 7,6 g Essigsäureanhydrid, kühlt auf 10 °C ab und tropft eine Nitriersäure aus 1,8 ml (0,027 Mol) 65%-iger Salpetersäure und 1,8 ml 98%-iger Schwefelsäure zu. Nach der Zugabe lässt man den Ansatz sich auf Zimmertemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden bei dieser Temperatur. Das Dichlormethan wird unter Wasserstrahlvakuum entfernt, der Rückstand auf 200 ml Eiswas-
 25 ser gegossen, abgesaugt und getrocknet. Das Produkt wird aus Isopropanol umkristallisiert. So erhält man 4,1 g (60% d.Th.) gelber Kristalle Fp.: 129–130 °C, Molekulargewicht für $C_{14}H_6O_8N_3F_3$; 401.

$^{30}M/e$ (r.i.) = 401 (180) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H(NO_2)CHO$
 382 (130) = $F_2C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H_4(NO_2)CHO$
 235 (400) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2$
 166 (1000) = $OC_6H_3(NO_2)CHO$

^{35}H -NMR: 10,255 (Formyl-H) ppm
 IR: 1700 (Formyl-CO), 1520–1550 (Nitro), 1320 (Nitro und C–O–C) cm^{-1}

Beispiel 6

$^{4c}5$ -[2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy]- 2-nitrobenzaldehyd

8,4 g (0,024 Mol) 3-[2-Trifluormethyl-4,6-dinitrophenoxy]- benzaldehyd (Beispiel 4) wird analog Beispiel 5 nitriert. So erhält man 6,0 g (64% d.Th.) gelber Kristalle, Fp.: 112–122 °C, Molekulargewicht für $C_{14}H_6O_8N_3F_3$; 401.

$^{4e}M/e$ (r.i.) = 401 (140) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2OC_6H_3(NO)CHO$
 251 (220) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2O$
 235 (1000) = $F_3C(NO_2)_2C_6H_2$
 166 (500) = $OC_6H_3(NO_2)CHO$

^{4f}H -NMR: 10,25 (Formyl-H), 9,05 (Phenoxy-H), 8,82
 $^5(J=3Hz, Phenoxy-H)$ ppm
 IR: 1700 (Formyl-CO) cm^{-1}

Formulierungsbeispiele

Suspensionskonzentrate (SC):

55 Verbindung 4	50,0 Gew.-%
Ethylenglycol	8,0 Gew.-%
Nonylphenylpolyglycolether (OE 10)	5,0 Gew.-%
Polysaccharid	0,1 Gew.-%
Silikonöl	1,5 Gew.-%
66 Wasser	35,4 Gew.-%

Netzbarer Staub (WP):

Verbindung 1	90,0 Gew.-%
hochdispergierte Kieselsäure	5,0 Gew.-%
65 Dispergiermittel	5,0 Gew.-%

Granulate:

Verbindung 6	5,0 Gew.-%
--------------	------------

Kalksteinmehl	69,0	Gew.-%
Ethyenglycol	3,0	Gew.-%
Natriumligninsulfonat	3,0	Gew.-%
hochdispergierte Kieselsäure	5,0	Gew.-%
Wasser	15,0	Gew.-%
«Dry flowable» Granulate (WG):		
Verbindung 2	80,0	Gew.-%
Natriumlaurylsulfat	2,0	Gew.-%
Natriumligninsulfonat	7,0	Gew.-%
Kaolin	8,0	Gew.-%
Wasser	3,0	Gew.-%

Emulgierbare Konzentrate (EC)

a) Verbindung 3	40,0	Gew.-%
Xylol	12,0	Gew.-%
Cyclohexanon	20,0	Gew.-%
Isoforon	20,0	Gew.-%
Polyoxyethylensorbitmonoleat	5,0	Gew.-%
Nonilphenylpolyglycoether (OE 10)	3,0	Gew.-%
b) Verbindung 1	20,0	Gew.-%
Xylol	60,0	Gew.-%
Isophoron	8,0	Gew.-%
Polyoxyethylensorbitrioleat	5,0	Gew.-%
Tributylphenylpolyglycoether (OE 10)	7,0	Gew.-%

Saatgut-Folie:

a) Herstellung der Folie

80 g Rhodoviol 4/125 P Polyvinylalkohol (Viskosität in 4%-iger Wasserlösung bei 20 °C $4 \cdot 10^{-3}$ Pa · s, 89 mol-% ig hydrolysiert) wird unter Rühren bei 60 °C in 615 g Wasser gelöst. Nach der Lösung werden 20 g Rhodoviol 30/20 Polyvinylalkohol (Viskosität in 4%-iger Wasserlösung bei 20 °C $30 \cdot 10^{-3}$ Pa · s, 98 mol-% ig hydrolysiert) und 20 g Glycerin zugefügt und bis zum Erhalt einer homogenen Lösung gerührt. Es wird 24 Stunden stehen gelassen, um die Blasen zu entfernen. Die Lösung wird auf eine Glasplatte mit einer Dicke von 0,50 mm aufgetragen und bei Zimmertemperatur

getrocknet. Die erhaltene Folie trennt sich von der Glasplatte ab und besitzt eine Dicke von 0,05–0,06 mm.

b) Herstellung der wirkstoffenthaltenden Folie

Zu der unter Punkt a) hergestellten Lösung gibt man eine Suspension von 0,120 g Verbindung 6 in 5 ml Wasser. Nach der Entfernung von Blasen wird die Folie wie unter Punkt a) gegossen. So erhält man eine Folie mit 1000 ppm Wirkstoffkonzentration.

Falls anstatt Verbindung 6 eine Suspension von 0,0120 g der Verbindung 3 in 5 ml Wasser verwendet wird, erhält man eine Folie mit 100 ppm Wirkstoffkonzentration.

Anwendungsbeispiele

Als Vergleichsverbindung wurde in den folgenden Anwendungsbeispielen das bekannte 5-[2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy]-2-nitro-benzaldehyd (A) verwendet.

Beispiel A

Fungizide Wirksamkeit

Es wird ein Agar-Nährboden in einer 100 ml Ø Petrischale aus Kartoffelagar mit 2% Dextrose hergestellt.

Ein emulgierbares Konzentrat mit 20% Wirkstoff wird auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Aus Sporen der Testpilze werden Suspensionen mit solcher Konzentration vorbereitet, wobei 25–30 Sporen pro Tropfen in einem Feld des Objektträgers des Mikroskops bei einer 100–160-fachen Vergrößerung zu sehen sind. 1 ml Sporensuspension wird zu 1 ml Wirkstofflösung pipettiert, 30 Minuten stehen gelassen und schliesslich auf den Agarboden aufgetragen. Die Pilze werden bis zu einer kräftigen Entwicklung inokuliert, dann im Verhältnis zum Kontroll-Test aufgrund der untenstehenden Wertskala bewertet:

1 = keine Entwicklung (0% der Kontrolle)

2 = geringe Entwicklung (10% der Kontrolle)

3 = mittlere Entwicklung (50% der Kontrolle)

4 = starke Entwicklung (100% der Kontrolle)

Die erhaltenen Bewertungszahlen, deren Mittelwert und Prozentwert sowie die fungizide Wirksamkeit sind in der Tabelle A angegeben.

40

Tabelle A

Wirk-stoff	Wirk-stoffkon-zentra-tion (ppm)	Fungizide Wirksamkeit gegen Aspergillus niger (A) und Botrytis cinerea (B)												Wirksamkeit in % (A)	Wirksamkeit in % (B)	
		Entwicklun-g (A)				Entwicklun-g (B)				Entwicklun-g in % (A)						
		1	2	3	4	Durch-schnitt	1	2	3	4	Durch-schnitt	1	2	3	4	
1	10000	2	2	3	3	2,5	3	3	2	2	2,5	30	30	70	70	70
	2000	3	3	3	3	3	3	2	4	3	3	50	50	50	50	50
	400	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	50	50	50	50	50
	80	3	4	4	3	3,5	4	3	4	3	3,5	75	75	25	25	25
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	100	0	0	0
2	10000	2	3	3	2	2,5	3	3	3	2	2,75	30	40	70	60	60
	2000	3	3	3	2	2,75	3	3	3	3	3	40	50	60	50	50
	400	3	3	3	3	3	3	4	3	4	3,5	50	75	50	25	25
	80	4	3	4	3	3,5	4	4	4	3	3,75	75	82–83	25	17–18	17–18
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	100	0	0	0
3	10000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100	100
	2000	1	2	1	2	1,5	1	1	2	1	1,25	5	2–3	95	87–98	87–98
	400	2	3	1	2	2	2	3	2	2	2,25	10	20	90	80	80
	80	3	2	3	2	2,5	2	3	3	3	2,75	30	40	70	60	60
	16	4	4	3	3	3,5	4	3	4	3	3,5	75	75	25	25	25
4	10000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100	100
	2000	1	1	2	2	1,5	2	2	2	2	2	5	10	95	90	90
	400	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	10	90	90	90
	80	3	3	2	3	2,75	3	3	3	3	3	40	50	60	50	50
	16	3	4	3	4	3,5	4	4	4	4	4	75	100	25	0	0

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirk-stoff	Wirk-stoffkon-zentra-tion (ppm)	Fungizide Wirksamkeit gegen Aspergillus niger (A) und Botrytis cinerea (B)												Wirksamkeit in % (A) (B)	
		Entwicklung (A)				(B)				Entwicklungs in %					
		1	2	3	4	Durch-schnitt	1	2	3	4	Durch-schnitt	(A)	(B)		
5	10000	2	2	2	2	2	2	2	1	1,75	10	7–8	90	92–93	
	2000	3	2	3	2	2,5	2	2	3	3	2,5	30	30	70	
	400	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	50	50	50	
	80	3	4	3	4	3,5	3	4	4	4	3,75	75	82–83	25	
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	100	0	
6	10000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	
	2000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	
	400	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1,75	10	7–8	90	
	80	3	2	2	3	2,5	2	2	2	2	2	30	10	70	
	16	3	3	4	4	3,5	3	3	4	4	3,5	75	62–63	25	
A	10000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	
	2000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	
	400	2	3	2	3	2,5	2	2	2	2	2	30	10	70	
	80	3	3	3	2	2,75	2	3	3	2	2,5	40	30	60	
	16	3	3	4	4	3,75	3	3	4	4	3,5	82–83	75	17–18	
Kon-trolle	--	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	100	0	

Beispiel B**Herbizide Wirksamkeit:**

Dieses Beispiel soll zeigen, dass die erfundungsgemässen Verbindungen keine herbizide Wirksamkeit, sondern nur, wie im Beispiel A, eine fungizide Wirksamkeit besitzen.

Töpfe mit einer Oberfläche von 1,64 cm² werden mit Sandboden gefüllt und es werden je 30 Samen von Sinapis arvensis und Setaria glauca in einer Tiefe von 0,5 cm gesät. Die preemergente Behandlung wurde direkt nach der Aussaat, die postemergente Behandlung 10 Tage nach der Keimung mit einem 10% Wirkstoff enthaltenden emulgierbaren Konzentrat durchgeführt. Die erhaltenen ED₅₀ Werte (median efficient dose) sind in der Tabelle B angegeben.

40

Tabelle B

Wirk-stoff	Dosis (kg·ha ⁻¹)	Sinapis arvensis				Setaria glauca				ED ₅₀
		preemer-gent (%)	ED ₅₀	postemer-gent (%)	ED ₅₀	preemer-gent (%)	ED ₅₀	postemer-gent (%)	ED ₅₀	
(A)	0,1	0		18		0		0		0,2
	0,33	20		45		10		10		
	1	73	0,6	80	0,35	90	0,5	72		
	3	98		96		100		100		
	9	100		100		100		100		
1	0,1	0		0		0		0		∞
	0,73	0		0		0		0		
	1	0	∞	0	∞	0	>9	0		
	3	0		0		10		0		
	9	0		0		20		0		
2	0,1	0		0		0		0		9
	0,33	0		0		0		0		
	1	0	∞	0	>9	0	9	30		
	3	0		10		10		40		
	9	0		30		30		50		
3	0,1	0		0		0		0		∞
	0,33	0		0		0		0		
	1	0	∞	0	9	0	∞	0		
	3	0		10		0		0		
	9	0		30		0		0		
0,1	0		0		0		0			0
	0,33	0		0		0		0		

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirk-stoff	Dosis (kg·ha ⁻¹)	preemer- gent (%)	Sinapis arvensis			Setaria glauca		
			ED ₅₀	postemer- gent (%)	ED ₅₀	preemer- gent (%)	ED ₅₀	postemer- gent (%)
4	1	0	∞	0	∞	0	∞	0
	3	0		0		0		0
	9	0		0		0		0
	0,1	0		0		0		0
	0,33	0		0		0		0
5	1	0	∞	0	∞	0	0	0
	3	0		0		20	>9	0
	9	0		0		30		30
	0,1	0		0		0		0
	0,33	0		0		0		0
6	1	0	∞	0	>9	0	0	>9
	3	0		10		0	20	
	9	0		30		0	30	