



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 259 125 A5

4(51) A 01 N 43/76
A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 296 916 7	(22)	01.12.86	(44)	17.08.88
(31)	4670/85	(32)	06.12.85	(33)	HU

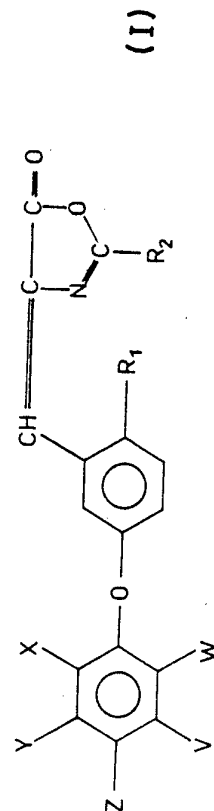
(71) siehe (73)
 (72) Bakos, József, Dr. Dipl.-Ing.-Chem.; Neil, Bálint, Dr. Dipl.-Ing.-Chem.; Törös, Szilárd, Dr. Dipl.-Ing.-Chem.; Eifert, Gyula, Dipl.-Ing.-Chem.; Bihari, Ferenc, Dr.; Nagy, Mihály; Sárosi, Lajos, Dipl.-Ing.-Chem.; Durkó, Anna, Dipl.-Ing.-Chem.; Kúronya, István, Dipl.-Ing.-Chem.; Bohus, Péter, Dr. Dipl.-Ing.-Chem., HU
 (73) Budapesti Vegyiművek, 1097 Budapest, Kén u. 5, HU
 (74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Pestizide Mittel

(55) Pestizide Mittel, Hilfs- und Trägerstoffe, neue Azlactone, Wirkstoff

(57) Die Erfindung betrifft pestizide Mittel auf der Basis neuer Azlactone, die neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff zumindest eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten, worin X für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe, Y für Wasserstoff oder Chlor, Z für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe, V für Wasserstoff, Chlor oder eine Nitrogruppe, W für Wasserstoff oder Chlor, eine Nitro- oder Trifluormethylgruppe, R₁ für Wasserstoff oder eine Nitrogruppe und R₂ für eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen, für eine Phenylgruppe oder eine durch Chlor und gegebenenfalls durch eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe stehen, mit der Einschränkung, daß von den Substituenten der Phenoxygruppe

- nur einer für Trifluormethyl stehen kann,
- unter denjenigen, die eine andere Bedeutung als Wasserstoff und Trifluormethyl haben, höchstens zwei miteinander identisch sind,
- höchstens vier Substituenten Wasserstoff bedeuten. Formel (I)



Patentansprüche:

1. Pestizides Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff zumindest eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin
X für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
Y für Wasserstoff oder Chlor,
Z für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
V für Wasserstoff, Chlor oder eine Nitrogruppe,
W für Wasserstoff oder Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
R₁ für Wasserstoff oder eine Nitrogruppe und
R₂ für eine Alkylgruppe mit 1–4 Kohlenstoffatomen, für eine Phenylgruppe oder eine durch Chlor und gegebenenfalls durch eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe stehen,
mit der Einschränkung, daß von den Substituenten der Phenoxygruppe
 - a) nur einer für Trifluormethyl stehen kann,
 - b) unter denjenigen, die eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder Trifluormethyl haben, höchstens zwei miteinander identisch sind,
 - c) höchstens vier Substituenten Wasserstoff bedeuten,enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, in der die Bedeutung von X, Y, Z, V, W und R₂ die gleiche wie in Anspruch 1 ist und R₁ für –NO₂ steht.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält, in der die Bedeutung von X, Y, Z, V und W die gleiche wie in Anspruch 1 ist, R₁ für –NO₂ und R₂ für eine Alkylgruppe mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft pestizide Mittel auf der Basis von ungesättigten Azlactonen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Ungesättigte Azlactone sind bereits seit langem bekannt.

Das erste ungesättigte Azlacton wurde 1883 von Plöchl durch Kondensation von Benzaldehyd und Hippursäure in Essigsäureanhydrid hergestellt (Plöchl: Ber., 16, 2815 [1893]). Die genaue Struktur der Verbindung wurde von Erlenmeyer (Ann. 275, 1 [1893]; Ber., 33, 2036 [1900]) bestimmt, der die Reaktion auch auf andere Aldehyde ausdehnte (Ann. 307, 138 [1899]; 316, 145 [1901]; 337, 271, 283, 294 [1904]; Ber., 30, 2981 [1897]; Ber., 384 [1902]).

Ein ausführlicher Überblick über die Herstellung und die Reaktionen der Azlactone aus der Feder von H. E. Carter ist in Organic Reactions (Band 3, S. 198; John Wiley, London [1949]) zu finden.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen verbesserte pestizide Mittel auf der Basis von neuen Azlactonen bereitgestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß enthalten die neuen pestiziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin

- X für Wasserstoff, Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
Y für Wasserstoff oder Chlor,
Z für Wasserstoff, Chlor eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
V für Wasserstoff, Chlor oder eine Nitrogruppe,
W für Wasserstoff oder Chlor, eine Nitro- oder eine Trifluormethylgruppe,
R₁ für Wasserstoff oder eine Nitrogruppe und
R₂ für eine Alkylgruppe mit 1–4 Kohlenstoffatomen, für eine Phenylgruppe oder für eine durch Chlor und gegebenenfalls durch eine Nitrogruppe substituierte Phenylgruppe steht,
mit der Einschränkung, daß von den Substituenten der Phenoxygruppe
 - a) nur einer für Trifluormethyl stehen kann,
 - b) unter denjenigen, die eine andere Bedeutung als Wasserstoff und Trifluormethyl haben, höchstens zwei miteinander identisch sind,

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist Gegenstand einer prioritäts gleichen Anmeldung, die aus der vorliegenden Anmeldung ausgeschieden wurde. In den Beispielen wird jedoch auf verschiedene Möglichkeiten der Herstellung eingegangen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in an sich bekannter Weise zu pestiziden Mitteln weiterverarbeitet. Zu diesem Zweck werden der oder die Wirkstoffe Verbindung(en) der allgemeinen Formel (I) mit festen oder flüssigen inerten Trägerstoffen, Lösungsmitteln und sonstigen Hilfsstoffen vermischt. Als Hilfsstoffe kommen zum Beispiel oberflächenaktive Stoffe in Frage wie Netzmittel, Suspendier- und Dispergierhilfen, Emulgatoren, das Klumpigwerden und Zusammenbacken verhindernde Stoffe (anti-caking), Haftvermittler, das Abtropfen verhindernde Stoffe (spreader), Penetrationsmittel, Substanzen zum Aufrechterhalten oder Steigern der biologischen Wirkung, Antischaummittel usw. Als geeignete feste Träger- und Streckmittel kommen inaktive Mineralstoffe, zum Beispiel unterschiedliche Kaoline, Porzellanerden, Attapulgit, Montmorillonit, Glimmerschiefer, Pyrophyllit, Bentonit, Diatomeenerde, ferner hochdisperses synthetische Kieselsäuren, Calciumcarbonat, kalziniertes Magnesiumoxyd, Dolomit, Gips, Tricalciumphosphat, Fullererden usw. in Frage. Als feste Träger- und Streckmittel kommen auch Holzmehl, zerkleinerte Tabakstengel usw. in Frage.

Als flüssige Träger-, Streck- und Lösungsmittel werden organische Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser in Frage, zum Beispiel Methanol, Äthanol, n- und i-Propanol, Diacetonalkohol, Benzylalkohol, Glycole, zum Beispiel Äthylen-, Diäthylen- und Triäthylenglycol, Propylenglycol und deren Ester wie zum Beispiel Methylcellosolv, ferner Butyldiglycol, Ketone wie Dimethylketon, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Ester wie Äthylacetat, n- und i-Propylacetat, n- und i-Butylacetat, Amylacetat, Isopropylmiristat, Dioctylphthalat, Dihexylphthalat; aromatische, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Kerosen, Gasolin, Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin, Dekalin; Alkylbenzole im Gemisch; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichloräthan, Dichlormethan, Perchloräthylen, Dichlorpropan, Chlorbenzol usw.; Lactone wie gamma-Butyrolacton, Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Cyclohexylpyrrolidon, Säureamide wie Dimethylformamid, pflanzliche und tierische Öle wie Sonnenblumenöl, Leinöl, Rübenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rizinusöl und Spermöl.

Die Netzmittel, Dispergierhilfen, Emulgatoren, Haftmittel, Antiaggregationsmittel können ionisch oder nichtionisch sein. Von den ionischen kommen in Frage: Salze unterschiedlicher gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren, die Sulfonate aliphatischer, aromatischer und aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe, die Sulfonate von Alkyl-, Aryl- und Aralkylestern, die Sulfonate von Kondensationsprodukten des Phenols, des Kresols und des Naphthalins, sulfatierte pflanzliche und tierische Öle, Alkyl-, Aryl- und Aralkylphosphatester beziehungsweise die mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder mit organischen Basen wie Aminen, Alkanolaminen gebildeten Salze der aufgeführten Verbindungen, zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Natrium-2-äthylhexylsulfat, Dodecylbenzolsulfonsäure-Na, die Äthanolamin-, Diäthanolamin-, Triäthanolamin- und Isopropylaminsalze der gleichen Verbindung, Natrium-mono- und diisopropyl-naphthalinsulfonat, das Natriumsalz der Naphthalinsulfonsäure, Natriumdiisooctylsulfosuccinat, Natriumxyloisulfonat, Natrium- und Kaliumsalz der Petroleumsulfonsäure, Schmierseifen, Kalium-, Natrium-, Calcium-, Aluminium-, Magnesiumstearat. Die Phosphatester können phosphatierte Alkylphenole oder die mit Polyglycol gebildeten Ester von Fettalkoholen sein, ferner deren mit den oben erwähnten Kationen oder organischen Basen ganz oder teilweise neutralisierten Formen. Ähnliche anionisch-oberflächenaktive Stoffe sind noch das Dinatrium-N-octadecylsulfosuccinat, das Natrium-N-oleyl-N-methyl-taurid und die unterschiedlichen Ligninsulfonate.

Von den nichtionischen Netz-, Dispergier- und Emulgiermitteln seien beispielhaft die folgenden aufgeführt: die mit 10–20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkoholen gebildeten Äther des Äthylenoxyds, zum Beispiel Stearyl-(polyoxyäthylen), Oleilpoly(oxyäthylen), die mit Alkylphenolen gebildeten Äther, zum Beispiel t-Butyl-, Octyl- und Nonylphenol-polyglycoläther, die mit unterschiedlichen organischen Säuren gebildeten Ester, zum Beispiel die Polyäthylenglycolester der Stearinsäure und der Miristinsäure oder das Polyäthylenglycololeat, die Blockpolymerisate von Äthylenoxyd und Propylenoxyd, die mit Hexitanhydriden gebildeten partiellen Ester der Fett- und Ölsäuren, zum Beispiel die Ölsäure- oder Stearinsäureester des Sorbits oder die mit Äthylenoxyd gebildeten Kondensationsprodukte der aufgeführten Verbindungen; tertiäre Glycole wie 3,6-Dimethyl-4-octan-3,6-diol oder 4,7-Dimethyl-5-decin-4,7-diol, die Polyäthylenglycol-thioäther, wie der mit Polyäthylenglycol gebildete Äther des Dodecylmercaptans. Als Haftungsvermittler sind Erdalkaliseifen, Sulfobernsteinsäureestersalze, natürliche oder synthetische wasserlösliche Makromoleküle wie Kasein, Stärke, Pflanzengummi, Gummi arabicum, Celluloseäther, Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol usw. Geeignete Antischaummittel sind die Blockpolymerisate von Polyoxyäthylen, Polyoxypropylen mit geringer Kohlenstoffanzahl (bei Octyl-, Nonyl-, Phenylpolyoxyäthylenen ist die Anzahl der Äthylenoxyd-Einheiten größer als 5), langkettige Alkohole wie Octylalkohol, Silikonöle.

Durch Verwendung geeigneter Zusatzstoffe kann erreicht werden, daß die erfindungsgemäßen Mittel kolloidchemisch verträglich mit unterschiedlichen Kunstdüngersystemen sind. Notwendigenfalls können in den Formulierungen auch bekannte Pestizide und/oder Nährstoffe als Bestandteil vorliegen.

Benetzbare Spritzpulver werden zum Beispiel hergestellt, indem man die Wirkstoffe, Hilfsstoffe und oberflächenaktiven Stoffe mit den Trägerstoffen vermischt, vermahlt und schließlich homogenisiert. Im Falle flüssiger oberflächenaktiver Mittel kann man auch so verfahren, daß man die vorher gemahlten festen Komponenten in dem organischen Lösungsmittel suspendiert, das das oberflächenaktive Mittel bereits enthält. Die Suspension kann dann zum Beispiel durch Versprühen getrocknet werden. Auf diese Weise gelangt der oberflächenaktive Stoff auf die Oberfläche des festen Wirkstoffes und der festen Füllstoffe.

Zur Herstellung wäßriger Emulsionen geeignete, spontan emulgierende flüssige Präparate, sog. emulsionsbildende Konzentrate (EC) können bereit werden, indem man den oder die Wirkstoffe zusammen mit einem der oben aufgeführten Emulgatoren in einem nicht wassermischbaren Lösungsmittel löst. Das auf diese Weise erhaltene emulsionsbildende Konzentrat bildet mit Wasser spontan oder durch geringe mechanische Einwirkung eine Spritzbrühe, die sich auch nach längerem Stehen nicht verändert.

Mit Wasser mischbare Lösungskonzentrate (SL) werden hergestellt, indem die Wirkstoffe und die entsprechenden wasserlöslichen Hilfsstoffe in Wasser und/oder einem wassermischbaren Lösungsmittel gelöst werden. Die Spritzbrühe der gewünschten Konzentration wird durch Verdünnen mit Wasser hergestellt.

Das die wäßrige Lösung enthaltende Konzentrat kann bei entsprechender Wahl des Emulgators auch in nicht wassermischbaren Flüssigkeiten dispergiert werden, wobei eine sog. Invertemulsion erhalten wird. Durch geeignete Wahl des Lösungsmittels und des oberflächenaktiven Stoffes können demnach Präparate hergestellt werden, die beim Vermischen mit Wasser oder einer nicht wassermischbaren Flüssigkeit gleichermaßen molekular-disperse Systeme bilden, die über längere Zeit hinweg unverändert bleiben.

Zur Herstellung von Suspensionskonzentraten (SC) werden — notwendigenfalls unter Erwärmen — die Netz- und Dispergiermittel in einem Gemisch aus zweckmäßig ionenfreiem Wasser und einem Frostschutzmittel (vorzugsweise Äthylenglycol oder Glycerin) gelöst, und der Lösung werden unter ständigem Rühren die festen, (pulverförmigen oder kristallinen) Wirkstoffe und notwendigenfalls eine anti-caking Komponente (zum Beispiel Aerosil 200) zugemischt. Das aus festen Teilchen und Flüssigkeit bestehende System wird dann in einer Naßmahlvorrichtung (zum Beispiel einer geschlossenen Dynomühle) auf die gewünschte Teilchengröße gemahlen, was im Interesse der Lagerstabilität einen Teilchendurchmesser von max. 5 Mikron bedeutet. Nach dem Mahlen können erforderlichenfalls Antischaummittel beziehungsweise thickening Komponenten (zum Beispiel Kelzan S) zugemischt werden. Die Reihenfolge des Zusatzes der Komponenten kann auch umgekehrt werden, und notwendigenfalls können auch weitere Komponenten dosiert werden (z. B. Farbstoffe). Neben dem festen Wirkstoff können auch flüssige, mit Wasser nicht mischbare oder mit Wasser mischbare Wirkstoffe als Kombinationspartner eingesetzt werden. Feste Wirkstoffe mit niedrigem Schmelzpunkt können auch in Form ihrer Schmelze — mit oder ohne Emulgator — eingearbeitet werden. Die ULV-Präparate werden ähnlich wie die EC-Mittel (gegebenenfalls wie die SC-Mittel) hergestellt.

Ein unmittelbar zur Anwendung geeignetes Granulat kann durch Extrudieren, durch Beschichten eines von vornherein körnigen Trägerstoffes (zum Beispiel gemahlener Kalkstein) oder durch Absorbieren des flüssigen Wirkstoffes an einem saugfähigen Trägerstoff hergestellt werden.

Die zum Sprühen verwendbaren Granulate (WG) können aus WP und/oder SC mittels irgendeiner Agglomerationstechnik hergestellt werden, zum Beispiel unter Verwendung von Bindemitteln und Dragierkesseln.

Aus den Mitteln werden die fertigen Anwendungsformen, zum Beispiel die Spritzbrühe, in an sich bekannter Weise durch Verdünnen mit Wasser oder anderen Streckmitteln hergestellt. Durch Verstrecken mit inerten festen Streckmitteln entstehen Stäubemittel, deren Wirkstoffgehalt im allgemeinen unter 5% liegt und in der Regel 1–0,01% beträgt. Man kann auch die verschiedenen formulierten Formen ein und desselben Wirkstoffes zu Spritzbrühe verdünnen und die Spritzbrühen dann zusammengiessen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf die Beispiele beschränkt. Die Herstellung der noch nicht bekannten Phenoxybenzaldehyde, die als Intermediäre Verwendung finden, wird bei den entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ebenfalls beschrieben. Zwecks besserer Übersicht sind die Substituenten und physikalischen Konstanten der hergestellten Verbindungen in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Beispiel Nr.	X	Y	Z	V	W	R ¹	R ²	Schmp. (°C)
1	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃	89–92
2	NO ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	CH ₃	141–148
3	Cl	H	CF ₃	H	Cl	H	CH ₃	115–125
4	CF ₃	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	146–148
5	Cl	H	CF ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	146–150
6	NO ₂	H	CF ₃	Cl	H	H	C ₆ H ₅	162–164
7	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂	H	C ₆ H ₅	228–231
8	Cl	H	CF ₃	H	Cl	H	C ₆ H ₅	182
9	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂	H	C ₆ H ₅	148–152
10	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	CH ₃	145–146
11	Cl	H	CF ₃	H	Cl	NO ₂	CH ₃	121–130
12	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	C ₂ H ₅	145–146
13	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	C ₆ H ₅	172–176
14	NO ₂	H	CF ₃	H	H	NO ₂	C ₆ H ₅	193–195
15	NO ₂	H	CF ₃	H	NO ₂	NO ₂	C ₆ H ₅	196–201
16	Cl	H	CF ₃	H	Cl	NO ₂	C ₆ H ₅	167–169
17	CF ₃	H	NO ₂	H	NO ₂	NO ₂	C ₆ H ₅	166–167
18	Cl	H	CF ₃	H	H	NO ₂	3-Cl-C ₆ H ₅	172–173

Beispiel 1

4-[3-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzyliden]-2-methyl-oxazolin-5-on

5,5 g (0,018 Mol) 3-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd, 3,21 g (0,02 Mol) N-Acetylglycin, 1,05 g (0,013 Mol) wasserfreies Natriumacetat und 4,67 g (0,048 Mol) Essigsäureanhydrid werden in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, der dann mit einem Wattebausch verschlossen wird. Das Gemisch wird auf einem 100°C warmen Ölbad 3 Stunden lang gerührt. Dabei scheiden sich nach und nach gelbe Kristalle aus dem Gemisch aus, das gegen Ende der Reaktionszeit zu einer dichten Suspension geworden ist. Die Suspension wird über Nacht stehengelassen, dann mit 80 ml Wasser und 100 g Eis gründlich verrührt und schließlich filtriert. Das Produkt wird mit 150 ml Wasser, 40 ml Pentan und kaltem Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Man erhält 6,0 g (87,5%) der Titelverbindung in Form gelblichbrauner Kristalle, die bei 89–92°C schmelzen.

Summenformel: C₁₈H₁₁ClF₃NO₃ Molmasse: 381

Das Massenspektrum hat folgende charakteristische Fragmente:

m/e (r. i.) = 381 (300) = F₃C(Cl)C₆H₃OC₆H₄CHC(CO)N(O)CCH₃

291 (600) = F₂C(Cl)C₆H₃OC₆H₄CHCN

43 (1000) = CH₃CO

Charakteristische Banden des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums: $\delta_{\text{CH}_3} = 2,30(\text{s})$, die aromatischen Protonen geben ein komplexes Multipllett ($\delta = 6,9 - 7,87 \text{ ppm}$).

Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} = 1790, 1770 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as C-O}} = 1320 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 2

4-[3-(5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzyliden]-2-methyl-oxazolin-5-on

a) Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 3-(5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzaldehyd verwendet. Die Titelverbindung wird in 82,9%iger Ausbeute in Form von gelben Kristallen erhalten, die bei 141–148°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 426

Identifizierung durch das Massenspektrum:

m/e (r. i.) = 426(320) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{ClC}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

224(250) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{ClC}_6\text{H}_2$

43(1 000) = CH_3CO

$^1\text{H-NMR}$: Das Singulett des CH_3 -Protons ($\delta = 2,28 \text{ ppm}$) und das des aromatischen H_3 -Protons ($\delta = 8,25$) sind gut zu erkennen, die übrigen aromatischen Protonen geben ein komplexes Multipllett zwischen 7,0 und 0,87 ppm.

Im IR-Spektrum erscheinen bei 1805 és 1775 cm^{-1} zwei $\nu_{\text{C=O}}$ Banden annähernd gleicher Intensivität. Auch die $\nu_{\text{C=N}}$ Bande zeigt ein Dublett (1650 cm^{-1}). Die Spaltung der Bande für $\nu_{\text{as C-O}}$ (1300 cm^{-1}) weist auf das Vorliegen von zwei Isomeren hin.

b) 7,8 g (0,03 Mol) 2,4-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid, 4,4 g (0,036 Mol, 20% Molüberschuß) 3-Hydroxybenzaldehyd und 4,97 g (0,036 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat werden in 50 ml wasserfreiem Aceton suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur 16 Stunden lang gerührt, dann filtriert und die Substanz vom Filter mit kochendem Isopropanol gelöst. Man läßt die Lösung unter Rühren langsam abkühlen, wobei Kristalle ausfallen.

Ausbeute: 8,0 g (77%), Schmp.: 80–83°C.

Beispiel 3

4-[3-(2,6-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzyliden]-2-methyl-oxazolin-5-on

Man arbeitet auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsstoff 3-(2,6-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd verwendet. Ausbeute: 90% der Titelverbindung in Form gelber Kristalle, die bei 115–125°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{NO}_3$ Molmasse: 415

Die Verbindung gibt im Massenspektrum die für zwei Chloratome enthaltende Verbindungen typischen Fragmente.

m/e (r. i.) = 419(110) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

418(110) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

417(580) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

416(180) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

415(850) = $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{CCH}_3$

43(1 000) = CH_3CO

Charakteristische Banden des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums:

$\delta_{\text{CH}_3} = 2,25(\text{s})$, $\delta_{35} = 7,625(\text{s})$, $\delta_{2'} = 7,62(\text{d}, J_{2'6'} = 3 \text{ Hz})$, $\delta_{5'} = 7,25(\text{d}, J_{5'6'} = 9 \text{ Hz})$, $\delta_{6'} = 6,85 \text{ ppm}(\text{dd}, J_{6'5'} = 9 \text{ Hz}, J_{6'2'} = 3 \text{ Hz})$.

Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} = 1770$ und 1800 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as C-O-C}} = 1320 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s C-O-C}} = 1125 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 4

4-[3(2-Trifluormethyl-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

a) Ein Gemisch aus 8,0 g (0,0276 Mol) 3-(2-Trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd, 4,95 g (0,0276 Mol) Hippursäure und 2,26 g (0,0276 Mol) wasserfreiem Natriumacetat wird in einem Erlenmeyerkolben mit 4,22 g (0,0414 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Die Suspension wird zwei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbad gerührt. Aus dem Gemisch bildet sich eine homogene Lösung, aus der sich langsam gelbe Kristalle abscheiden. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen und filtriert am anderen Tag. Das Produkt wird in 20 ml absolutem Äthanol suspendiert, filtriert und dann mit kaltem Äthanol gewaschen. 8,9 g (79%) der Titelverbindung werden in Form gelber Kristalle erhalten, die bei 146–148°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_3$ Molmasse: 409

Das Massenspektrum der Substanz ist sehr arm an Banden. Neben dem Molekülion erscheinen nur die Benzoyl- und die Phenylgruppe mit auswertbarer Intensität.

m/e (r. i.) = 409(270) = $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$

105(1 000) = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$

77(210) = C_6H_5

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1780$, $\text{C-O-C} = 1320$ (ν_{as}), $\text{C-O-C} = 1130$ (ν_{s}), $\nu_{\text{C=N}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$.

b) 34,6 g (0,2084 Mol) 3-Hydroxy-benzaldehyd-äthylenacetal werden in 100 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit der Lösung von 11,69 g (0,2084 Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ml wasserfreiem Methanol umgesetzt. Nach kurzem Rühren wird das Methanol abgezogen und der Rückstand mit 31,5 g (0,1876 Mol) 2-Chlorbenzotrifluorid und 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxyd versetzt. Die Lösung wird 200 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Dann werden 60 ml Dimethylsulfoxyd im Wasserstrahlvakuum abgezogen, und der Rückstand wird mit $3 \times 150 \text{ ml}$ Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird mit 0,5 n NaOH und dann mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 14,0 g (22,0%) einer Flüssigkeit.

c) 14,0 g (0,045 Mol) 3-(2-Trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd-äthylen-acetal werden in 300 ml Aceton gelöst, zu der Lösung werden 75 g 10%ige Salzsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang bei der Refluxtemperatur des Acetons am Rückfluß erwärmt. Dann wird der Aceton entfernt, der Rückstand mit $2 \times 100 \text{ ml}$ Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit $1 \times 100 \text{ ml}$ Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 8,0 g (57,3%) einer braunen Flüssigkeit.

Beispiel 5

4-[3-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

Man arbeitet auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise mit dem Unterschied, daß man von 3-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd ausgeht. Man erhält die Titelverbindung in einer Ausbeute von 78,2% in Form gelber Kristalle, die bei 146–150°C schmelzen.

Summenformel: $C_{23}H_{13}ClF_3NO_3$ Molmasse: 443

Das Massenspektrum der Verbindung ist sehr bandenarm.

m/e (r. i.) = 443(120) = $F_3C(Cl)C_6H_3OC_6H_4CHC(CO)N(O)(C_6H_5)$ 105(1 000) = C_6H_5CO 77(220) = C_6H_5 Im 1H -NMR-Spektrum zeigen die aromatischen Protonen ein komplexes MultipllettIR-Spektrum: $\nu_{as} C-O-C$ (1320 cm^{-1}), $\nu_s C-O-C$ (1110 cm^{-1}), $\nu C=N$ (1650 cm^{-1}), $\nu C=O$ (1780 cm^{-1}).**Beispiel 6**

4-[3-(5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

Ein Gemisch aus 6,9g (0,02 Mol) 3-(5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzaldehyd, 3,6g (0,02 Mol) Hippursäure, 1,65g (0,02 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 10,3g (0,1 Mol) Essigsäureanhydrid wird in einem Erlenmeyerkolben auf 60°C erhitzt. Das Gemisch bildet einen Kristallbrei. Dieser wird 2 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt, mit 20ml Äthanol versetzt und in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und zuerst mit kaltem, dann mit 50°C warmem Wasser gewaschen. Man erhält 6,4g (65,3%) der Titelverbindung in Form hellgelber Kristalle, die bei 162–164°C schmelzen.

Summenformel: $C_{23}H_{12}ClF_3N_2O_5$ Molmasse: 488

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:

m/e (r. i.) = 488(170) = $F_3C(NO_2)(Cl)_6(H_2OC_6H_4CHC(CO)N(O)(C_6H_5))$ 105(1000) = C_6H_5CO 77(220) = C_6H_5 Im 1H -NMR-Spektrum ergeben die aromatischen Protonen im Bereich zwischen 7,0 und 8,0ppm ein komplexes Multipllett, nur das Singulett des H_3 -Protons ist leicht zu erkennen ($\delta = 8,25$ ppm).IR-Spektrum: $\nu C=O = 1790 cm^{-1}$, $\nu C=N = 1650 cm^{-1}$.**Beispiel 7**

4-[3-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

a) 8,9g (0,025 Mol) 3-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy)-benzaldehyd, 4,5g (0,025 Mol) Hippursäure, 2,05g (0,025 Mol) wasserfreies Natriumacetat und 16g (0,158 Mol) Essigsäureanhydrid werden auf die im Beispiel 6 beschriebene Weise umgesetzt. Man erhält 8,8g (70,6%) der Titelverbindung in Form gelber Kristalle, die bei 228–231°C schmelzen.

Summenformel $C_{23}H_{12}F_3N_3O_7$ Molmasse: 499Im 1H -NMR-Spektrum stammen die am besten identifizierbaren, intensivsten Signale von den Protonen H_3 und H_5 (8,45 ppm), die restlichen aromatischen Protonen ergeben zwischen 7,0 und 8,0ppm ein komplexes Multipllett.IR-Spektrum: $\nu CO = 1780 cm^{-1}$, $\nu C=N = 1650 cm^{-1}$, $\nu_{as} NO_2 = 1530 cm^{-1}$, $\nu_{as} C-O-C = 1310 cm^{-1}$, $\nu_s C-O-C = 1130 cm^{-1}$.

b) Man arbeitet wie im Beispiel 2b beschrieben, setzt jedoch statt 2,4-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid 3,5-Dinitro-4-chlor-benzotrifluorid ein. Ausbeute 9,5g (89%), Schmp.: 130–131°C.

Beispiel 8

4-[3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

8,5g (0,0257 Mol) 3-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd, 4,6g (0,0257 Mol) Hippursäure, 2,1g (0,0256 Mol) wasserfreies Natriumacetat und 16g (0,157 Mol) Essigsäureanhydrid werden in einem Erlenmeyerkolben eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbad gerührt. Nach dem Abkühlen entsteht eine kristalline Masse. Diese wird in Wasser suspendiert, der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 9,8g (81%) der Titelverbindung in Form glänzender hellgelber Kristalle, die bei 182°C schmelzen.

Summenformel: $C_{23}H_{12}Cl_2F_3NO_3$ (M = 477)

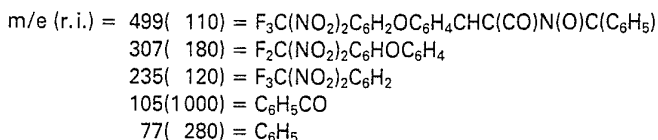
Das Massenspektrum der Verbindung zeigt die für zwei Chloratome enthaltende Verbindungen charakteristischen Fragmente.

m/r (r. i.) = 480(15) = $F_3C(Cl)C_6H_2O C_6H_4CHC(CO)N(O)C(C_6H_5)$ 479(80) = $F_3C(Cl)C_6H_2O C_6H_4CHC(CO)N(O)C(C_6H_5)$ 487(30) = $F_3C(Cl)C_6H_2O C_6H_4CHC(CO)N(O)C(C_6H_5)$ 477(100) = $F_3C(Cl)C_6H_2O C_6H_4CHC(CO)N(O)C(C_6H_5)$ 105(1000) = C_6H_5CO 77(230) = C_6H_5 IR-Spektrum: 1780 ($\nu C=O$), 1640 ($\nu C=N$), 1310 ($\nu_{as} C-O-C$) 1120 ($\nu_s C-O-C$) cm^{-1} .Im 1H -NMR-Spektrum ist in dem zwischen 6,87 und 8,0ppm erscheinenden komplexen Multipllett das Singulett $\delta = 7,63$ ppm) der Protonen H_3 und H_5 leicht zu identifizieren.**Beispiel 9**

4-[3-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy)-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

a) 8,9g (0,025 Mol) 3-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy)-benzaldehyd, 4,5g (0,025 Mol) Hippursäure, 2,05g (0,025 Mol) Essigsäureanhydrid werden auf die im Beispiel 6 beschriebene Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 9g (72%) der Titelverbindung in Form braungelblicher Kristalle, die bei 148–152°C schmelzen.

Das Massenspektrum zeigt einen etwas differenzierteren Fragmentierungsmechanismus, die aus der Spaltung der Ätherbindung stammenden Fragmente treten in Erscheinung.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Dubletten der Protonen H_5 und H_3 ($\delta_5 = 8,98$ [d, $J_{5,3} = 3$ Hz], $\delta_3 = 8,80$ ppm [d, $J_{3,5} = 3$ Hz]) gut zu unterscheiden, die restlichen aromatischen Protonen bilden im Bereich 6,9–7,85 ppm ein komplexes Multipllett.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1535 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O-C}} = 1140 \text{ cm}^{-1}$.

b) Man arbeitet auf die im Beispiel 2b beschriebene Weise mit dem Unterschied, daß man als Ausgangsverbindung 2-Chlor-3,5-dinitro-benzotrifluorid verwendet.

Ausbeute: 8,1 g (76%), Schmp. 104°C.

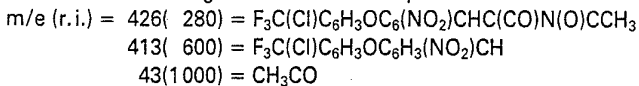
Beispiel 10

4-[5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzyliden]-2-methyl-oxazolin-5-on

34,5 g (0,1 Mol) 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd, 17,5 g (0,15 Mol) N-Acetylglycin, 5,7 g (0,07 Mol) wasserfreies Natriumacetat und 25,5 g (0,25 Mol) Essigsäureanhydrid werden in einen Erlenmeyerkolben gefüllt und dieser mit einem Wattebausch verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird auf dem 100°C warmen Ölbad eine Stunde lang gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Die dicke Suspension wird mit 80 ml kaltem Isopropanol verrührt und dann filtriert. Man erhält 34,0 g (79,6%) der Titelverbindung in Form eines gelblichbraunen Pulvers, das bei 145–146°C schmilzt.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 426

Kennzeichnende Fragmente des Massenspektrums:



$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3} = 2,25$ ppm. Die aromatischen Protonen geben zwischen 6,9 und 8,12 ppm ein komplexes Multipllett.

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1795, 1765 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as C-O-C}} = 1320 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s C-O-C}} = 1150 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 11

4-[5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-methyl-oxazolin-5-on

Ein Gemisch aus 6,0 g (0,0158 Mol) 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd, 2,8 g (0,0237 Mol) N-Acetylglycin, 0,9 g (0,0111 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 4,0 g (0,0395 Mol) Essigsäureanhydrid wird in einem Erlenmeyerkolben auf dem 100°C warmen Ölbad eine Stunde lang gerührt und dann bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Das einer Schmelze ähnliche Gemisch wird dann in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung mit 2×100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Produkt mit Hexan ausgefällt. Man erhält 6,0 g (82,5%) der Titelverbindung in Form grügelber Kristalle, die bei 121–130°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ Molmasse: 460

Identifizierbare Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums:

$\delta_{\text{CH}_3} = 2,25$ (s), $\delta_{35} = 7,68$ (s), $\delta_{2'} = 7,60$ (d, 3 Hz), $\delta_{5'} = 8,06$ (d, $J_{5',6'} = 9$ Hz), $\delta_{6'} = 6,96$ ppm (dd, $J_{6',5'} = 9$ Hz, $J_{6',2'} = 3$ Hz).

Die charakteristischsten Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} = 1805$ und 1760 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N}} = 1650$ und 1645 cm^{-1} , $\nu_{\text{as C-O-C}} = 1320$, $\nu_{\text{s C-O-C}} = 1130 \text{ cm}^{-1}$.

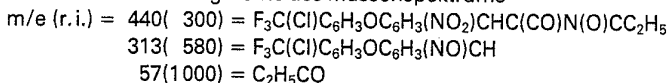
Beispiel 12

4-[5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-äthyl-oxazolin-5-on

Man arbeitet auf die im Beispiel 10 beschriebene Weise, setzt jedoch statt N-Acetylglycin N-Propionylglycin. Man erhält die Titelverbindung in 72%iger Ausbeute in Form eines gelben Pulvers, das bei 145–146°C schmilzt.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 440

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums



Identifizierbare Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums: $\delta_{\text{CH}_3} = 1,25$ (tr, 7 Hz), $\delta_{\text{CH}_2} = (q, 7 \text{ Hz})$, die aromatischen Protonen geben bei 7,0–8,07 ppm ein komplexes Multipllett.

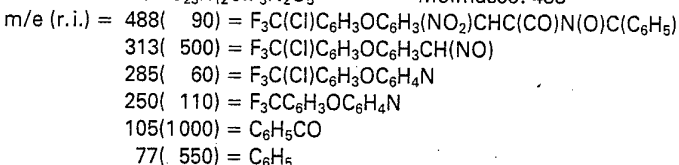
Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as C-O-C}} = 1320 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s C-O-C}} = 1150 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 13

4-[5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

Ein Gemisch aus 6,9 g (0,02 Mol) 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd, 3,6 g (0,02 Mol) Hippursäure, 1,44 g (0,02 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 10,3 g (0,1 Mol) Essigsäureanhydrid wird auf dem kochenden Wasserbad zwei Stunden lang erwärmt, nach dem Abkühlen in 20 ml wasserfreiem Äthanol suspendiert und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Dann wird das Produkt abfiltriert und mit kaltem Äthanol gewaschen. Man erhält 7,5 g (76,8%) der Titelverbindung in Form gelber Kristalle, die bei 172–176°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 488



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geben die aromatischen Protonen im Bereich 7–8,1 ppm ein komplexes Multipllett. Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu\text{C}=\text{O}$ 1790, (Dublett), $\nu\text{C}=\text{N}$ 1650 cm^{-1} (Dublett), $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ 1520 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1330 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1170 cm^{-1} . Die Spaltung einzelner Banden zu Dubletten läßt auf das Vorliegen von zwei Isomeren schließen.

Beispiel 14

4-[5-(4-Trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

a) Man arbeitet auf die im Beispiel 13 beschriebene Methode, setzt als Ausgangssubstanz jedoch 5-(4-Trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd ein. Man erhält die Titelverbindung in 70%iger Ausbeute in Form gelber Kristalle, die bei 193–195°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_7$ Molmasse: 499

Das Massenspektrum weist die folgenden charakteristischen Fragmente auf:

m/e (r.i.) = 499(20) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$
 = 324(120) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{NO})$
 = 134(500) = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH})\text{NO}_2$
 105(1 000) = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
 77(320) = C_6H_5

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist im Bereich der aromatischen Protonen ($\delta = 7,5\text{--}8,76$ ppm) ein komplexes Multipllett zu sehen. Im IR-Spektrum ist eine interessante Aufspaltung der Banden $\nu\text{C}=\text{O}$ (1 780, 1 790 cm^{-1}) und $\nu\text{C}=\text{N}$ (1 650, 1 645 cm^{-1}) zu beobachten, die mit dem Vorliegen von C=C-cis/trans-Isomeren zu erklären ist.

b) Aus 33,2 g (0,2 Mol) 3-Hydroxy-benzaldehyd-äthylenacetal und 11,2 g (0,2 Mol) Kaliumhydroxyd wird Kaliumphenolat hergestellt. Dazu werden 100 ml Dimethylsulfoxyd sowie 40,14 g (0,18 Mol) 4-Cl-3- NO_2 -BTF gegeben, und das Gemisch wird bei 110–115°C 4 Stunden lang gerührt. Dann wird der Hauptteil des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ml Dichlormethan suspendiert und dann filtriert (der Hauptteil des Niederschlages ist KCl). Die organische Phase wird mit wäßriger Kochsalzlösung, dann mit 0,5 n Natronlauge und schließlich erneut mit wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Als Rückstand werden 58,0 g (91,2%) einer öligen Substanz erhalten.

c) 20 g (0,056 Mol) 3-(4-Trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzaldehyd-äthylenacetal werden in 200 ml Methanol gelöst, und die Lösung wird mit 100 g 2%iger Kochsalzlösung vermischt. Das Gemisch wird 4 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Dann wird das Aceton abgezogen, der Rückstand mit 2×100 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit 2×100 ml Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus einem im Verhältnis 4:1 bereiteten Gemisch von Isopropanol und Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 16,3 g (91%), Schmp.: 48–49°C.

d) 48,4 g (0,155 Mol) 3-(4-Trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-benzaldehyd werden in einem Gemisch aus 100 ml Dichlormethan und 80 ml Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit Nitriersäure versetzt (16,2 ml = 0,234 Mol 65%ige Salpetersäure und 19,2 ml = 0,366 Mol 96%ige Schwefelsäure). Das Gemisch wird gerührt und gekühlt, die Temperatur darf nicht über +8°C ansteigen. Nach Beendigung des Zusetzens wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur noch 3 Stunden lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand auf 300 g zerkleinertes Eis gegossen. Bei Stehen über Nacht wird das Produkt fest. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und aus einem im Verhältnis 1:1 bereiteten Gemisch von Methanol und Isopropanol umkristallisiert. Ausbeute: 32,0 g (44,9%), Schmp.: 78–82°C.

e) 48,2 g (0,105 Mol) 5-(4-Trifluormethyl-2-nitro-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd-diacetat werden in 400 ml technischem Aceton gelöst und zu der Lösung 230 g 10%ige Salzsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 7 Stunden lang am Rückfluß gekocht und dann der größte Teil des Acetons abdestilliert. Der wäßrige Rückstand wird mit 2×100 ml Dichlormethan extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels gewonnene Rückstand wird in Äther gelöst und mit Hexan ausgefällt. Ausbeute: 25,7 g (68,6%), Schmp.: 95–97°C.

Beispiel 15

4-[5-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

a) Man arbeitet auf die im Beispiel 13 beschriebene Weise, verwendet aber als Ausgangsstoff 5-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd. Man erhält die Titelverbindung in 49,3%iger Ausbeute in Form gelber Kristalle, die bei 196–201°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_9$ Molmasse: 544

Im Massenspektrum erscheint der für den Verbindungstyp typische Fragmentierungsmechanismus.

m/e (r.i.) = 544(210) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$
 405(470) = $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{CHC}(\text{CO})\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$
 369(720) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{NO})$
 134(35) = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH})\text{NO}_2$
 105(1 000) = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$

Im IR-Spektrum ist die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1 790 cm^{-1} , die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1 650 cm^{-1} zu finden. Infolge der Anwesenheit der drei Nitrogruppen treten bei 1 550, 1 330 und 1 150 cm^{-1} sehr intensive breite Banden auf.

b) 6,05 g (0,017 Mol) 3-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-phenoxy)-benzaldehyd (Herstellung siehe Beispiel 2b) werden in einem Gemisch aus 12,5 ml Dichlormethan und 7,6 g Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 10°C gekühlt und langsam, tropfenweise mit Nitriersäure versetzt (Gemisch aus 1,8 ml = 0,027 Mol 65%iger Salpetersäure und 1,8 ml 98%iger Schwefelsäure). Ausbeute: 4,1 g (60%), Schmp.: 129–130°C.

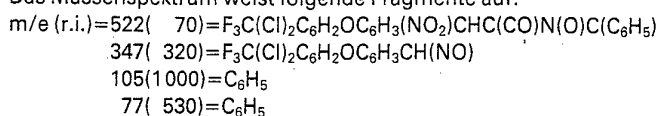
Beispiel 16

4-[5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzyliden]-2-phenyl-oxazolin-5-on

Man arbeitet auf die im Beispiel 13 beschriebene Weise, verwendet aber als Ausgangsstoff 5-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd. Man erhält die Titelverbindung in 79%iger Ausbeute in Form gelbbrauner Kristalle, die bei 167–169°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 522

Das Massenspektrum weist folgende Fragmente auf:



Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifizierbaren Signale:

$\delta_{35} = 7,5$ (s), $\delta_{2,7} = 7,5$ (d, $J_{2,6,7} = 2$ Hz), $\delta_{5,8} = 8,15$ (d, $J_{5,6,8} = 9$ Hz), $\delta_{6,9} = 7,2$ (dd, $J_{6,5,7} = 9$ Hz, $J_{6,2,7} = 2$ Hz), $\delta_{\text{CH}} = 7,5$, $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 7,9$ ppm (komplexes Multipllett).

Die charakteristischen Banden des IR-Spektrums:

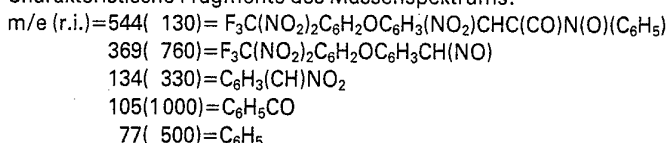
$\nu_{\text{C=O}} 1800$, $\nu_{\text{C=N}} 1660 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as C-O-C}} 13200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s C-O-C}} 1150 \text{ cm}^{-1}$.

Beispiel 17

4-[5-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy)-2-nitrobenzyliden]-2-phenyl-oxazolidin-5-on

a) Man arbeitet auf die im Beispiel 7 angegebene Weise, verwendet als Ausgangsverbindung jedoch 5-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitro-phenoxy)-2-nitro-benzaldehyd. Man erhält die Titelverbindung in 31%iger Ausbeute in Form eines braunen Pulvers, das bei 166–167°C schmilzt. Molmasse: 544

Charakteristische Fragmente des Massenspektrums:



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geben die Protonen H_3 und H_5 ein Dublett ($\delta_3 = 8,8$, $\delta_5 = 9,08$, $J_{35} = 3$ Hz), die übrigen Protonen bilden im Bereich 7,0–8,2 ppm ein komplexes Multipllett.

Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} 1800 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} 1660 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s C-O-C}} 1150 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as NO}_2} 1520$ und 1540 cm^{-1} .

b) 8,4 g (0,024 Mol) 3-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitrophenoxy)-benzaldehyd werden auf die im Beispiel 15b) beschriebene Weise nitriert. Ausbeute: 6,0 g (64%), Schmp: 112–122°C.

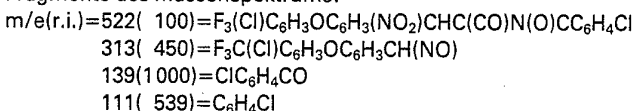
Beispiel 18

4-[5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzyliden]-2-(3-chlorphenyl)-oxazolin-5-on

Man arbeitet auf die im Beispiel 13 beschriebene Weise, verwendet statt Hippursäure jedoch N-(3-Chlor-benzoyl)-glycin. Man erhält die Titelverbindung in 75,6%iger Ausbeute in Form gelber Kristalle, die bei 172–173°C schmelzen.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Molmasse: 522

Fragmente des Massenspektrums:



Im ^1NMR -Spektrum geben die aromatischen Protonen im Bereich 7,1–8,3 ppm ein komplexes Multipllett.

Charakteristische Banden des IR-Spektrums: $\nu_{\text{C=O}} 1705$, 1780 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N}} 1640$, 1645 cm^{-1} , $\nu_{\text{as C-O-C}} 1310$, 1320 cm^{-1} .

Beispiel 19

Wenig Wirkstoff enthaltendes Granulat (G)

Verbindung nach Beispiel 1 0,01 Ma.-%

Diaperl SI 99,99 Ma.-%

Diaperl SI Perlkieselsäure ist ein körniges Trägermaterial mit hoher Sorptionskapazität. Die Zubereitung enthält wenig Wirkstoff und kann ohne Wasser ausgebracht werden. Zu ihrer Herstellung wird aus 2,3 g Wirkstoff technischer Reinheit und 97,7 g Methylenchlorid als Lösungsmittel eine Lösung der Konzentration von 2 Ma.-% hergestellt. In einem Wirbelstrommischer des Typs Lödige 20 werden 4000 g eines aus Diatomeenerde durch Kalzinieren hergestellten Perlkieselsäureträgers mit saurem Charakter (Teilchengröße: 0,5–2 mm) mit der Lösung besprüht, die zu diesem Zweck mit einer Geschwindigkeit von 5 g/min mittels eines Tee-Jet 10080 Sprühkopfes zerstäubt wird. Der Rührer wird mit einer Drehzahl von 50 min^{-1} betrieben. Das fertige Granulat wird verpackt. Das zur Herstellung der Sprühlösung verwendete Methylenchlorid verdampft während der Herstellung praktisch völlig.

Beispiel 20

45 % Wirkstoff enthaltendes, in Wasser dispergierbares Granulat (WG)

Verbindung gemäß Beispiel 18 49 Ma.-%

Cab-O-Sil M5 5 Ma.-%

Atlox 4862 3 Ma.-%

Polifon O 6 Ma.-%

Geropon IN 5 Ma.-%

Kaolin 32 Ma.-%

In einem Mörser werden 123 g der Verbindung gemäß Beispiel 18 mit 12,5 g amorphem Siliciumoxyd Cab-O-Sil M5, 7,5 g Atlox 4862 Dispergiermittel (Kondensat aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd), 12,5 g des Netzmittels Geropon IN (Isopropyl-naphthalinsulfonat) und 80 g Kapolin vermischt.

Das Gemisch wird in einer Wirbelstrahlmühle (Typ JMRS-80) so lange gemahlen, bis die Fraktion mit einer Teilchengröße von über 44 Mikron weniger als 0,5% beträgt. Das erhaltene Pulver wird dann in einem Werner-Knetter mit einer aus 15 g Polifon O und 35 g Wasser bereiteten Bindemittellösung vermischt und auf einem Extruder (Marke Alexanderwerke) unter Verwendung einer Extrudierscheibe mit 1 mm großen, kreisförmigen Löchern zu Granulat extrudiert. Dieses wird bei 60°C im Luftstrom getrocknet.

Beispiel 21

Spritzpulver (WP)

Verbindung gemäß Beispiel 2	96 Ma.-%
Cab-O-Sil M5	1 Ma.-%
Dispergiermittel 1494	3 Ma.-%

240g der Verbindung gemäß Beispiel 2, 2,5g Cab-O-Sil M5 als Trägerstoff und 7,5g Dispergiermittel 1494 (Natriumsalz des Kondensats von sulfoniertem Kresol und Formaldehyd) werden in einem Mörser vermischt und dann in einer Wirbelstrahlmühle (Alpine JMRS-80) bei 5 bar Injektorluftdruck und 4,5 bar Mahlluftdruck sowie einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 250 g/h gemahlen. Das auf diese Weise erhaltene Spritzpulver ist gut benetzbar, obwohl es kein spezielles Netzmittel enthält. Die maximale Teilchengröße beträgt 20 Mikron. Die Luftgeschwindigkeit in einer Spritzbrühe der Konzentration 10g/l nach 30 Minuten bei 30°C

84% CIPAC Standard D in Wasser
und 91% CIPAC Standard A in Wasser.

Beispiel 22

Spritzpulver (WP)

(alle Angaben in Ma.-%)

Verbindung gemäß Beispiel 13	77,3 %
Cab-O-Sil M5	6 %
Geropon IN	3 %
Polifon O	5 %
Kaolin	8,7 %

330g Cab-O-Sil M5 (amorphes Siliciumdioxid), 480g Kaolin und 4250g der vorher in einer Hammermühle vorzerkleinerten Verbindung gemäß Beispiel 13 werden in einen Wirbelstrahlmischer (Lödige M20) eingewogen und 5 Minuten lang miteinander homogenisiert. Dann werden 165g Geropon IN als Netzmittel (Isopropyl-naphthalinsulfonat) und 275g des Dispergiermittels Polifon O (Natriumligninsulfonat) zugesetzt, und das Gemisch wird weitere 5 Minuten lang gerührt. Schließlich wird das pulverförmige Gemisch in einer Schlagstiftmühle Alpine Z-160 so lange gemahlen, bis die Teilchen, die größer als 44 Mikron sind, höchstens noch einen Anteil von 0,1% aufweisen.

Beispiel 23

ULV-Präparat

Verbindung gemäß Beispiel 3	27,5 Ma.-%
Isoforon	30 Ma.-%
2-Äthoxyäthanol	10 Ma.-%
Sojaöl (oder Sonnenblumenöl)	32,5 Ma.-%

7500g Isoforon und 2500g 2-Äthoxyäthanol werden in einen wasserfreien, emaillierten Autoklav gefüllt. 6875g der vorher in einer Hammermühle zerkleinerten Verbindung gemäß Beispiel 3 werden zugesetzt. Der Rührer wird eingeschaltet und der Inhalt des Autoklaven auf 45–50°C erwärmt. Nach einer Stunde — nachdem man sich davon überzeugt hat, daß alles in Lösung gegangen ist — werden 8125g Sojaöl oder Sonnenblumenöl zugegeben. Das Gemisch wird noch 20 Minuten lang gerührt und dann auf 20°C gekühlt. Das ULV-Präparat wird nicht mit Wasser versetzt, sondern unverdünnt ausgebracht.

Beispiel 24

ULV-Präparat

Verbindung gemäß Beispiel 10	10,3 Ma.-%
Cyclohexanon	25 Ma.-%
Solvesso 200	12,5 Ma.-%
Sonnenblumenöl	52,2 Ma.-%

Mit einem im Verhältnis 2:1 bereiteten Gemisch der Lösungsmittel Cyclohexanon und Solvesso 200 wird aus der Verbindung gemäß Beispiel 10 eine Lösung der Konzentration von 22Ma.-% bereit. Die Lösung wird mit Sonnenblumenöl auf eine Konzentration von 10Ma.-% verdünnt, indem zu 478g Gemisch 522g Öl gegeben werden.

Beispiel 25

Öliges Suspensionskonzentrat (FO)

Verbindung gemäß Beispiel 6	32,7 Ma.-%
kosmetisches Vaselineöl	48,8 Ma.-%
Tensiofix AS	4 Ma.-%
Sapogenat T-080	4,5 Ma.-%
Äthylenglycol	10 Ma.-%
Silicon SRE	0,5 Ma.-%

Der Emulgator Sapogenat (13,5g, äthoxyliertes Tributylphenol) wird bei 80°C geschmolzen und dann bei max. 60°C mit 12g des vorher geschmolzenen, homogenisierten Emulgators Tensiofix AS (Lösung von Calcium-dodecyl-benzolsulfonat und äthoxyliertem Nonylphenol in n-Butanol) und mit 145g auf 60°C vorgewärmter kosmetischer Vaseline vermischt und in einer Perimühle Molinex 075 gemahlen. Zu dem Tensid-Öl-Gemisch werden 30g Äthylenglycol gegeben, das Gemisch wird 10 Minuten lang homogenisiert. Nun werden zu dem flüssigen Gemisch 98,1g der vorher in einem Mörser feinzerkleinerten Verbindung gemäß Beispiel 6 gegeben. Nach 5minütigem Vermischen werden 350g Gaspelchen von 1mm Durchmesser eingefüllt und das Mahlen mit einer Drehzahl von 1500 min^{-1} 2 Stunden lang fortgesetzt. Zum Schluß werden 1,5g Silicon SRE (30%ige Emulsion von Dimethylsilikonöl) als Antischaummittel zugesetzt und 3 Minuten lang in die Suspension eingearbeitet.

Beispiel 26

Stäubemittel

Verbindung gemäß Beispiel 8	1,15 Ma.-%
Ultrasil VN 3	3 Ma.-%
Kaolin	15,85 Ma.-%
Talkum	80 Ma.-%

In einem Bandmischer von 50 Liter Volumen werden 9510 g Kaolin, 1 800 g des synthetischen Natriumaluminiumsilikats Ultrasil VN3 und 690 g der vorher in einer Hammermühle zerkleinerten Verbindung gemäß Beispiel 8 miteinander vermischt und 30 Minuten lang homogenisiert. Diese Wirkstoff-Vormischung wird in einer Mühle des Typs Ultraplex 250 bei einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 20 kg/h so lange gemahlen, bis der Anteil der Teilchen mit einer Größe von mehr als 44 Mikron weniger als 0,5 Ma.-% beträgt. Die Wirkstoff-Vormischung wird dann in einem Wirbelstrommischer (Lödige 300) im Verhältnis 1:4 mit Talkum verstreckt (10 Minuten Rührzeit).

Beispiel 27

Emulsionsbildendes Konzentrat (20 EC)

Verbindung gemäß Beispiel 12	20,4 Ma.-%
2-Äthoxyäthanol	10 Ma.-%
Cyclohexanon	35 Ma.-%
Emulsogen EL 360	7 Ma.-%
Tensiofix CD 5	3 Ma.-%
Xylol	24,6 Ma.-%

In einen emaillierten Autoklav von 500 Liter Volumen werden 37 kg 2-Äthoxyäthanol, 129,5 kg Cyclohexanon und 91 kg Xylol als Lösungsmittel eingewogen. In dem Gemisch werden 26 kg Emulsogen EL 360 (äthoxyliertes Ricinusöl) und 11,1 kg Tensiofix CD 5 (äthoxylierter Kokusalkohol) als Emulgatoren aufgelöst. Die Emulgatoren werden vor dem Zusatz bei 60–70°C geschmolzen. Als letztes werden 75,5 kg Verbindung gemäß Beispiel 12 zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren ist eine klare durchsichtige Lösung entstanden.

Beispiel 28

Emulsionsbildendes Konzentrat (35 EC)

Verbindung gemäß Beispiel 15	35,7 Ma.-%
Cyclohexanon	10 Ma.-%
Tensiofix CG 21	2 Ma.-%
Tensiofix B 7453	8 Ma.-%
Xylol	44,3 Ma.-%

In einem Gemisch aus 30 g Cyclohexanon und 133 g Xylol werden 6 g Tensiofix CG 21 (äthoxylierter Fettalkohol und äthoxyliertes Nonylphenol im Gemisch mit ihren Phosphaten) sowie 24 g Tensiofix B 7453 (Lösung von Calcium-dodecylbenzolsulfonat, äthoxyliertem Nonylphenol und äthoxyliert-propoxyliertem Nonylphenol in n-Butanol) und zuletzt 107 g der Verbindung gemäß Beispiel 15 gelöst.

Beispiel 29

Untersuchung der herbiziden Wirkung

Die Wirksamkeitsuntersuchungen wurden mit verschiedenen formulierten Präparaten unter Verwendung von maximal 100 l/ha Wasser vorgenommen. Die für die entsprechenden Dosen und zum Ausbringen erforderlichen Lösungen wurden sofort nach ihrer Herstellung auf die vorbereiteten, die Saat oder aufgelaufene Pflanzen enthaltenden Vegetationsgefäße gesprüht. Die Behandlung pre emergence wurde unmittelbar nach dem Aussäen und Bedecken des Saatgutes vorgenommen, während die Behandlung post emergence 10 Tage nach dem Auflaufen stattfand. Die behandelten (besprühten) Vegetationsgefäße wurden im Gewächshaus bei 20–25°C gehalten und erforderlichenfalls gegossen. Das Ausmaß der Schädigung wurde im Falle der Behandlung pre emergence 3 Wochen nach der Behandlung, im Falle der Behandlung post emergence eine Woche nach der Behandlung vorgenommen. Die Bonitierung erfolgte an Hand einer linearen Skala von 0 bis 10, wobei 0 einen Zustand wie den der unbehandelten Kontrolle bedeutet und 10 für die völlige Vernichtung der Pflanze steht.

Die Ergebnisse der Wirksamkeitsuntersuchungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Bedeutung der Abkürzungen in der Kopfleiste der Tabelle:

A	pre emergence	B	post emergence
I	Sinapis arvensis		
II	Amaranthus retroflexus		
III	Setaria italica		
IV	Echinochloa crus galli		
V	Bohnen		
VI	Soja		
VII	Erdnüsse		
VIII	Luzerne		
IX	Sonnenblumen		

Herbizide Wirksamkeit und Selektivität der Verbindungen

Verbindung gemäß Beispiel	Dosis kg/ha	Pflanzenarten und Behandlungen																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
3	3	1	1	2	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	6	7	7	8	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12	10	9	10	10	5	9	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	3	0	4	0	0	0	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	2	5	4	5	1	3	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12	3	9	6	8	2	8	2	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	3	3	3	5	6	3	3	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	10	8	10	10	10	10	9	6	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	12	10	10	10	10	10	10	10	10	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3
11	3	3	2	4	5	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	6	7	6	6	5	8	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	12	10	9	9	10	10	9	8	7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
12	3	5	4	6	8	5	5	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	9	8	10	10	8	8	6	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	12	10	10	10	10	10	10	9	8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
13	3	2	2	3	3	4	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	4	3	5	6	5	4	4	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	12	7	5	8	7	9	6	8	8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
16	3	3	6	3	8	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	6	8	5	9	5	8	3	4	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
	12	9	9	7	10	8	9	6	8	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
18	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	2	5	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12	7	8	7	9	8	7,5	5	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluorodifén	3	0	3	3	4	1	3	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6	3	5	5	6	6	6	5	7	0	2	0	2	0	2	0	2	0	2
(Standard)	12	9	8	7	8	9	9	7	8	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß insbesondere diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen R₁ für Nitrogruppe steht, eine ausgezeichnete herbizide Wirkung aufweisen. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind allgemein Herbizide, während die Wirkung der als R₁ eine Nitrogruppe tragenden Verbindungen besonders gut ist. Bei den Wirkungsuntersuchungen wurde festgestellt, daß in Zusammenhang mit der Entwicklung der Unkräuter der günstigste Behandlungszeitpunkt das Keimstadium, der Zeitpunkt der Keimblätter sowie das Stadium mit einigen Blättern ist. Die Präparate können nach der Aussaat, aber vor dem Auflaufen der Kulturpflanze (pre emergence) oder nach dem Auflaufen der Kulturpflanze (post emergence) ausgebracht werden, d. h. sie werden auf die Oberfläche des Bodens, auf die eben aufgehenden Unkräuter gestreut. Zur Vernichtung bereits aufgelaufenen Unkrauts sind besonders die ohne Wasser oder mit wenig Wasser ausbringbaren Präparate, zum Beispiel LV- und ULV-Präparate, geeignet.

Die neuen Wirkstoffe schädigen eine ganze Reihe von Kulturpflanzen nicht, sie können zum Beispiel als selektives Unkrautvernichtungsmittel in Hülsenfrüchten angewendet werden.

Schließlich konnte festgestellt werden, daß ein Teil der erfindungsgemäßen Verbindungen auch gegen die Pilzschädlinge der Kulturpflanzen wirksam sind (s. Beispiel 30).

Beispiel 30**Untersuchung der fungiziden Wirksamkeit**

In Petrischalen von 100 mm Durchmesser wird ein Kartoffelagar-Nährboden eingegossen, der 2% Dextrose enthält. Der Nährboden wird fest. Aus den Spritzpulvern der zu untersuchenden Verbindungen werden Stammlösungen mit 2000, 200 und 20 ppm Wirkstoffgehalt hergestellt. Aus den Sporen der Testpilze wird eine Sporensuspension hergestellt und so weit verdünnt, daß bei 100–160facher Vergrößerung im Gesichtsfeld des Mikroskops 25–30 Sporen gezählt werden können (Durchschnittswert von 5–10 Gesichtsfeldern).

Je 1 ml der fertigen Sporensuspension wird nun zu je 1 ml der Verdünnungsreihe der zu untersuchenden Verbindung gegeben. Die entstehende Lösung enthält die Wirkstoffe nun in 1000, 100 bzw. 10 ppm Konzentration und daneben die Pilzsporen. Man läßt 30 Minuten lang abstehen und taucht dann den sterilen Boden eines Reagenzglases in die Lösung. Mit dem Reagenzglas wird auf der vorbereiteten Agarplatte ein Strich gezogen. Die Agarplatten werden inkubiert. Wenn sich die Pilze auf den Kontrollplatten gut entwickelt haben, erfolgt die Auswertung auf Grund der Wachstumshemmung der mit dem Fungizid behandelten Kulturen, verglichen mit der unbehandelten Kontrolle.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 enthalten. Aus der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete fungizide Wirkung haben.

Tabelle 3
Fungizide Wirkung

Verbindung gemäß Beispiel	Konzentration ppm	fungizide Wirkung, %	
		Aspergillus niger	Fusarium oxysporum
8	1000	65	100
	100	35	75
	10	5	15
11	1000	100	100
	100	80	95
	10	40	50
12	1000	100	100
	100	95	100
	10	50	50
18	1000	90	95
	100	70	80
	10	40	20
Captan Standard	1000	90	100
	100	65	80
	10	35	30

