



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

249535
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 35/04

(22) Přihlášeno 17 01 85

(21) [PV 337-85]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 17 01 84
(158/84) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 09 88

(72)
Autor vynálezu

BAKOS JÓZSEF dr., HEIL BÁLINT dr., VESZPRÉM, KOLLÁR LÁSZLÓ dr.,
KAPOSVÁR, TÖRÖS SZILÁRD dr., PÉCS, EIFERT GYULA, DUNAHARASZTI,
BIHARI FERENC dr., SZULÁGYI JÁNOS, DURKÓ ANNA,
KÜRONYA ISTVÁN, BUDAPEŠT, MAGYARI ISTVÁN, dr., GÖDÖLLŐ
TROMFOS KATALIN, BOHUS PÉTER dr., WOHL LÁSZLÓ, BUDAPEŠT

(73)
Majitel patentu

(MLR)
BUDAPESTI VEGYIMÜVEK, BUDAPEŠT (MLR)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

2

Řešení se týká nových fenoxibenzenaldehydů obecného vzorce I, kde

R₁ a R₃ znamenají trifluormethyl nebo nitroskupinu, přičemž R₁ a R₃ nemohou současně znamenat stejnou skupinu,

R₂ znamená vodík nebo 3-formylfenoxyskupinu,

X znamená vodík nebo chlor a

Y znamená vodík nebo nitroskupinu, jakož i způsobu jejich výroby, fungicidních prostředků obsahujících tyto látky a jejich použití jako fungicidně účinných látek.

Látky se vyrábějí ze 3-hydroxybenzenaldehydu a halogenderivátu druhého jádra. Produkt se popřípadě nitruje.

Předložený vynález se týká nových derivátů fenoxylbenzaldehydu obecného vzorce I, způsobu jejich výroby, fungicidních prostředků, které obsahují tyto sloučeniny a jejich použití jako fungicidně účinných látek.

Substituované deriváty fenoxylbenzenu, nazývané také difenylethery, jsou známy již více než dvacet let jako herbicidně účinné látky, zejména při pěstování rýže, bavlny a sójových bobů. Tyto sloučeniny jsou popsány R. Weglerem v *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, svazek 5 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1977) na stranách 73 až 80 a 401 až 407. Z derivátů difenyletheru vykazuje silnou herbicidní účinnost následující sloučeniny:

2-nitro-1-(4-nitrofenoxyl)-4-trifluormethylbenzen (Fluorodiphen),

2-chlor-1-(4-nitrofenoxyl)-4-trifluormethylbenzen (Nitrofluorphen),

2-chlor-1-(3-ethoxy-4-nitrofenoxyl)-4-trifluormethylbenzen (Oxyfluorphen),

5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxyl)-2-nitrobenzoát sodný (Acilfluorphen-natrium),

ethyl-5-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxyl)-2-nitrobenzoát (Acilfluorphen-Ethyl)

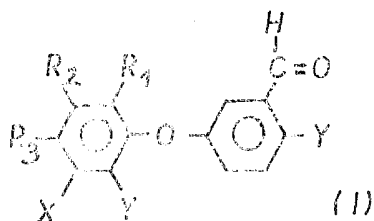
(US-PS 3 798 276, US-PS 4 031 131, US-PS 4 164 408, GB-PS 1 390 295, DE-OS 2 333 848).

Nejbližší sloučeninám podle vynálezu jsou sloučeniny popsané v US-PS 4 306 900 a DE-OS 3 017 795 jako herbicidně účinné látky. Tyto látky jsou však strukturálně odlišné od sloučenin podle vynálezu. Fungicidní účinnost sloučenin uvedených ve výše zmíněných patentových spisech je popsána ve starší přihlášce vynálezu přihlašovatele (č. 157/84 — maďarská přihláška vynálezu), která však nepatří do stavu techniky.

Účinnost známých sloučenin není však vždy uspokojivá.

Nyní bylo nalezeno, že nové deriváty fenoxylbenzaldehydu vykazují výbornou fungicidní účinnost.

Podstatou vynálezu jsou tedy deriváty fenoxylbenzaldehydu obecného vzorce I



kde

R1 a R3 znamenají trifluormethyl nebo nitroskupinu, přičemž R1 a R3 současně neznamenají stejnou skupinu,

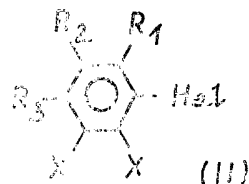
R2 znamená vodík nebo 3-formylfenoxyskupinu,

X znamená vodík nebo chlor a

Y znamená vodík nebo nitroskupinu.

Vynález se rovněž týká fungicidních prostředků, které jako účinnou látku obsahují nové deriváty fenoxylbenzaldehydu obecného vzorce I, kde R1, R2, R3, X a Y mají výše uvedený význam.

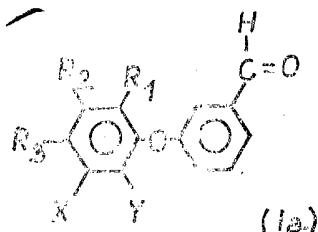
Dále bylo zjištěno, že nové deriváty fenoxylbenzaldehydu je možno připravit reakcí 3-hydroxybenzaldehydu nebo jeho alkalických solí se substituovaným derivátem benzenu obecného vzorce II



kde

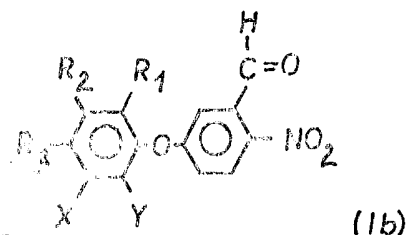
R1, R2, R3, X a Y mají výše uvedený význam a

Hal znamená halogen, s výhodou chlor, v přítomnosti inertního ředidla, získaný fenoxylbenzaldehyd obecného vzorce Ia



kde

R1, R2, R3 a X mají výše uvedený význam, se izoluje a popřípadě nitruje a nakonec se získaný derivát fenoxylbenzaldehydu obecného vzorce Ib



kde

R₁, R₂, R₃ a X mají výše uvedený význam, izoluje.

Při způsobu podle vynálezu se nechá reagovat 3-hydroxybenzaldehyd nebo jeho sůl s alkalickým kovem, výhodně sodná nebo draselná sůl, se substituovaným derivátem benzenhalogenidu obecného vzorce II v přítomnosti inertního rozpouštědla.

Jako substituovaný benzenhalogenid obecného vzorce II se výhodně použije chlorbenzen.

3-Hydroxybenzaldehyd a substituovaný benzenhalogenid používané jako výchozí látky, jsou látky obecně v organické chemii známé.

Reakce se výhodně provádí v přítomnosti činidla vázajícího kyselinu. Jako taková přicházejí v úvahu: uhličitany alkalických kovů jako uhličitán sodný nebo draselný, nebo hydrogenuhličitany alkalických kovů jako je hydrogenuhličitán sodný nebo draselný, dále oxidy kovů vzácných zemí jako je oxid hořečnatý, jakož i alkoholáty alkalických kovů jako je methylát sodný.

Jako ředidla se používají výhodně inertní organická rozpouštědla. Aby se usnadnilo zpracování vsázky, používají se rozpouštědla s teplotou varu pod 150 °C, a aby se urychlila reakce, aprotická, výhodně dipolární a aprotická rozpouštědla, jako například dimethylformamid, dimethylacetamid, sulfolan, dimethylsulfoxid a aceton.

Teplota reakce se může měnit v širokém rozsahu. Obecně se pracuje mezi 20 až 120 stupni Celsia, výhodně mezi 25 až 100 °C.

Reakční doba činí několik hodin nebo několik dní a může být ovlivněna teplotou a/nebo rozpouštědlem.

Zpracování reakční směsi se provádí známým způsobem, například odstraněním rozpouštědla, odsáním, promytím a sušením produktu.

2-Nitrosloucheniny obecného vzorce Ib se výhodně získají ze sloučenin obecného vzorce Ia přímou nitrací. Nitrace může být provedena známým způsobem. Pracuje se výhodně v inertních organických rozpouštědlech jako jsou chlorované uhlovodíky, zejména chlorované alifatické uhlovodíky, jako je dichlormethan nebo dichlorethan, v přítomnosti anhydridu kyseliny octové a nitrační kyseliny při teplotě pod 25 °C. Reakční směs se zpracuje nalitím reakční směsi na led nebo do vody, oddělením vyloučené látky a vyčištěním například překrystalováním.

Pro použití se sloučeniny podle vynálezu zpracují na práškové prostředky (WP), suspenzní koncentráty (SC), vodou ředitelné koncentráty (SL), emulgovatelné koncentráty (EC), ULV- přípravky (ultra low volume) nebo mořidla, výhodně mořidla osiva. Za tím účelem se účinné látky smísí se známými pevnými nebo kapalnými inert-

ními nosiči a popřípadě s jinými pomocnými látkami.

Jako pomocné látky přicházejí v úvahu například povrchově aktivní látky jako smáčedla, suspenzační, dispergační a emulgační činidla, protihrudkovací činidla (anti-caking), činidla zvyšující přilnavost (spreader), penetrační činidla a stabilizátory.

Jako pevné nosiče přicházejí v úvahu inaktivní minerály jako kaolin, oxid hlinitý, attapulgit, montmorillonit, svor, pyrofillit, bentonit, diatomická hlínka nebo vysoce dispergovatelná syntetická kyselina křemičitá, dále uhličitán vápenatý, kalcinovaný oxid hořečnatý, dolomit, sádra, trikalciumfosfát, fullerská hlínka, jakož i granuláty z organického materiálu, jako jsou tabákové stonky a piliny.

Jako kapalné nosiče přicházejí v úvahu rozpouštědla a ředidla jako voda, organické a vodně organické směsi rozpouštědel, například z methanolu, ethanolu, n- a iso-propanolu, diacetonalkoholu, benzylalkoholu; glykol a jako ethylen-, triethylen- a propylenglykol, a jejich estery jako methylcellosolv a butyldiglykol; nebo ketony jeho dimethylketon, methylethylketon, methylisobutylketon, cyklopentanon, cyklohexanon; estery jako ethylacetát, n- a iso-propylacetát, n- a iso-butylacetát, amylacetát, isopropylmyristát, dioktylfthalát; aromáty, alifatické a alicyklické uhlovodíky jako parafiny, cyklohexan, petrolej, lehký benzin, benzen, toluen, xylén, tetralin, dekalin, alkylbenzen, chlorované uhlovodíky jako trichlorethan, dichlormethan, perchlorethylen, dichlorpropan, chlorbenzen; laktony jako γ -butyrolakton; laktamy jako N-methylpyrrolidin, N-cyklohexylpyrrolidon; amidy kyselin jako dimethylformamid; dále rostlinné a živočišné oleje jako slunečnicový olej, lněný olej, olivový olej, sójový olej, ricínový olej a spermový olej.

Jako smáčecí, dispergační a emulgační činidla přicházejí v úvahu ionogenní a ne-ionogenní látky, jako soli nasycených a nenasycených karboxylových kyselin, sulfonáty alifatických, aromatických a alifaticko-aromatických uhlovodíků, alkyl-, aryl- a aralkylkarboxylové kyseliny, jejich estery a ethersulfonáty, sulfonáty kondenzačních produktů fenolu, kresolu a naftalenu, sulfatované rostlinné a živočišné oleje, alkyl-, aryl- a aralkylfosfátestery, jakož i jejich soli s bázemi alkalických kovů, kovů alkalických zemí nebo organickými bázemi jako aminy, alkanolaminy, např. natriumlaurylsulfát, natrium-2-ethylhexylsulfát, sodná sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové, sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové a ethanolaminem, diethanolaminem, triethanolaminem nebo isopropylaminem, mono- a diisopropyl-naftalensulfonát sodný, sodná sůl kyseliny naftalensulfonové, diisooktylsulfosukcinát sodný, xylensulfonát sodný, sodná a vápenatá sůl sulfonových kyselin z ropy, dra-

selné mýdlo, draselný, sodný, vápenatý, hlinitý a hořečnatý stearat, dále estery fosforečné kyseliny jako fosfatované alkylfenoly, mastný alkohol-polyglykolether, nebo částečně nebo úplně neutralizované deriváty s kationty nebo organickými bázemi, konečně dinatrium-N-oktadecylsulfosukcinát, natrium-N-oleil-N-methyl-aurid a liginulfonát.

Jako nionogenní látky přicházejí v úvahu:

ether ethylenoxidu s C₁₀ až C₂₀-alkoholy, jako stearylpolyoxyethylen, oleylpolyoxyethylen;

ether alkylfenolů, jako terc.butyl-, oktyl- a nonylfenolpolyglykolether;

estery organických kyselin, jako polyethylenglykolester kyseliny stearové a kyseliny myristové nebo polyethylenglykololeát;

blokové polymery ethylenoxidu nebo propylenoxidu;

částečně zmýdelněné estery mastných nebo olejových kyselin s hexitanhydridem, jako ester olejové kyseliny nebo stearové kyseliny se sorbitem a podobně, dále kondenzační produkty těchto látek s ethylenoxidem;

jakož i terciární glykoly jako 3,6-dimethyl-4-oktin-3,6-diol nebo 4,7-dimethyl-5-decín-4,7-diol;

polyethylenglykoltioethery, jako ether dodecylmerkaptynu s polyethylenglykolem.

Prostředky podle vynálezu mohou jako látky pro zvýšení přilnavosti obsahovat: mýdla kovů alkalických zemin, soli esterů kyseliny sulfojantarové, přírodní a syntetické ve vodě rozpustné makromolekuly, jako kasein, škrob, rostlinná pryž, arabská guma, ethery celulosy, methylcelulosa, hydroxyethylcelulosa, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol apod.

Mohou být použita také protipěnová činidla, jako je nízkomolekulární polyoxyethylen, polyoxypropylen, blokové polymery, oktyl-, nonyl- a fenylpolyoxyethylen (OE-stupeň vyšší než 5), alkoholy s dlouhými řetězci, jako je oktylalkohol, jakož i speciální silikonové oleje.

Mohou být také použity další přídavné látky, aby prostředky byly s různými hnojivými schopnými existence v koloidní formě.

Je možno také používat další pesticidně účinné a/nebo živé látky.

Při výrobě smáčecích práškových prostředků (WP) se spolu smísí účinná látka, pomocné látky a povrchově aktivní látky, semelou se a homogenizují. Při použití kapalných povrchově aktivních látek se tyto nastříkají na pevnou směs organických a

anorganických pomocných látek a popřípadě také účinné látky. Stejně se postupuje při práci s kapalnými účinnými látkami. Při použití povrchově aktivních kapalných látek se může také postupovat tak, že se pevné složky suspendují v organickém rozpouštědle, které obsahuje kapalně povrchově aktivní látky. Po vysušení suspenze se získá směs částic potažených povrchově aktivními látkami.

Při výrobě emulgovatelných koncentrátů (EC) se složky rozpustí v rozpouštědle nemísitelném s vodou. Získaná směs vytvoří s vodou bez dalšího zpracování emulzi, která je delší dobu při skladování stabilní.

Při výrobě vodou ředitelných koncentrátů (SL) se připraví roztok účinných látek a pomocných ve vodě rozpustných látek ve vodě a/nebo v rozpouštědle mísitelném s vodou. Pak se takto získaný koncentrát ředí vodou na požadovatelnou koncentraci.

Koncentrát může být také s příslušným emulgátorem dispergován v rozpouštědle nemísitelném s vodou. Získá se takzvaná reverzibilní emulze, která obsahuje složky, dokonce i v molekulárním měřítku, v dispergované formě, a která je delší dobu skladovatelná.

Při výrobě suspenzních koncentrátů (SC) se rozpustí za případného zahřívání smáčecí a dispergační činidla ve směsi vody (výhodně deionizované vody) a prostředku zamezujícího zamrzání (výhodně ethylen-glykol nebo glycerin). K tomuto roztoku se přidá pevná účinná látka a popřípadě „anti-caking“-složka (jako Aerosil 200) za míchání. Získaný kal se upraví mletím (například Dyno-mlyn) na velikost částic až 5 µm pro odpovídající stabilitu při skladování. Pak se popřípadě přidá protipěnové činidlo nebo zahušťovací složka (jako Kelzan S). Postup přidávání složek může být měněn, popřípadě mohou být také použity jiné účinné složky, vedle pevných účinných látek mohou být také použity kapalně účinné látky mísitelné nebo nemísitelné s vodou a jiné složky jako pigmenty. Pevné účinné látky s nízkým bodem tání mohou být použity ve formě taveniny s emulgátorem nebo bez něj.

ULV-prostředky mohou být připraveny analogicky jako EC-prostředky.

Granuláty připravené k použití se mohou vyrobit vytlačováním a nanášením na zrnité nosiče (vápencová moučka) nebo z nosičů povrstvených kapalnými složkami.

Suspenzní koncentráty (SC) a/nebo smáčecí prášky (WP) mohou být granulovány aglomerací, jako drazžováním s prostředky zvyšujícími přilnavost.

Prostředky podle vynálezu obsahují účinnou látku v koncentraci mezi 0,001 až 99 hmot. %, výhodně mezi 0,01 až 95 hmot. %.

Z prostředků se připraví zředěním vodou nebo inertním pevným ředidlem příslušná forma vhodná pro použití, jako použitelné

roztoky nebo prášky, které obsahují účinnou látku v koncentraci od 0,01 do 5 hmot. %.

Prostředky podle vynálezu mohou být použity ve formě osivových fólií. Za tím účelem se buď fólie, nebo osivo ošetří prostředkem podle vynálezu.

Pro boj s houbovým napadením rostlin jsou nejvíce používány tyto formy: mořidla, popraše a postřiky. Fungicidně účinná látka se výhodně nechá působit v okolí napadení, například jeho rozšíření, např. v životním prostoru.

Pro bezpečné uskladnění osiva a zamezení infekci půdními houbami slouží moření. Osivo a semenáčky jsou v první řadě ohroženy plísníovými konidickými houbami. Jako příklady je možno uvést: *Fusarium graminearum* a *Fusarium moniliforme*, jakož i *Nigrospora oryzae* v kulturách kukuřice, dále rod *Rhizoctonia*, *Penicillium* a *Helminthosporium*.

Poprašování a postřikování se používá k potírání takových hub, které napadají listy a plody. Jako příklady mohou být uvedeny: *Monilia fructigena* a *Spiloea pomi* u jablek a *Botrytis cinerea* u hroznů.

Účinné látky podle vynálezu mohou být dále například použity k potírání následujících hub:

Moniliaceae:

Monilia, jako např. *M. fructigena*
Aspergillus, jako např. *A. niger*
Penicillium, jako např. *P. crustaceum*
Botrytis, jako např. *B. cinerea*
Verticillium, jako např. *V. albo-atrum*
Trichothecium, jako např. *T. roseum*
Cercospora, jako např. *C. herpotrichoides*;

Dematiaceae:

Thielaviopsis, jako např. *T. basicola*
Nigrospora, jako např. *N. oryzae*
Spiloea, jako např. *S. pomi* (*Fusicladium dendriticum*)
Cladosporium, jako např. *C. fulvum*
Helminthosporium, jako např. *H. turcicum*
Cercospora, jako např. *C. beticola*
Alternaria, jako např. *A. solani*
Stelphylium, jako např. *S. radicum*

Tuberculariaceae:

Fusarium, jako např. *F. graminearum* a *F. oxysporum*.

Vynález je blíže osvětlen následujícími příklady, které jej však nikterak neomezuji.

Příklad 1

3-(5-Chlor-4-trifluormethyl-2-nitrofenoxy)-benzaldehyd

Suspenze 7,8 g (0,03 molu) 2,4-dichlor-5-nitrobenzotrifluoridu, 4,4 g (0,036 molu) 3-hydroxybenzaldehydu a 4,97 g (0,036 mo-

lu) bezvodého uhličitanu vápenatého v 50 mililitrech acetonu se míchá 16 hodin při teplotě místnosti. Pak se odsaje a filtrát se zbaví acetonu při vakuu vodní vývěvy. Olejovitý zbytek se překrystaluje z isopropanolu. Získá se 8,0 g (77 % teorie) běžově zbarvených krystalů, teplota tání 80 až 83 °C, molekulární hmotnost pro $C_{14}H_7O_4NCIF_3$: 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 (1 000) = $F_3C(Cl)(NO_2)C_6H_2$
 121 (620) = OC_6H_4CHO

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

IR: 1 680 (formyl-CO), 2 830 a 2 730 (formyl-CH) cm^{-1} .

Příklad 2

3-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitrofenoxy)-benzaldehyd

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že se místo 2,4-dichlor-5-nitrobenzotrifluoridu použije 3,5-dinitro-4-chlorbenzotrifluorid. Získá se 9,5 g (89 % teorie) žlutých krystalů.

Teplota tání: 130 až 131 °C, molekulární hmotnost pro $C_{14}H_7O_6N_2F_3$: 336.

M/e (r. i.) =

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 (1 000) = OC_6H_4CHO

1H -NMR:

8,42 (fenoxi-H),
 9,85 (formyl-H) ppm

IR:

1 685 (formyl-CO),
 2 830 a 2 940 (formyl-CH) cm^{-1} .

Příklad 3

3-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitrofenoxy)-benzaldehyd

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že se místo 2,4-dichlor-5-nitrobenzotrifluoridu použije 2-chlor-3,5-dinitrobenzotrifluorid. Získá se 8,1 g (76 % teorie) světležlutých krystalů.

Teplota tání: 104 °C, molekulární hmotnost pro $C_{14}H_7O_6N_2F_3$: 356.

M/e (r. i.) =

356 (880) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$
 235 (570) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2$
 121 (1000) = $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$

$^1\text{H-NMR}$:

9,85 (formyl-H) ppm

IR:

1 695 (formyl-CO),
 2 750 a 2 855 (formyl-CH) cm^{-1} .

Příklad 4

2,4-Bis-(3-formylfenoxy)-1-trifluormethyl-3,5-dinitrobenzen

3,66 g (0,03 molu) 3-hydroxybenzaldehydu, 5,06 g (0,0175 molu) 2,4-dichlor-3,5-dinitrobenzotrifluoridu a 4,55 g (0,033 molu) bezvodého uhlíčitanu vápenatého se míchá v 50 ml bezvodého acetonu 6 hodin při teplotě místnosti, pak se nechá jeden den stát. Nakonec se odsaje, promyje acetonem, filtrát se zahustí za vakua vodní vývěvy a zbytek se krystaluje ze 60 ml isopropanolu. Získá se 5,3 g (85 % teorie) světležlutých krystalů.

Teplota tání: 137 až 138 °C,
 molekulární hmotnost pro $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_2\text{F}_3$: 476.

M/e (r. i.) =

476 (560) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$
 459 (1000) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{-OC}_6\text{H}_4\text{C}$
 367 (220) = $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$
 121 (320) = $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$
 93 (560) = OC_6H_4

$^1\text{H-NMR}$:

9,87 (formyl-H),
 8,55 (benzen-H) ppm

IR:

1 700 (formyl-CO),
 2 740, 2 820 a 2 860 (formyl-CH) cm^{-1} .

Příklad 5

5-(4-Trifluormethyl-2,6-dinitrofenoxi)-2-nitrobenzaldehyd

6,05 g (0,017 molu) 3-(4-trifluormethyl-2,6-dinitrofenoxi)benzaldehydu (příklad 2) se rozpustí ve směsi 12,5 ml dichlormethanu a 7,6 g acetanhydridu, ochladí se na 10 °C a přikape se nitrační kyselina složená

z 1,8 ml (0,027 molu) 65% kyseliny dusičné a 1,8 ml 98% kyseliny sírové. Po přidání se nechá teplota reakční směsi vystoupit na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá 3 hodiny. Dichlormethan se odstraní za vakua vodní vývěvy, zbytek se vlije do 200 ml ledové vody, sraženina se odsaje a vysuší. Produkt se překrystaluje z isopropanolu. Získá se tak 4,1 g (60 % teorie) žlutých krystalů.

Teplota tání: 129 až 130 °C,
 molekulární hmotnost pro $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_3\text{F}_3$: 401.

M/e (r. i.) =

401 (180) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}(\text{NO}_2)\text{-CHO}$
 382 (130) = $\text{F}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{-CHO}$
 235 (400) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2$
 166 (1000) = $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHO}$

$^1\text{H-NMR}$:

10,255 (formyl-H) ppm

IR:

1 700 (formyl-CO),
 1 520 až 1 550 (nitro),
 1 320 (nitro a C—O—C) cm^{-1} .

Příklad 6

5-(2-Trifluormethyl-4,6-dinitrofenoxi)-2-nitrobenzaldehyd

8,4 g (0,024 molu) 3-(2-trifluormethyl-4,6-dinitrofenoxi)benzaldehydu (příklad 4) se nitruje stejně jako v příkladu 5. Získá se tak 6,0 g (64 % teorie) žlutých krystalů.

Teplota tání: 112 až 122 °C,
 molekulární hmotnost pro $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_3\text{F}_3$: 401.

M/e (r. i.) =

401 (140) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{-CHO}$
 251 (220) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$
 235 (1000) = $\text{F}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2$
 166 (500) = $\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CHO}$

$^1\text{H-NMR}$:

10,25 (formyl-H),
 9,05 (fenoxi-H),
 8,82 (J = 3 Hz, fenoxi-H) ppm

IR:

1 700 (formyl-CO) cm^{-1} .

Příklady prostředků:

Suspenzní koncentrát (SC):

	% hmot.
sloučenina 4	50,0
ethylenglykol	8,0
nonylfenylpolyglykol- ether (OE 10)	5,0
polysacharid	0,1
silikonový olej	1,5
voda	35,4

Smáčitelný práškový prostředek (WP):

	% hmot.
sloučenina 1	90,0
vysoce dispergovatelná kyselina křemičitá	5,0
dispergační činidlo	5,0

Granulát:

	% hmot.
sloučenina 6	5,0
vápencová moučka	69,0
ethylenglykol	3,0
ligninsulfonát sodný	3,0
vysoce dispergovatelná kyselina křemičitá	5,0
voda	15,0

Sypký granulát (WG):

	% hmot.
sloučenina 2	80,0
laurylsulfát sodný	2,0
ligninsulfonát sodný	7,0
kaolin	8,0
voda	3,0

Emulgovatelný koncentrát (EC):

	% hmot.
a) sloučenina 3	40,0
xylen	12,0
cyklohexanon	20,0
isoforon	20,0
polyoxyethylensorbit- monooleát	5,0
nonylfenylpolyglykol- ether (OE 10)	3,0
b) sloučenina 1	20,0
xylen	60,0
isoforon	8,0
polyoxyethylensorbit- trioleát	5,0
tributylfenylpolyglykol- ether (OE 10)	7,0

Fólie s osivem

a) Výroba fólie

80 g Rhodoviol 4/125 polyvinylalkoholu (viskozita 4% vodného roztoku při 20 °C 4cP, 89% hydrolyzovatelnost) se rozpustí za míchání při 60 °C v 615 g vody. Po rozpuštění se přidá 20 g Rhodoviol 30/20 polyvinylalkoholu (viskozita 4% vodného roztoku při 20 °C 30 cP, 98% hydrolyzovatelnost) a 20 g glycerinu a míchá se až do získání homogenního roztoku. Nechá se stát 24 hodin, aby se odstranily bublinky. Roztok se pak nanese na skleněnou destičku v tloušťce 0,50 mm a suší při teplotě místnosti. Získaná fólie se oddělí od skleněné desky, má tloušťku od 0,05 do 0,06 mm.

b) Výroba fólie obsahující účinnou látku

K roztoku vyrobenému v bodě a) se přidá suspenze 0,120 g sloučeniny 6 v 5 ml vody. Po odhublinkování se připraví fólie stejným způsobem jako v bodě a). Získá se tak fólie s koncentrací účinné látky 1 000 ppm.

Jestliže se použije místo sloučeniny 6 suspenze 0,0120 g sloučeniny 3 v 5 ml vody, získá se fólie s koncentrací 100 ppm účinné látky.

Příklady použití

Jako srovnávací sloučenina je v následujících příkladech použití používán známý 5-([2,6-dichlor-4-trifluormethylfenyloxy]-2-nitrobenzaldehyd (A).

Příklad A

Fungicidní účinnost

Připraví se agarová živná půda ve 100mm Petriho miskách z bramborového agaru s 2 % dextrózy.

Emulgovatelný koncentrát obsahující 20 % účinné látky se zředí na požadovanou koncentraci. Ze spor testovaných hub se připraví suspenze o takové koncentraci, při které je patrně 25 až 30 spor v kapce v zorném poli mikroskopu při zvětšení 100- až 160násobném. 1 ml suspenze spor se přidá pipetou k 1 ml roztoku účinné látky, ponechá se 30 minut stát, nakonec se nanese na agarovou živnou půdu. Houby se inokulují až do silného vývoje, pak se hodnotí v kontrolním testu na základě následující stupnice:

1. = žádný vývoj (0 % kontroly)
2. = slabý vývoj (10 % kontroly)
3. = střední vývoj (50 % kontroly)
4. = silný vývoj (100 % kontroly)

Získané hodnoty hodnocení, jejich střední hodnota a procentická hodnota, jakož i fungicidní účinnost jsou uvedeny v tabulce A.

Fungicidní účinnost vůči

Aspergillus niger [A] účinná látka	a	Botrytis cinerea [B]				Průměr	vývoj v %		účinnost v %			
		[B]					[A]	[B]	[A]	[B]		
účinná látka	koncentrace účinné látky (ppm)	1	2	3	4	vývoj průměr	1	2	3	4		
1	10 000	2	2	3	3	2,5	3	3	2	2	30	70
	2 000	3	3	3	3	3	3	2	4	3	50	50
	400	3	3	3	3	3	3	3	3	3	50	50
	80	3	4	4	3	3,5	4	3	4	3	75	25
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	0
2	10 000	2	3	3	2	2,5	3	3	3	2	30	60
	2 000	3	3	3	2	2,75	3	3	3	3	40	50
	400	3	3	3	3	3	3	4	3	4	75	25
	80	4	3	4	3	3,5	4	4	4	3	82 až 83	17 až 18
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	0
3	10 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	100
	2 000	1	2	1	2	1,5	1	1	2	1	5	95
	400	2	3	1	2	2	2	3	2	2	10	80
	80	3	2	3	2	2,5	2	3	3	3	30	60
	16	4	4	3	3	3,5	4	3	4	3	75	25
4	10 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	100
	2 000	1	1	2	2	1,5	2	2	2	2	5	95
	400	2	3	1	2	2	2	3	2	2	10	80
	80	3	2	3	2	2,5	2	3	3	3	30	60
	16	4	4	3	3	3,5	4	3	4	3	75	25
5	10 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	100
	2 000	1	1	2	2	1,5	2	2	2	2	5	95
	400	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	80
	80	3	3	2	3	2,75	3	3	3	3	40	50
	16	3	4	3	4	3,5	4	4	4	4	100	0
5	10 000	2	2	2	2	2	2	2	2	1	10	92 až 93
	2 000	3	2	3	2	2,5	2	2	3	3	30	70
	400	3	3	3	3	3	3	3	3	3	50	50
	80	3	4	3	4	3,5	3	4	4	4	82 až 83	17 až 18
	16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	0

účinná látka	koncentrace účinné látky (ppm)	(A)					(B)			Průměr	vývoj v %		účinnost v %	
		1	2	3	4	vývoj průměr	1	2	3	4	(A)	(B)	(A)	(B)
6	10 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100
	2 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100
	400	2	2	2	2	2	2	2	2	1,75	10	7 až 8	90	92 až 93
	80	3	2	2	3	2,5	2	2	2	2	30	10	70	90
	16	3	3	4	4	3,5	3	3	4	4	75	62 až 63	25	37 až 38
A	10 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100
	2 000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	100	100
	400	2	3	2	3	2,5	2	2	2	2	30	10	70	90
	80	3	3	3	2	2,75	2	3	3	2,5	40	30	60	70
	16	3	3	4	4	3,75	3	3	4	3,5	82 až 83	75	17 až 18	25
kontrola	—	4	4	4	4	4	4	4	4	4	100	100	0	0

Příklad B

Herbicidní účinnost

Tento příklad slouží k důkazu toho, že sloučeniny podle vynálezu nevykazují herbicidní, ale jen fungicidní účinnost jako v příkladu A.

Květináče s povrchem $1,64 \text{ dm}^2$ se naplní

písečnou půdou a osázejí 30 semeny *Sinapis arvensis* a *Setaria glauca* v hloubce 0,5 cm. Premergentní ošetření bylo provedeno přímo na výsadbě, postemergentní ošetření 10 dnů po vyklíčení emulgovatelným koncentrátem s obsahem 10% účinné látky. Získané ED₅₀ hodnoty (median efficient dose) jsou uvedeny v tabulce B.

Tabulka B

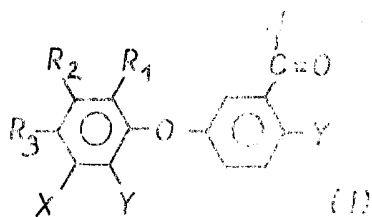
účinná látka	dávka (kg · ha ⁻¹)	preemer- gentně (%)	ED ₅₀	Sinapsis arvensis postemer- gentně (%)	ED ₅₀	preemer- gentně (%)	Setaria glauca ED ₅₀	postemer- gentně (%)	ED ₅₀
{A}	0,1	0	0,6	18	0,35	0	0,5	0	0,2
	0,33	20		45		10		10	
	1	73		80		90		72	
	3	98		96		100		100	
	9	100		100		100		100	
1	0,1	0	∞	0	∞	0	> 9	0	∞
	0,73	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		0		0		0	
	9	0		0		10		0	
2	0,1	0	∞	0	> 9	20	9	0	9
	0,33	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		0		0		30	
	9	0		10		10		40	
3	0,1	0	∞	0	9	30	∞	50	∞
	0,33	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		0		0		0	
	9	0		10		0		0	
4	0,1	0	∞	0	∞	0	∞	0	8
	0,33	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		0		0		0	
	9	0		10		0		0	

249535

účinná látka	dávka (kg · ha ⁻¹)	preemer- gentně (%)	ED ₅₀	Setaria glauca postemer- gentně (%)	ED ₅₀	preemer- gentně (%)	Setaria glauca ED ₅₀	postemer- gentně (%)	ED ₅₀
5	0,1	0	∞	0	> 9	0	> 9	0	> 9
	0,33	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		0		20		0	
	9	0		0		30		30	
6	0,1	0	> 9	0	> 9	0	> 9	0	> 9
	0,33	0		0		0		0	
	1	0		0		0		0	
	3	0		10		0		20	
	9	0		30		0		30	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje deriváty fenoxymethylaldehydu obecného vzorce I



kde

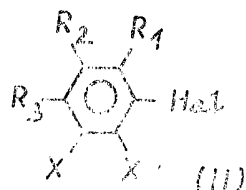
R₁ a R₃ znamenají trifluormethyl nebo nitroskupinu, přičemž R₁ a R₃ nemohou současně znamenat stejnou skupinu,

R₂ znamená vodík nebo 3-formylfenoxy-skupinu,

X znamená vodík nebo chlor a

Y znamená vodík nebo nitroskupinu.

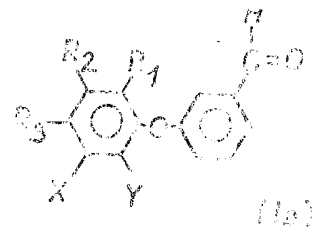
2. Způsob výroby fenoxymethylaldehydu obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 3-hydroxybenzaldehyd nebo jeho sůl s alkalickým kovem nechá reagovat se substituovaným derivátem benzenu obecného vzorce II



kde

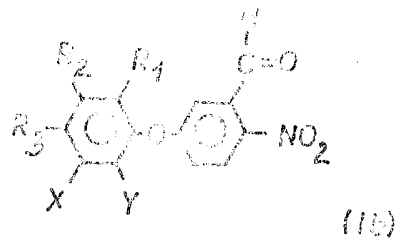
R₁, R₂, R₃, X a Y mají význam uvedený shora,

Hal znamená halogen, výhodně chlor, v přítomnosti inertního ředidla, získaný fenoxymethylaldehyd obecného vzorce Ia



kde

R₁, R₂, R₃, X a Y mají výše uvedený význam, se izoluje a popřípadě nitruje a získaný fenoxymethylaldehyd obecného vzorce Ib



kde

R₁, R₂, R₃, X a Y mají výše uvedený význam, se izoluje.