



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 160440

(51) Int. Cl.⁴ C 07 D 405/06,
A 01 N 43/50, 43/647

(21) Patentøknad nr. 831720
(22) Inngivelsesdag 13.05.83
(24) Løpedag 13.05.83
(62) Avdelt/utskilt fra øknad nr.

(86) Internasjonal øknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 15.11.83
(44) Utlegningsdag 09.01.89

(71)(73) Søker/Patenthaver **BASF AKTIENGESELLSCHAFT,**
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen/Rhein,
BRD.

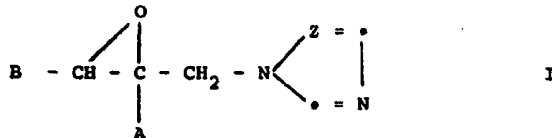
(72) Oppfinner **BERND JANSSEN,** Ludwigshafen,
NORBERT MEYER, Ladenburg,
ERNST-HEINRICH POMMER, Limburgerhof,
EBERHARD AMMERMANN, Ludwigshafen,
BRD.

(74) Fullmektig **Cand.mag. Johan H. Gørbitz,**
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 14.05.82, DE, nr. P 32 18 130.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **AZOLYLMETYLOKSIRANER, FUNGICIDER INNEHOLDENDE SLIKE FORBINDELSER, OG FREMGANGSMÅTE TIL BEKJEMPELSE AV SØPPER.**

(57) Sammendrag **Azolylmetyloksiraner med formelen I**



hvor

A og B er like eller forskjellige og uavhengig av hverandre betyr alkyl med 1 - 4 karbonatomer, naftyl, bifenylyl eller fenyl, hvor fenylresten kan være substituert med halogen, nitro, alkyl, alkoksy eller halogenalkyl, hvert med 1 - 4 karbonatomer, fenoksy eller fenylsulfonyl-gruppen,

Z betyr CH eller N,

samt disses planteforlikelige syreaddisjonssalter og metallkomplekser og fungicider inneholdende disse forbindelser.

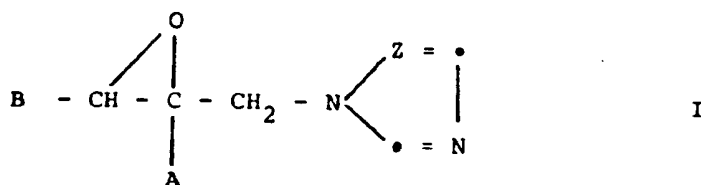
(56) Anførte publikasjoner **Norsk (NO) patent nr. 145137.**

Den foreliggende oppfinnelse angår nye azolylmetyl-oksiraner, fungicider som inneholder slike forbindelser, og fremgangsmåte til bekjempelse av sopper. Det vises til henholdsvis krav 1, 2 og 3.

Det er kjent å anvende azolforbindelser, eksempelvis azolylmetylkarbinoler eller azolylmetylketoner (BRD-off.skrift 24 31 407 og FR-patent 2 249 616), som fungicider. Deres virkning er imidlertid ikke tilfredsstillende.

Fra norsk patent 145 137 er det kjent forbindelser som ligner forbindelsene ifølge foreliggende oppfinnelse, og som kan anvendes som fungicider. Sammenligningsforsøk har imidlertid vist at forbindelser ifølge foreliggende oppfinnelse oppviser fordeler overfor forbindelser som er kjent fra nevnte patent, jevnfør forsøk 7 og 8.

Det ble funnet at azolylmetyloksiraner med formelen I



hvor

A og B er like eller forskjellige og uavhengig av hverandre betyr alkyl med 1-4 karbonatomer, naftyl, bifenyl eller fenyl, hvor fenylresten kan være mono- eller di-substituert med halogen eller monosubstituert med alkyl, alkoksy eller halogenalkyl, hvert med 1-4 karbonatomer, eller fenylsulfonylgruppen, Z betyr CH eller N, samt deres plantefermeliklige syreaddisjons-salter har en god fungicid virkning.

De nye forbindelser med formelen I inneholder chirale sentra og erholdes i alminnelighet i form av racemater eller som diastereomer-blandinger av erythro- og threo-former.

Erythro- og threo-diastereomerene kan ved de nye forbindelser isoleres i ren form eksempelvis ved hjelp av oppløselighetsforskjeller eller ved søyle-kromatografi. Ut fra slike enhetlige diastereomerpar kan man med kjente metoder fremstille enantiomerer. Både disse og deres blandinger

160440

2

(racemater) omfattes av den foreliggende oppfinnelse. Som fungicide midler kan man anvende både de enhetlige diastereomerer, henholdsvis enantiomerene, og deres blandinger.

A og B betyr eksempelvis metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl-sek.butyl, iso-butyl, tert.-butyl, 1-naftyl, 2-naftyl, p-bifenyl, fenyl, 2-klorfenyl, 3-klorfenyl, 4-klorfenyl, 4-fluorfenyl, 4-bromfenyl, 2,4-diklorfenyl, 3-4-diklorfenyl, 3,5-diklorfenyl, 2-metoksyfenyl, 3-metoksyfenyl, 4-metoksyfenyl, 4-etoksyfenyl, 4-tert.-butoksyfenyl, 4-metylfenyl, 4-etylfenyl, 4-isopropylfenyl, 4-tert.-butylfenyl, 3-trifluormetylfenyl, 4-trifluormetylfenyl og 4-fenylsulfonylfenyl.

Syreaddisjonssalter er eksempelvis hydrokloridene, bromidene, sulfatene, nitratene, fosfatene, oksalatene eller dodecyl-benzensulfonatene. Saltenes virkningsevne er basert på kationet, slik at anionet kan velges fritt. Ikke-fytotoksiske anioner foretrekkes. De fremstilles ved omsetning av azolyl-metyloksiranene med de tilsvarende syrer.

De nye fungicide forbindelser med formelen I kan fremstilles ved at et oksiran med formelen II



hvor A og B har den ovenfor angitte betydning, og L er en nukleofil substituerbar avgangsgruppe, såsom klor, brom, butylsulfonyloksy- eller 4-metylfenylsulfonyloksy-, omsettes med et azol med formelen III



hvor Me fortrinnsvis er et metallatom såsom natrium eller kalium.

Reaksjonen blir eventuelt utført i nærvær av et løsnings- eller fortynningsmiddel, eventuelt under tilsetning av en uorganisk eller organisk base og eventuelt under tilsetning av en reaksjonsaksellerator ved temperaturer mellom -10 og 120°C . Til de foretrukne løsnings- og fortynningsmidler hører ketoner, såsom aceton, metyletylketon eller cykloheksanon, nitriler såsom acetonitril, estere såsom eddiksyreetyleter, etere såsom dietyleter, tetrahydrofuran eller dioksan, sulfoksyder såsom dimetylsulfoksyd, amider såsom dimetylformamid, dimetylacetamid eller N-metylpyrrolidon, ennvidere sulfolan eller tilsvarende blandinger.

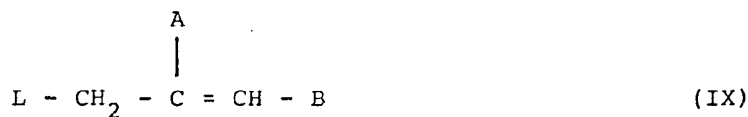
Egnede baser som eventuelt kan anvendes som syrebindende middel ved reaksjonen, er eksempelvis alkalihydroksyder såsom litium-, natrium- eller kaliumhydroksyd; alkalikarbonater såsom natrium- eller kaliumkarbonat eller natrium- og kaliumhydrogenkarbonat, overskudd av 1,2,4-triazol, pyridin eller 4-dimetylaminopyridin. Man kan imidlertid også anvende andre vanlige baser.

Som reaksjonsaksellerator anvendes fortrinnsvis metallhalogenider såsom natriumiodid eller kaliumiodid, kvaternære ammoniumsalter såsom tetrabutylammoniumklorid, -bromid eller -iodid, benzyl-trietylammoniumklorid eller -bromid eller krone- etere såsom 12-krone-4, 15-krone-5, 18-krone-6, dibenzo-18-krone-6 eller dicykloheksan-18-krone-6.

Omsetningene utføres i alminnelighet ved temperaturer mellom -10 og 120°C , med eller uten anvendelse av trykk, og kontinuerlig eller diskontinuerlig.

Utgangsforbindelsene II er nye.

Man fremstiller dem ved epoksydering av olefiner med formelen IX



Alminnelige fremgangsmåter til syntese av oksiraner ut fra olefiner er kjente (se f.eks. Dittus in Houben-Weyl-Müller, Metho-

den der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, bind VI, 3, s. 385 o.v.).

Under de der angitte eller tilsvarende modifiserte betingelser oksyderer man olefinene IX med peroksykarboksylsyrer, såsom perbenzosyre, 3-klorperbenzosyre, 4-nitroperbenzosyre, monoperftalsyre, pereddiksyre, perpropionsyre, permaleinsyre, monoperravsyre, perpelargonsyre eller trifluorpereddiksyre i indifferente løsningsmidler, fortrinnsvis klorerte hydrokarboner, såsom metylenklorid, kloroform, karbontetraklorid, dikloretan, men eventuelt også i eddiksyre, eddiksyreester, aceton eller dimetylformamid, eventuelt i nærvær av en puffer såsom natriumacetat, natriumkarbonat, natriumhydrogenkarbonat, dinatriumhydrogenfosfat. Man arbeider mellom 10 og 100°C og katalyserer reaksjonen eventuelt med eksempelvis iod, natriumwolframmat eller lys. Egnet for oksydasjonen er også alkaliske løsninger av hydrogenperoksyd (ca. 30 prosentig) i metanol, etanol, aceton eller acetonitril ved 25 - 30°C, såsom alkylhydroperoksyder, eksempelvis tert.-butylhydroksyd, under tilsetning av en katalysator, f.eks. natriumwolframmat, perwolframsyre, molybdenkarbonyl eller vanadylacetylacetonat. De nevnte oksydasjonsmidler kan delvis fremstilles in situ.

Forbindelsene IX er i vidtgående grad nye. De fremstilles ved at olefiner med formelen X



halogeneres eller oksyderes i allylstilling etter prinsippielt kjente metoder. Egnede halogeneringsreagenser er N-klor- og N-bromsuccinimid i halogenerte hydrokarboner, såsom karbontetraklorid, trikloretan eller metylenklorid, ved temperaturer mellom 20 og 120°C. For allyloksydasjonen anvendes perestere såsom perbenzosyre-tert.-butylester eller pereddiksyre-tert.-butylester i nærvær av et tungmetallsalt som eksempelvis kobber(I)-klorid eller kobber(I)-bromid. Det anvendes inerte løsningsmidler ved temperaturer mellom 10 og 100°C.

De delvis ennå ukjente forbindelser X kan fremstilles i henhold til alminnelig kjente fremgangsmåter til olefinsyntese

(Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972 bind. V, 1b).

De således fremstilte forbindelser med formelen I isoleres etter vanlige metoder og blir eventuelt rensset og eventuelt om-satt med syrer til salter.

De følgende eksempler og forskrifter vil belyse fremstil-lingen av de nye forbindelser og deres forløperprodukter.

Forskrift 1

Til en oppløsning av 229 g 2,4-diklorbenzyltrifenylfosfo-niumklorid i 800 ml tørr metanol ble det ved 10°C tilsatt 63,6 g kalium-tert.-butylat i 300 ml tørr metanol, og etter en halv time ble det tilsatt 77,2 g 4-kloracetofenon. Reaksjons-oppløsningen ble kokt i 3 timer under tilbakesløp, deretter ble det utskilt salt frafiltrert ved romtemperatur, og filtratet ble inndampet i vakuum. Separasjon fra trifenyfosfinoksyd ble oppnådd ved digererering av residuet med petroleter (50 - 70°C), og oppløsningen ble inndampet i vakuum.

Residuet ble opptatt i 1 liter karbontetraklorid og kokt med 81,7 g N-bromsuccinid og 4 g 2,2'-azoisosmørsyredinitril under tilbakesløp. Etter endt reaksjon ble succinimidet fra-skilt ved filtrering, filtratet ble inndampet i vakuum og resi-duet rekrystallisert fra metanol. Det erholdtes 73,4 g (38,8%) Z-1-(2,4-diklorfenyl)-2-(4-klorfenyl)-3-brompropen-1 ved smel-tepunkt 128°C.

Forskrift 2

Til 14,6 g magnesiumspon i 400 ml tørr dietyleter tildryp-pes 118 g 2,4-diklorbenzylklorid ved koketemperatur. Etter endt reaksjon tilsettes 77,3 g 4-kloracetofenon oppløst i 400 ml tørr dietyleter. Deretter spalter man med vandig ammonium-kloridoppløsning, fraskiller den organiske fase, vasker den nøy-tral og tørker over natriumsulfat. Etter inndampning i vakuum opptas residuet i 1 liter toluen og oppvarmes med 4 g 4-metyl-benzensulfonsyre til tilbakesløp under anvendelse av vannfraskil-ler. Etter endt dehydratisering blir toluenfasen vasket med natriumkarbonatoppløsning og tørket over natriumsulfat, og løs-ningsmiddelet avdampes. Residuet gir fra metanol 107 g (81,9%) E-1-(2,4-diklorfenyl)-2-(4-klorfenyl)-propen-1 ved smeltepunkt

160440

6

84 - 85°C.

Forskrift 3

104 g E-1-(2,4-diklorifenyl)-2-(4-klorfenyl)-propen-1 kokes under tilbakeløp sammen med 62,3 g N-bromsuccinimid og 5 g 2,2'-azoisosmørsyredinitril i 1 liter karbontetraklorid, det utskilte succinimid frafiltreres, og filtratet inndampes i vakuu.

Behandling av residuet med metanol gir 91,5 g (69,4%) Z-1-(2,4-diklorfenyl)-2-(4-klorfenyl)-3-brompropen-1 med smeltepunkt 128°C.

Forskrift 4

58,9 g Z-1-(2,4-diklorfenyl)-2-(4-klorfenyl)-3-brompropen-1 kokes under tilbakeløp sammen med 52,3 g 3-klorperoksybenzoesyre i 590 ml kloroform. Etter endt reaksjon ble kloroformfasen vasket syrefri med vandig natriumhydrogenkarbonatopløsning og vann, tørket over natriumsulfat og inndampet i vakuu. Fra residuet beholdtes med metanol to krystallfraksjoner:

4.1 41,3 g (70,2%) 2-brommetyl-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)oksiran (Isomer A) med smeltepunkt 98 - 99°C, og

4.2 12 g (20,4%) 2-brommetyl-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)oksiran (Isomer B) med smeltepunkt 93 - 95°C.

EKSEMPEL 1

En oppløsning av 10 g 2-brommetyl-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)oksiran (Isomer A) i 50 ml N,N-dimetylformamid ble ved 100°C dråpevis tilsatt til en smelte av 15,6 g imidazol og 1,37 g natriummetylat, fra hvilken man på forhånd hadde avdestillert den frigitte metanol. Etter 8 timer ble reaksjonsopløsningen helt over i vann og ekstrahert med eddiksyreetyleter; den organiske fase ble vasket med vann, tørket over natriumsulfat og inndampet i vakuu. Residuet ble kromatografert med metylenklorid/metanol (100 : 2) i en kiselsyregelkolonne. De rensede fraksjoner ble inndampet og krystallisert fra diisopropyleter. Det beholdtes 4,6 g (47,5%) 2-(1H-imidazol-1-yl-metyl)-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)oksiran (Isomer A) med smeltepunkt 102 - 103°C (forbindelse 1).

EKSEMPEL 2

6,2 g imidazol og 1,3 g natriumhydrid (50 prosentig dispersjon i mineralolje) ble dispergert i 50 ml N,N-dimetylformamid, hvorefter det ved romtemperatur (20°C) ble tilsatt en oppløsning av 12 g 2-brommetyl-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)-oksiran (Isomer B) og 5 g kaliumiodid i 50 ml N,N-dimetylformamid. Etter 8 timer ble reaksjonsoppløsningen helt over i vann og ekstrahert med eddiksyreetyleter. Den organiske fase ble vasket med vann og tørket over natriumsulfat, og løsningsmiddelet ble avdampet i vakuum.

Residuet ble rekrystallisert fra diisopropyleter og ga 9,4 g (83,5%) 2-(1H-imidazol-1-yl-metyl)-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)oksiran (Isomer B) med smeltepunkt 109°C (forbindelse 2).

EKSEMPEL 3

20,9 g 1,2,4-triazol og 4,4 g natriumhydrid (50 prosentig dispersjon i mineralolje) ble dispergert i 150 ml N,N-dimetylformamid, hvorefter det ved romtemperatur ble tilsatt en oppløsning av 39,2 g 3-brommetyl-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)-oksiran (Isomer A) og 16,6 g kaliumiodid i 150 ml N,N-dimetylformamid. Etter 8 timer ble opparbeidelsen utført som i eksempel 2, hvorved det fra diisopropyleter erholdtes 31 g (81,9%) 2-(1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-2-(4-klorfenyl)-3-(2,4-diklorfenyl)-oksiran (Isomer A) med smeltepunkt 119°C (forbindelse 3).

På tilsvarende måte ble de i nedenstående tabell angitte forbindelser fremstilt, hvis smeltepunkter (Sm.p.) er angitt. Strukturen ble bestemt ved hjelp av ¹H-NMR- eller ¹³C-NMR-analysemetoder.

Eks. nr.	A	B	Z	Diastereomer	Sm.p. (°C)
1	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH A		102-103
2	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH B		109
3	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N A		119
4	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH A		152-153
5	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH A x 1/2	CuCl ₂	198-200
6	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH A		143-144
7	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH A		103
8	4-Br-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH A		107-108
9	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH A		135
10	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH A		138
11	4-Br-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₂	N A		133-134
12	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH B		113-117,5
13	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH A		98-104
14	C(CH ₃) ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	N A		79-80
15	C(CH ₃) ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH A x HCl		214-216
16	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	N A x HCl		148
17	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH A		75
18	(CH ₃) ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N A		124
19	C(CH ₃) ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH A		95
20	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH B		160-162

Eks. nr.	A	B	Z	Diastereomer	Sm.p. (°C)
21	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	N	A	176-177
22	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	132-134
23	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	105-108
24	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	B	80-85
25	CH ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A:B = 1:1	70-81
26	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	100-152
27	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	105-107
28	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	101-113
29	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	108-111
30	4-Cl-C ₆ H ₄	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	CH	A x HCl	173
31	4-Cl-C ₆ H ₄	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	N	A	77
32	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	159-161
33	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	101-104
34	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	N	A	107-109
35	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	CH	A	77-78,5
36	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	N	A x HCl	131-132
37	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH	A	108-110
38	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	CH	A	130-132
39	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	105-106
40	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N	A	116-118

Eks. nr.	A	B	Z	Diastereomer	Sm.p. (°C)
41	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	114-115
42	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N	A	106-110
43	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	163-165
44	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N	A	115-120
45	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	115-120
46	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	N	A	112-117
47	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	N	A	115-119
48	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	CH	A	114-116
49	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	CH	B	179-181
50	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	CH	A	135-139
51	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	N	B	219-223
52	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	N	B	210-213
53	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	N	A	108-110
54	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	CH	A	Harpiks
55	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	CH	B	118-121
56	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	N	A	Harpiks
57	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	N	B	Harpiks
58	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	193-195
59	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	B	204-205
60	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	132-135
61	4-(SO ₂ -C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	B	175-177

Eks. nr.	A	B	Z	Diastereomer	Sm.p. (°C)
84	2-C ₁₀ H ₇	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH	A	135
85	2-C ₁₀ H ₇	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	N	A	151
88	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	115-120
89	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	105-108
90	2-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	A	140
91	2-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	N	A	107
92	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-Br-C ₆ H ₄	N	A	130-134
93	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	CH	B	142-143

De nye forbindelser og deres salter utmerker seg ved en fremragende aktivitet mot et bredt spektrum av plantepatogene sopper, spesielt fra den klasse som omfatter ascomyceter og basidiomyceter. De er delvis systemisk virksomme og kan anvendes som blad- og jordfungicider. Videre kan de anvendes ved materialbeskyttelse.

Særlig interessante er de fungicide forbindelser for bekjempelse av et høyt antall sopper på forskjellige kulturplanter eller deres frø, spesielt hvete, rug, bygg, havre, ris, mais, bomull, soya, kaffe, bananer, jordnøtter, sukkerrør, frukt og pryddplanter i hagebruket, samt grønnsaker - såsom agurker, bønner og gresskarvekster.

De nye forbindelser er særlig godt egnet for bekjempelse av de følgende plantesykdommer.

Erysiphe graminis (ekte meldugg) i korn, *Erysiphe cichoracearum* (ekte meldugg) på gresskarvekster, *Podosphaera leucotricha* på epler, *Uncinula necator* på (vin)ranker, *Erysiphe plygoni* på bønner, *Sphaerotheca pannosa* på roser, *Puccinia*-arter på korn, *Rhizoctonia solani* på bomull, samt *Helminthosporium*-arter på korn, *Ustilago*-arter på korn og sukkerrør, *Rhynchosporium secalis* på korn, *Venturia inaequalis* (epleskurv), *Botrytis cinerea* på jordbær og (vin)ranker, *Septoria nodorum* på korn.

Forbindelsene anvendes ved at plantene besprøytes eller bestøves med de virksomme stoffer eller ved at plante frøene behandles med de virksomme stoffer. Anvendelsen skjer før eller etter at plantene eller frøene er infisert med soppene.

Følgende tre- og malingmisfargende sopper, forråtnelses-sopper og tre-ødeleggende sopper kan, eksempelvis, bekjempes med midlene ifølge oppfinnelsen: *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma pityophila*, *Ceratocystis spec.*, *Paecilomyces variotii*, *Hormiscium spec.*, *Stemphylium spec.*, *Phoma violacea*, *Cladosporium herbarum*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Humicola grisea*, *Merulius lacrimans*, *Coniophora puteana*, *Lentinus lepideus*, *Lenzites trabea*, *Trametes versicolor*, *Stereum hirsutum*, *Fomes annosus*.

De nye substanser kan omdannes til de vandige preparater, såsom oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, støvformige midler, pulvere, pastaer og granulater. Bruksformene retter seg

helt etter anvendelsesformålet; de skal i hvert enkelt tilfelle gi en mest mulig fin og ensartet fordeling av den virksomme substans. Preparatene fremstilles på kjent måte, eksempelvis ved fortynning av det virksomme stoff med løsningsmidler, og/eller bærermaterialer, eventuelt under anvendelse av emulgeringsmidler og dispergeringsmidler, hvorved det når vann benyttes som fortynningsmiddel, også kan anvendes andre organiske løsningsmidler som hjelpeløsningsmiddel. Som hjelpestoffer blir det da i det vesentlige tale om: løsningsmidler såsom aromater (eksempelvis xylen, benzen), klorerte aromater (eksempelvis klorbenzener), parafiner (eksempelvis jordoljefraksjoner), alkoholer (eksempelvis metanol, butanol), aminer (eksempelvis etanolamin, dimetylformamid) og vann; bærermaterialer såsom naturlig stenmel (eksempelvis kaoliner, aluminiumoksyd-baserte materialer, talkum, kritt) og syntetisk stenmel (eksempelvis høydispers kiselsyre, silikater); emulgeringsmidler såsom ikke-ionogene og anioniske emulgeringsmidler (eksempelvis polyoksyetylen-fettalkohol-etere, alkylsulfonater og arylsulfonater) og dispergeringsmidler såsom lignin, sulfittavluter og metylcellulose.

De fungicide midler inneholder i alminnelighet mellom 0,1 og 95, fortrinnsvis mellom 0,5 og 90, vektprosent virksomt stoff.

De mengder som anvendes ligger, alt etter arten av den ønskede effekt, mellom 0,1 og 3 kg virksomt stoff eller mer pr. hektar. De nye forbindelser kan også anvendes ved materialbeskyttelse. Ved anvendelse av de virksomme stoffer for materialbeskyttelse, eksempelvis som fungicider for maling og lignende, og myk-polyvinylklorid, utgjør de anvendte mengder 0,05 - 5% (vektprosent) virksomt stoff, beregnet på den samlede vekt av den maling som skal konserveres, henholdsvis det polyvinylklorid som skal gjøres mikrocid. De nye virksomme stoffer kan anvendes for tre-beskyttelse i preparater såsom oppløsninger, emulsjoner, pastaer og oljedispersjoner. Preparatene inneholder i alminnelighet mellom 0,1 og 95 vektprosent virksomt stoff, fortrinnsvis 0,25 - 50%. De anvendte mengder utgjør, alt etter arten av den ønskede effekt, 0,25 - 8 g virksomt stoff pr. m² av den tre-overflate som skal beskyttes eller 50 - 4000 g virksomt stoff pr. m³ tre. Maling og lignende

gis et innhold av virksomt stoff på 1,5 - 2 vektprosent. For beskyttelse av treverksmaterialer blir de virksomme stoffer tilsatt som emulsjon eller ved blandemetoden til klebestoffet i mengder på 2 - 6 vektprosent.

Anvendelsen av de virksomme stoffer skjer ved påstrykning, sprøyting, dusjing, dypping eller trykkimpregnerings- eller diffusjonsmetoden.

Midlene eller de derav fremstilte bruksferdige preparater, såsom oppløsninger, emulsjoner, suspensjoner, pulvere, støv, pastaer eller granulater, anvendes på kjent måte, eksempelvis ved dusjing, sprøyting, forstøvning, utspredning, beising eller uthelling.

Eksempler på slike preparater er:

- I. Man blander 90 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 5 med 10 vektdeler N-metyl-alfa-pyrrolidon og oppnår en oppløsning som er egnet til bruk i form av meget små dråper.
- II. 10 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 7 oppløses i en blanding bestående av 90 vektdeler xylen, 6 vektdeler av addisjonsproduktet av 8 - 10 mol oljesyre-N-monoetanolamid, 2 vektdeler av kalsiumsaltet av dodecylbenzensulfonsyre og 2 vektdeler av addisjonsproduktet av 40 mol etylenoksyd og 1 mol ricinusolje. Oppløsningen finfordeles i vann, hvorved det erholdes en vandig dispersjon.
- III. 20 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 8 oppløses i en blanding bestående av 60 vektdeler cykloheksanon, 30 vektdeler isobutanol, 10 vektdeler av addisjonsproduktet av 40 mol etylenoksyd og 1 mol ricinusolje. Oppløsningen finfordeles i vann, og ved det erholdes en vandig dispersjon.
- IV. 20 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 10 oppløses i en blanding bestående av 25 vektdeler cykloheksanon, 65 vektdeler av en mineraloljefraksjon med kokepunkt 210 - 280°C og 10 vektdeler av addisjonsproduktet av 40 mol etylenoksyd og 1 mol ricinusolje. Oppløsningen finfordeles i vann, hvorved det erholdes en vandig dispersjon.
- V. 80 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 14 blandes

godt med 3 vektdeler av natriumsaltet av diisobutylnaftalin- α -sulfonsyre, 10 vektdeler av natriumsaltet av en ligninsulfonsyre fra en sulfittavlut og 7 vektdeler pulverformig kisel-syregel og males i en hammermølle. Blandingen finfordeles i vann, hvorved det erholdes en sprøyteoppslemning.

- VI 3 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 15 blandes godt med 97 vektdeler findelt kaolin. Det erholdes på denne måte et støvformig middel som inneholder 3, vektprosent av det virksomme stoff.
- VII 30 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 16 blandes godt med en blanding av 92 vektdeler pulverformig kisel-syregel og 8 vektdeler parafinolje påsprøytet på overflaten av denne kisel-syregel. Det erholdes på denne måte et preparat av det virksomme stoff med god hefteevne.
- VIII 40 vektdeler av forbindelsen ifølge eksempel 18 blandes godt med 10 vektdeler av natriumsaltet av et fenolsulfonsyre-urea-formaldehyd-kondensat, 2 vektdeler kisel-syregel og 48 deler vann. Det erholdes en stabil vandig disper-sjon.
- IX 20 deler av forbindelsen ifølge eksempel 40 blandes godt med 2 deler av kalsiumsaltet av dodecylbensensulfonsyre, 8 deler fettalkoholpolyglykoleter, 2 deler av natriumsal-tet av et fenolsulfonsyre-urea-formaldehyd-kondensat og 68 deler av en parafinisk mineralolje. Det erholdes en stabil oljeaktig dispersjon.
- X For fremstilling av et oljeaktig tre-beskyttelsesmiddel med 1% virksomt stoff ble først 1 del (vekt-del) av det virksomme stoff 42 under svak oppvarmning oppløst i 55 deler av en aromatrik bensinfraksjon. Deretter ble 10 deler av en alkylharpiks tilsatt og fylt opp til 100 de-ler med testbensin ved romtemperatur.
- På tilsvarende måte fremstilles oljeaktige tre-be-skyttelsesmidler med 0,25 - 5 vektprosent av det virksomme stoff.

For fremstilling av vannavvisende impregnerings-be-strykningsmidler kan det til de oljeaktige trebeskyttel-

sesmidler tilsettes såkalte "water repellents". Egnede substanser er eksempelvis sinkstearat, aluminiumstearat, voks. Ennvidere kan det for oppnåelse av fargeeffekter innarbeides uorganiske eller organiske pigmenter i preparatene.

For beskyttelse av tre mot soppangrep påføres vanligvis 50 - 200 ml av det nevnte oljeaktige tre-beskyttelsesmiddel pr. m² tre-overflate ved påstrykning, sprøyting eller dypping.

Midlene ifølge oppfinnelsen kan i disse anvendelsesformer også foreligge sammen med andre virksomme stoffer, som eksempelvis herbicider, insektisider, vekstregulerende midler og fungicider, eller de kan blandes og utspreides sammen med gjødningsstoffer. Ved blanding med fungicider oppnås i mange tilfelle en utvidelse av det fungicide virkningsspektrum.

Den følgende liste over fungicider med hvilke forbindelsene ifølge oppfinnelsen kan kombineres, skal belyse kombinasjonsmulighetene, men ikke oppfattes begrensende.

Fungicider som kan kombineres med forbindelsene ifølge oppfinnelsen, er eksempelvis:

Svovel,

ditiokarbamater og deres derivater, såsom

ferridimetylditiokarbamat,

sinkdimetylditiokarbamat,

mangan-sink-etylendiamin-bis-ditiokarbamat og

sinketylenbisditiokarbamat,

tetrametyltiuramdisulfider,

ammoniak-kompleks av sink-(N,N-etylen-bis-ditiokarbamat)

og

N,N'-polyetylen-bis-(tiokarbamoyl)-disulfid,

sink-(N,N'-propylen-bis-ditiokarbamat),

ammoniak-kompleks av sink-(N,N'-propylen-bis-ditiokarbamat) og

N,N'-polypropylen-bis-(tiokarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivater, såsom

dinitro-(1-metylheptyl)-fenylokrotonat,

2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropylkarbonat;

heterosykliske substanser, såsom

N-(1,1,2,2-tetrakloretyltio)-tetrahydroftalamid,

N-triklormetyltio-tetrahydroftalamid,
 2-heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
 2,4-diklor-6-(o-kloranilino)-s-triazin,
 0,0,dietyl-ftalimidofosfontioat,
 5-amino-1-(bis-(dimetylamino)-fosfinyl)-3-fenyl-1,2,4-triazol),
 2,3-dicyano-1,4-ditioaantrakinon,
 2-tio-1,3,ditio-(4,5-b)-kinoksalin,
 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazol-karbaminsyremetylester,
 4-(2-klorfenylhydrazono)-3-metyl-5-isoksazonon,
 pyridin-2-tio-1-oksyd,
 8-hydroksykinolin og dettes kobbersalt.
 2,3-dihydro-5-karboksanilido-6-metyl-1,4-oksatiin-4,4-dioksyd,
 2,3-dihydro-5-karboksanilido-6-metyl-1,4-oksatiin,
 2-(furyl-(2))-benzimidazol,
 piperazin-1,4-diylbis-(1,(2,2,2-triklor-etyl)-formamid,
 2-(tiazolyl-(4))-benzimidazol,
 5-butyl-2-dimetylamino-4-hydroksy-6-metyl-pyrimidin,
 bis-(p-klorfenyl)-3-pyridinmetanol,
 1,2-bis-(3-etoksykarbonyl)-2-tioureido)-benzen,
 1,2-bis-(3-metoksykarbonyl-2-tioureaido)-benzen,
 og forskjellige fungicider, såsom
 dodecylguanidinazetat,
 3-(3-(3,5-dimetyl-2-oksycykloheksyl)-2-hydroksyetyl)-glutari-
 mid,
 heksaklorbenzen,
 N-diklorfluormetyltio-N',N'-dimetyl-N-fenyl-svovelsyrediamid,
 2,5-dimetyl-furan-3-karboksylysyreanilid,
 2-metyl-benzosyre-anilid,
 2-iod-benzosyre-anilid,
 1-(3,4-dikloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trikloretan,
 2,6-dimetyl-N-tridecyl-morfolin og dettes salter,
 2,6-dimetyl-N-cyklododecyl-morfolin og dettes salter,
 DL-metyl-N-(2,6-dimetyl-fenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-dimetyl-fenyl)-N-(2'-metoksyacetyl)-alanin-metyl-
 ester,
 5-nitro-isoftalsyre-di-isopropylester,
 1-(1',2',4'-triazolyl-1')-[1-(4'-klorfenoksy)]-3,3-dimetylbu-
 tan-2-on,

160440

18

1-(1',2',4'-triazolyl-1')-[1-(4'-klorfenoksy)]-3,3-dimetylbutan-2-ol,
N-(2,6-dimetylfenyl)-N-kloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
N-(n-propyl)-N-(2,4,6-triklorfenoksyetyl)-N'-imidazol-yl-urea,
N-cykloheksyl-N-metoksy-2,5-dimetyl-furan-3-karboksylysyre-amid,
2,4,5-trimetyl-furan-3-karboksylysyreanilid,
5-metyl-5-vinyl-3-(3,5-diklorfenyl)-2,4,diokso-1,3-oksazolidin,
5-metoksymetyl-5-metyl-3-(3,5-diklorfenyl)-2,4-diokso-1,3-oksazolidin,
N-[3-(p-tert.-butylfenyl)-2-metyl-propyl]-cis-2,6-dimetylmorfolin.

N-formyl-N-morfolin-2,2,2-trikloretylacetal,
1-[2-(2,4-diklorfenyl)-4-etyl-1,3-dioksolan-2-yl-metyl]-2H-1,2,4-triazol,
1-[2-(2,4-diklorfenyl)-4-n-propyl-1,3-dioksolan,2-yl-metyl]-1H-1,2,4-triazol.

Organotinnforbindelser, såsom tributyltinnoksyd og tributyltinnbenzoat

metylenbistiocyanat

alkyl-dimetyl-benzylammoniumklorid

cetyl-pyridiniumklorid

klorerte fenoler, såsom tetra- og pentaklorfenol

tetraklorisofthalsyre-dinitril

2-halogenbenzosyareanilid

N-cykloheksyl-N-metoksy-2,5-dimetyl-furan-3-karboksylysyreamid

N,N-dimetyl-N'-fenyl-(N-fluormetyltio)-sulfamid

N-fenyl-N,N'-dimetyl-N'-fluordiklormetyl-tiosulfonyl-diamid

benzimidazol-2-karbaminsyre-metylester

2-tiocyanometyl-tiobenzotiazol

kobbernaftenat

kobber-6-oksykinolin

alkali- og metallsalter av N'-hydroksy-N-cykloheksyl-diazeniumoksyder

For sammenligningsformål ble det i de følgende forsøk som kjente virksomme stoffer anvendt:

1-(2,4-diklorfenyl)-2-(imidazol-1-yl)-etan-1-ol

A

(FR-22 49 616) og

(2,4-diklorfenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-metylketon B
(BRD off.skrift 24 31 407).

FORSØK 1

Virkning mot hvete-meldugg.

Blader av i pottes dyrkede hvete-frøspirer av sorten "Jubilar" ble sprøytet med vandig sprøytevæske som inneholdt 80% (vektprosent) virksomt stoff og 20% emulgeringsmiddel i tørrsubstansen, og 24 timer etter at sprøytebelegget var inntørket, ble bladene pudret med oidier (sporer) av hvete-meldugg (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Forsøksplantene ble deretter stilt opp i drivhus ved temperaturer mellom 20 og 22°C og 75 - 80% relativ fuktighet. Etter 7 dager ble graden av meldugg-utvikling bedømt.

Resultatet av forsøket viser at eksempelvis forbindelsene 1, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 42, 44 og 46 ved anvendelse som 0,025; 0,006; 0,0015 prosentig sprøytevæske hadde en bedre fungicid virkning (eksempelvis 100 prosentig virkning) enn de virksomme stoffer A eller B (eksempelvis 90 prosentig virkning).

FORSØK 2

Virkning mot hvete-brunrust

Blader av i pottes dyrkede hvete-frøplanter av sorten "Jubilar" ble pudret med sporer av brunrust (*Puccinia recondita*). Deretter ble pottene hensatt i et kammer med høy luftfuktighet (90 - 95%) ved 20 - 22°C i 24 timer. Herunder spirte sporene ut, og spire-utløpernetrengte inn i bladveven. De infiserte planter ble deretter besprøytet med vandige sprøytevæsker som inneholdt 80% virksomt stoff og 20% emulgeringsmiddel i tørrsubstansen inntil de var dråpevåte. Etter inntørking av sprøytebelegget ble forsøksplantene oppstilt i drivhus ved temperaturer mellom 20 og 22°C og 65 - 70% relativ fuktighet. Etter 8 dager ble graden av rustsopp-utvikling på bladene bedømt.

Resultatet av forsøket viste at forbindelsene 3, 4, 6, 10, 11, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 41, 42, 43, 44 og 46 ved anvendelse som 0,025; 0,006; 0,0015 prosentig sprøytevæske hadde en bedre fungicid virkning (eksempelvis 100 prosentig virkning) enn de virksomme stoffer A eller B (eksempelvis 50 prosentig virkning).

FORSØK 3

Virkning mot agurk-meldugg

Blader av i pottes dyrkede agurk-frøplanter av sorten "Kinesisk slange" ble i tobladstadiet besprøytet med en sporesuspensjon av agurk-meldugg (*Erysiphe cichoracearum*). Etter ca. 20 timer ble forsøksplantene besprøytet med vandig sprøytevæske som inneholdt 80% virksomt stoff og 20% emulgeringsmiddel i tørrsubstansen inntil de var dråpevåte. Etter inntørkning av sprøytebelegget ble de deretter oppstilt i drivhus ved temperaturer mellom 20 og 22°C, og 70 - 80% relativ fuktighet. For bedømmelse av virkningen av de nye stoffer, ble graden av sopp-utvikling bedømt etter 21 dager.

Resultatet av forsøket viste at eksempelvis forbindelsene 1, 4, 6, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 19, 28, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44 og 45 ved anvendelse som 0,025 prosentig sprøytevæske hadde en god fungicid virkning (eksempelvis 100 prosentig virkning).

FORSØK 4

Virkning mot Botrytis cinerea på paprika

Paprika-frøplanter av sorten "Neusiedler Ideal Elite" ble, etter at 4 - 5 blader var godt utviklet, besprøytet med vandige suspensjoner som inneholdt 80% virksomt stoff og 20% emulgeringsmiddel i tørrsubstansen, inntil plantene var dråpevåte. Etter inntørkning av sprøytebelegget ble plantene besprøytet med en konidie-dispersjon av soppen *Botrytis cinerea* og hensatt i et kammer med høy luftfuktighet ved 22 - 24°C. Etter 5 dager hadde sykdommen på de ubehandlede kontrollplanter utviklet seg så sterkt at de oppståtte bladnekroser dekket den overveiende del av bladene.

Resultatet av forsøket viste at eksempelvis forbindelsene 1, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 19, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 44 og 46 ved anvendelse som 0,05 prosentig sprøytevæske hadde en bedre fungicid virkning (eksempelvis 97 prosentig virkning) enn de virksomme stoffer A eller B (eksempelvis 70 prosentig virkning).

FORSØK 5

Filtrerpapirskiver med en diameter på 13 mm og en tykkelse på 1 mm fuktes med 0,2 ml oppløsninger inneholdende, i hvert tilfelle, 200 deler virksomt stoff pr. million deler oppløsning (ppm). Skivene legges deretter på en 2 prosentig maltekstrakt-agar i petri-skåler som på forhånd separat var podet med sporer av den tre-misfargende sopp *Pullularia pullulans*. Deretter oppbevares skålene i 3 dager ved 22 - 24°C. Etter denne tid har soppen i kontrollskålene utviklet seg meget godt.

Den fungicide virkning av de virksomme stoffer bedømmes ut fra de soppfrie soner (hemningsområder) som finnes rundt filterpapirskivene, som følger:

- Intet hemningsområde (ingen fungicid virkning)
- + lite hemningsområde, 2mm (liten fungicid virkning)
- ++ middels hemningsområde, 2 - 6 mm (god fungicid virkning)
- +++ stort hemningsområde, 6 mm (meget god fungicid virkning)

Virksomt stoff nr.	Virkning mot <i>Pullularia pullulans</i>
22	+++
42	+++
50	+++
Kontroll	-

FORSØK 6

Oppløst i aceton blir de virksomme stoffer, i mengder på 40 ppm tilsatt en flytende 5 prosentig maltekstrakt-agar. Agaren helles i petri-skåler, og etter stivning podes de fungicidholdige næringagarplater sentralt med mycelium av de tre-ødeleggende sopper *Coniophora puteana* og *Trametes versicolor*, av soppen *Chaetomium globosum*, som forårsaker forråtnelse og flekkdannelser, og med sporer av den grønne tre-mugg *Trichoderma viride*.

Skålene oppbevares i 5 dager ved 25°C, hvorefter utviklingen av soppkoloniene på næringssubstratet sammenlignet med kontrollene (uten tilsetning av virksomt stoff) bedømmes:

160440

22

- 0 = ingen soppvekst (soppmycelium drept)
- 1 = liten soppvekst (opptil 1/3 av agaroverflaten bevokst)
- 3 = middels soppvekst (opptil 2/3 av agaroverflaten bevokst)
- 5 = uhemmet soppvekst (hele agaroverflaten bevokst)

Virkning mot ...

Virksomt stoff nr.	Coniophora puteana	Trametes versicolor	Chaetomium globosum	Trichoderma viride
10	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	3	1
22	1	0	1	1
23	0	0	0	0
42	0	0	0	0
44	0	0	1	0
45	0	0	1	0
46	0	0	0	0
48	0	0	0	0
49	0	0	1	0
50	0	0	0	0
Kontroll (uten virksomt stoff)	5	5	5	5

160440

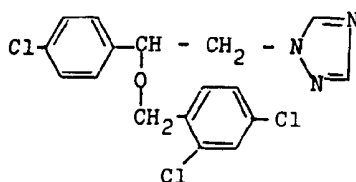
24

FORSØK 7 OG 8 (sammenligningsforsøk)

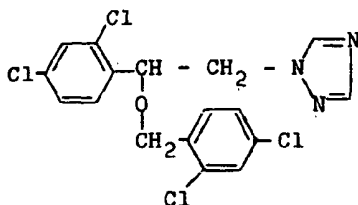
Følgende sammenligningsforsøk ble utført, hvor

Forbindelse 3 = Forbindelse nr. 3 i foreliggende søknad

Forbindelse C = Eksempel 4 i NO 145 137:



Forbindelse D = Eksempel 1 i NO 145 137:



FORSØK 7

Virkning mot hvetebrunnrust

Blader av i pottes dyrkede hvete frøspirer av sorten "Frügold" ble pudret med sporer av brunrust (*Puccinia recondita*). Deretter ble pottene hensatt i 24 timer ved 20-22°C i et kammer med høy luftfuktighet (90-95 %). Herunder spirte sporene ut, og spire-utløperne trengte inn i blad-veven. De infiserte planter ble deretter besprøytet med vandige sprøytevæsker som inneholdt 80 % virksomt stoff og 20 % emulgeringsmiddel i tørr-substansen inntil de var dråpevåte. Etter inntørking av sprøytebelegget ble forsøksplantene hensatt i drivhus ved temperaturer mellom 20 og 22°C og 65-70 % relativ fuktighet. Etter 8 dager ble graden av rustsopp-utvikling på bladene bedømt. Bedømmelsesskala: 0 = intet soppangrep, avtrappet til 5 = totalt angrepet.

160440

25

Virksomt stoff	Angrep på bladene etter påføring av 0,025 %ig vandig preparat av virksomt stoff
3	0
C	5
D	5
ubehandlet	5

FORSØK 8

Virkning mot Botrytis cinerea på paprika

Paprikaspirer av sorten "Neusiedler Ideal Elite" ble, etter at 4-5 blader var godt utviklet, besprøytet med vandige suspensjoner som inneholdt 80 % virksomt stoff og 20 % emulgeringsmiddel i tørrsubstansen, inntil de var dråpevåte. Etter inntørking av sprøytebelegget ble plantene besprøytet med en konidie-oppslemning av soppen Botrytis cinerea og hensatt ved 22-24°C i et kammer med høy luftfuktighet. Etter 5 dager hadde sykdommen utviklet seg så sterkt på de ubehandlede kontrollplanter at de oppstøtte bladnekroser dekket den overveiende del av bladene.

Bedømmelsesskala: 0 = intet soppangrep, avtrappet til 5 = totalt angrepet.

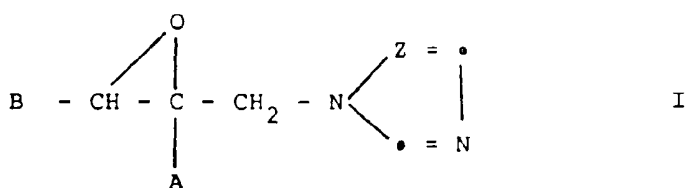
Virksomt stoff	Angrep på bladene etter påføring av 0,025 %ig vandig preparat av virksomt stoff
3	0
C	4-5
ubehandlet	5

160440

26

P a t e n t k r a v :

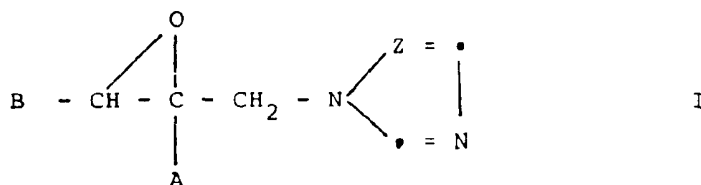
1. Azolylmetyloksiran,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t h a r f o r m e l e n I



hvor

A og B er like eller forskjellige og uavhengig av hverandre betyr alkyl med 1-4 karbonatomer, naftyl, bifenyl eller fenyl, hvor fenylresten kan være mono- eller di-substituert med halogen eller monosubstituert med alkyl, alkoksy eller halogenalkyl, hvert med 1-4 karbonatomer, eller fenylsulfonylgruppen, Z betyr CH eller N, samt deres planteforlikelige syreaddisjonssalter.

2. Fungicid middel,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t i n n e h o l d e r e t
a z o l y l m e t y l o k s i r a n m e d f o r m e l e n I

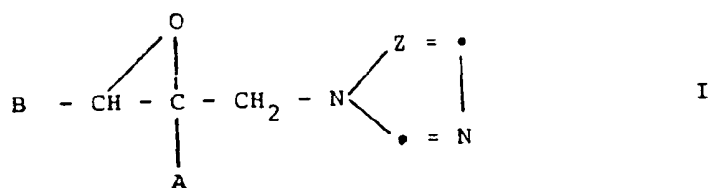


hvor

A og B er like eller forskjellige og uavhengig av hverandre betyr alkyl med 1-4 karbonatomer, naftyl, bifenyl eller fenyl, hvor fenylresten kan være mono- eller di-substituert med

halogen eller monosubstituert med alkyl, alkoksy eller halogen-alkyl, hvert med 1-4 karbonatomer, eller fenylsulfonylgruppen, Z betyr CH eller N, eller dettes planteforlikelige syreaddisjonssalt og et fast eller flytende, inert tilsetningsmateriale.

3. Fremgangsmåte til bekjempelse av sopper, karakterisert ved at et azolymetyloksiran med formelen I



hvor

A og B er like eller forskjellige og uavhengig av hverandre betyr alkyl med 1-4 karbonatomer, naftyl, bifenyl eller fenyl, hvor fenylresten kan være mono- eller di-substituert med halogen eller monosubstituert med alkyl, alkoksy eller halogen-alkyl, hvert med 1-4 karbonatomer, eller fenylsulfonylgruppen, Z betyr CH eller N, eller dettes planteforlikelige salt bringes til å virke på soppene eller på materialer, flater, planter eller frø som er truet av soppangrep.