(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **166021 B**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1359/84

(22) Indleveringsdag: 29 feb 1984

(41) Alm. tilgængelig: 04 sep 1984

(44) Fremlagt: 01 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 mar 1983 DE 3307477

(51) Int.Cl.5
C 07 D 249/08
A 01 N 43/50
A 01 N 43/653
C 07 D 233/58
C 07 D 233/60
C 07 D 405/08
C 07 D 409/08
///(C 07 D 233/00,
C 07 D 405/08,
C 07 D 249:00,
C 07 D 307:00)
(C 07 D 409/08,
C 07 D 233:00,
C 07 D 249:00,
C 07 D 333:00)

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W-6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Bernd *Janssen; DE, Norbert *Meyer; DE, Ernst-Heinrich *Pommer; DE, Eberhard *Ammermann; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Azolylmethylcycloalkaner, fungicider indeholdende disse forbindelser samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe

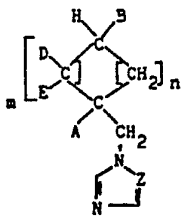
(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 950, 951, 3560
DE off.g.skrift nr. 2855329

(57) Sammendrag:

1359-84

Azolylmethylcycloalkaner med formlen



hvori A og B er hydrogen, alkyl, som eventuelt kan være substitueret, naphthyl, heteroaryl, biphenyl eller phenyl, hvorved phenylgruppen kan være substitueret, D og E er hydrogen eller halogen, Z er CH eller N, m er 1, 2, 3,4 og n er 0, 1 eller 2, samt disses planteforligelige syreadditionssalte og metalkomplexer og fungicider, der indeholder disse forbindelser.

DK 166021 B

Opfindelsen angår nye azolylmethylcycloalkaner, fungicider, der indeholder disse forbindelser, samt en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe.

Det er kendt at anvende azolforbindelser, f.eks. azolylmethylcarbinoler eller azolylmethylketoner (DE 24 31 407, FR 22 49 616) som fungicider. Virkningen deraf er dog utilfredsstillende.

Azolylmethylcycloalkanerne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Det har overraskende vist sig, at disse forbindelser udviser gode fungicide virkninger.

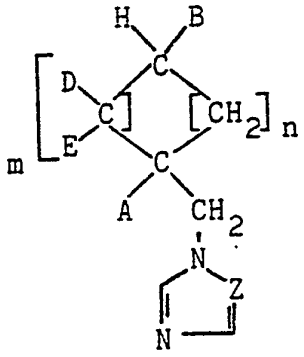
De nye forbindelser med formel I indeholder chirale centre og fremkommer i almindelighed i form af racemater. Mens de nye azolylmethylcyclopropaner med formel I (m=1, n=0, B forskellig fra H) simpelt hen lader sig syntetisere diastereoselektivt, opnår man i almindelighed blandinger af erythro- og threo-former. I dette tilfælde kan man f.eks. ved opløselighedsforskelle eller ved søjlechromatografi adskille de to diasteromere af de nye forbindelser, og de kan således isoleres i ren form. På basis af de ensartede diastereomerpar kan man opnå ensartede enantiomere under anvendelse af kendte metoder. Opfindelsen omfatter både de enantiomere, diastereomerparrene og blandingerne deraf (racemater). Som fungicide midler kan man anvende både racematerne, de diastereomere eller de enantiomere eller blandinger deraf.

A og B betyder f.eks. hydrogen, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sek.butyl, iso-butyl, tert.-butyl, trifluormethyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, p-biphenyl, phenyl, 2-chlorphenyl, 3-chlorphenyl, 4-chlorphenyl, 4-fluorphenyl, 4-bromphenyl, 2,4-dichlorphenyl, 3,4-dichlorphenyl,

3,5-dichlorphenyl, 2,6 dichlorphenyl, 3-chlor-4-methylphenyl, 2-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 2,4-dimethoxyphenyl, 3,4-dimethoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, 4-ethoxyphenyl, 4-tert.-butoxyphenyl, 4-methylphenyl, 4-ethylphenyl, 4-isopropylphenyl, 4-tert.-butylphenyl, 4-phenoxyphenyl, 3-phenoxyphenyl, 3-nitrophenyl, 4-nitrophenyl, 3-trifluormethylphenyl, 4-trifluormethylphenyl, 4-phenylsulfonylphenyl, 3-furanyl, 2-furanyl, 3-thienyl, 2-thienyl, 3-pyridyl, 4-pyridyl.

D og E betyder f.eks. hydrogen, fluor, chlor, brom.

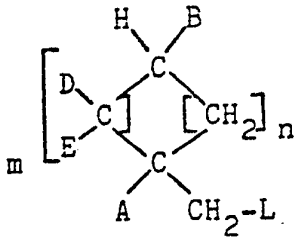
Syreadditionssaltet er f.eks. hydrochlorider, bromider, sulfater, nitrater, phosphater, oxalater eller dodecylbenzensulfonater. Aktiviteten af saltene kan føres tilbage til kationen, således at valget af anionen i og for sig er vilkårlig. Af praktiske grunde anvender man ikke-phytotoxiske anioner. Saltene fremstilles ved omsætning af azolylmethylcycloalkanerne med de tilsvarende syrer. Metalkomplexerne er komplexer af forbindelserne med formel I.



I,

hvori A, B, D, E, m og n har den ovenfor angivne betydning, med et metalsalt, f.eks. et salt af kobber, zink, tin, mangan, jern, cobalt eller nikkel, med en uorganisk syre; f.eks. saltsyre, svovlsyre, phosphorsyre eller hydrogenbromid. Metalkomplexerne fremstilles ved omsætning af azolylmethylcycloalkanerne med de tilsvarende metalsalte.

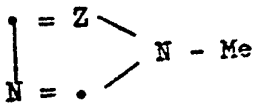
De nye forbindelser med formel I lader sig fremstille ved, at man omsætter en cycloalkan med formel II



II,

hvori A, B, D, E, m og n har den ovenfor angivne betydning, og L er en nucleophilt substituerbar afgangsgruppe som chlor, brom, methyl-, trifluormethyl-, 2,2,2-trifluorethyl-, nonafluorbutyl-, 4-methylphenyl-, 4-bromphenyl-, 4-nitrophenyl- eller phenylsulfonyloxy,

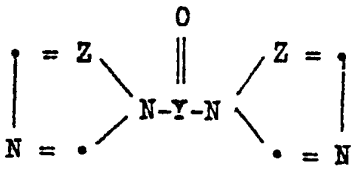
a) med en azol med formel III



(III)

hvori Me er et hydrogenatom eller fortrinsvis et metalatom som natrium eller kalium, eller

b) med en forbindelse med formel IV



(IV)

hvori Y er et carbon- eller et svovlatom, i tilfælde af, at L er en hydroxygruppe.

Man foretrækker den fremgangsmåde a), ved hvilken Me er en metalion.

Den reaktion a), ved hvilken Me betyder et hydrogenatom, gennemføres eventuelt i nærværelse af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, eventuelt under tilsætning af en uorganisk eller organisk base og eventuelt under tilsætning af et reaktionsacceleererende middel ved temperaturer mellem 10 og 120 °C. Til de foretrukne opløsnings- og fortyndingsmidler hører ketoner, som acetone, methylethylketon eller cyclohexanon, nitriler som acetonitril, estere som eddikesyreethylester, ethere som diethylether, tetrahydrofuran eller dioxan, sulfoxider som dimethylsulfoxid, amider som dimethylformamid, dimethylacetamid eller N-methylpyrrolidon, desuden sulfolan eller tilsvarende blandinger.

Velegnede baser, der eventuelt også kan anvendes som syrebindende midler ved reaktionen, er f.eks. alkalihydroxider som lithium-, natrium- eller kaliumhydroxid; alkalicarbonater som natrium- eller kaliumcarbonat eller natrium- og kaliumhydrogencarbonat eller overskud af 1,2,4-triazol, imidazol, pyridin eller 4-dimethylaminopyridin. Man kan dog også anvende andre sædvanlige baser.

Som reaktionsacceleererende midler kommer fortrinsvis metalhalogenider som natriumiodid eller kaliumiodid, quaternære ammoniumsalte som tetrabutylammoniumchlorid, -bromid eller -iodid, benzyl-triethylammoniumchlorid eller -bromid eller kroneethere som 12-krone-4, 15-krone-5, 18-krone-6, dibenzo-18-krone-6 eller dicyclohexanon-18-krone-6 i betragtning.

Omsætningerne gennemføres i almindelighed ved temperaturer mellem 10 og 120 °C, trykløst eller under tryk, kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Den reaktion a), ved hvilken Me er en metalion, foretages eventuelt i nærværelse af et opløsnings- eller fortyndings-

middel og eventuelt under tilsætning af en stærk uorganisk eller organisk base eventuelt under tilsætning af et af de før anførte reaktionsaccelererende midler ved temperaturer mellem -10 °C og +120 °C. Til de foretrukne opløsnings- eller fortyndingsmidler hører amider som dimethylformamid, diethylformamid, dimethylacetamid, diethylacetamid, N-methylpyrrolidon, hexamethyl-phosphortriamid, sulfoxider som dimethylsulfoxid og endeligt sulfolan.

Velegnede baser, der eventuelt også kan anvendes som syrebindende middel ved reaktionen, er f.eks. alkalihydrider som lithium-, natrium- og kaliumhydrid, alkaliamider som natrium- og kaliumamid, desuden natrium- eller kalium-tert.-butoxid, lithium-, natrium- eller kalium-triphenylmethyl og naphthalen-lithium, -natrium eller -kalium.

Til reaktion b) kommer som fortyndingsmiddel polære organiske opløsningsmidler som nitriler, f.eks. acetonitril, sulfoxider, f.eks. dimethylsulfoxid, formamider, f.eks. dimethylformamid, ketoner, f.eks. acetone, ethere, f.eks. diethylether, tetrahydrofuran og især chlorcarbonhydrider, f.eks. methylenchlorid og chloroform, i betragtning.

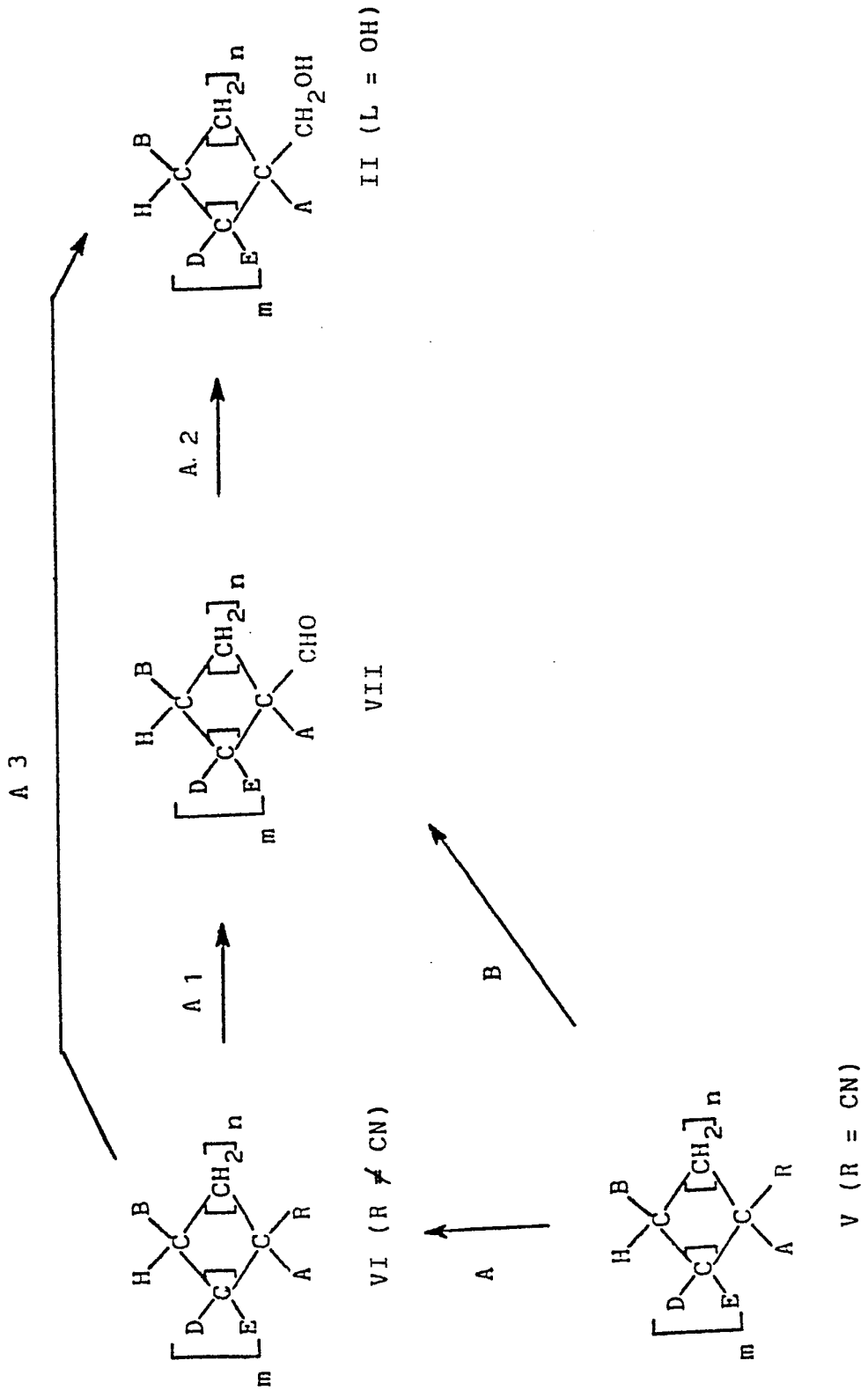
Man arbejder i almindelighed mellem 0 og 100 °C, fortrinsvis ved 20 til 80 °C. Ved tilstedeværelse af et opløsningsmiddel arbejder man hensigtsmæssigt ved kogepunktet for det pågældende opløsningsmiddel.

Ved gennemførelsen af fremgangsmåden b) anvender man svarende til 1 mol af forbindelsen med formel II (L = OH) ca. 1 mol carbonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) eller -imidazol-(1) eller fortrinsvis ca. 1 mol sulfonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) eller -imidazol-(1), eller man fremstiller sulfonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) eller -imidazol-(1) in situ (i reaktionsblandingen.

De herved fremkomne forbindelser med formel I isoleres i henhold til kendte metoder, bliver eventuelt renset og bliver eventuelt omsat med syrer (eller metalsalte) til salte (eller til metalkomplexer).

Forbindelserne med formel II, hvori L er en nucleophilt substituerbar afgangsgruppe, lader sig fremstille i henhold til kendte syntesemetoder ud fra forbindelserne med formel II (L = OH) ved omsætning med halogenidoverførere som chlorbrinte, brombrinte, thionylchlorid, thionylbromid, acetylbromid, phosphortribromid eller med triphenylphosphin-brom-komplexet eller sulfonsyrechlorider som methan-, trifluormethan-, 2,2,2-trifluorethan-, nonafluorbutan-, 4-methylbenzen-, 4-brombenzen-, 4-nitrobenzen- eller benzensulfonsyrechlorid, eventuelt i nærværelse af et inert opløsningsmiddel og eventuelt i nærværelse af en organisk eller uorganisk base, hvorved disse også samtidigt kan være opløsningsmiddel (jvf. f.eks. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, bind 5/3, Stuttgart 1964, side 760 ff.; bind 5/4, Stuttgart 1960, side 354 ff.; bind 9, Stuttgart 1955, side 388, 663; J. org. Chem. 35, 3195 (1970)).

Hydroxymethylcycloalkaner med formel II (L = OH) opnår man i henhold til følgende reaktionsskema:


A 3
A 1
A. 2
A
B
II (L = OH)
VII
VI (R ≠ CN)
V (R = CN)

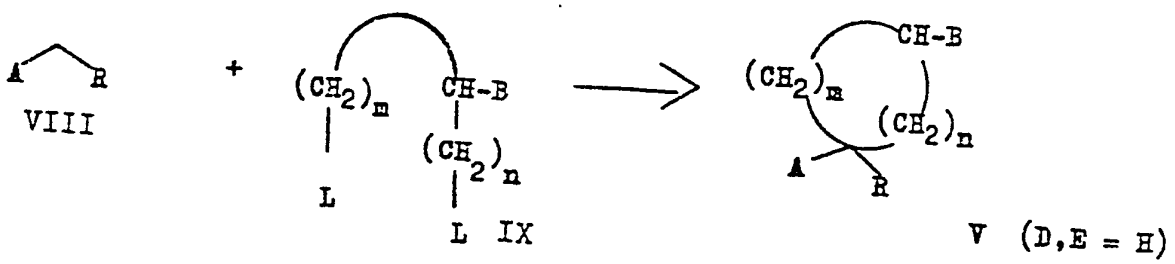
Fremgangsmåde A

Nitriler med formel V (R = CN) lader sig solvolysere surt eller alkalisk ved temperaturer mellem 20 og 120 °C i nærværelse af et opløsningsmiddel til de tilsvarende carboxylsyrederivater VI (R ≠ CN, f.eks. R = COOH), hvilke ved reduktion med et komplext hydrid, f.eks. lithiumaluminiumhydrid eller natriumborhydrid - i tilfælde af et anhydrid - eller med hydrogen i nærværelse af en katalysator, trykløst eller under tryk, i flere trin (fremgangsmåde C1, C2) eller i et trin (fremgangsmåde C3) overføres til alkoholerne II (L = OH) i henhold til alment kendte metoder.

Fremgangsmåde B

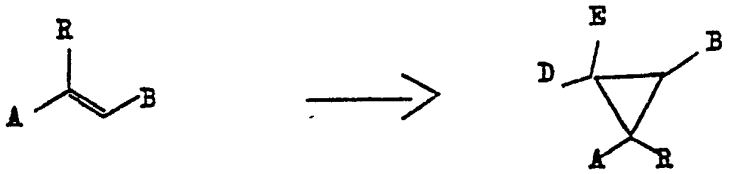
Som et alternativ fremstilles på basis af nitrilet V (R = CN) ved reduktion med diisobutylaluminiumhydrid (jvf. f.eks. E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617) aldehydet VII (R = CHO), som med et komplext hydrid, f.eks. natriumborhydrid eller lithiumaluminiumhydrid eller med hydrogen videreereduceres i nærværelse af en katalysator (jvf. C2) til alkoholen med formel II (R = OH).

Cycloalkylcarboxylsyrederivaterne med den almene formel V, hvori D og E betyder hydrogen, fremstilles f.eks. i henhold til sædvanlige metoder i den organiske syntese ved bisalkylering af et carboxylsyrederivat med formel VIII med en bifunktionel forbindelse med formel IX, hvori L er en nucleophlit substituerbar afgangsgruppe.



Denne reaktion gennemføres fortrinsvis under fase-transferbetingelser (jvf. f.eks. Rocz. Chem. 40, 1647 (1966), Przen Chem. 46, 393 (1967)), men er også mulig i nærværelse af en stærk base, f.eks. et metalhydrid eller -amid (jvf. f.eks. J. Am. Chem. Soc. 69, 2902 (1947)).

Cyclopropylderivater med formel XI, hvori A og B har den før angivne betydning, og R er en nitrilgruppe, estergruppe eller en eventuelt acetaliseret aldehydgruppe og D og E er hydrogen, lader sig desuden fortrinsvis fremstille ved cyclopropanering af α,β-umættede nitriler, carboxylsyrederivater eller aldehydderivater med formel X, hvori A, B og R har de ovenfor angivne betydninger.



X XI

Til denne reaktion egner sig især trimethylsulfoxoniumsalte, der i et inert opløsningsmiddel i nærværelse af en stærk base, f.eks. et alkalialkoholat som kalium-tert.-butanolat, omsættes med det α,β-umættede carboxylsyrederivat X. Går man ud fra i stereokemisk henseende ensartede olefiner X, opnår man cyclopropanerne diastereomererne (jvf. f.eks. König et.al., Z. Naturforsch. 18 [b], 976 (1976), Chem. Ber. 98, 3721 (1965)). Yderligere metoder til fremstilling af substituerede cyclopropaner ved intramolekylær reaktion eller ved omsætning af olefiner med methylengruppeoverføringsreagenser som diazomethan eller i henhold til Simmons-Smith er beskrevet (jvf. f.eks. D. Wendisch i Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart 1971, bind 4/3, side 32 - 148).

Cyclopropylderivaterne med formel XI, hvori A og B har den ovenfor angivne betydning og R er en nitril-, ester- eller en eventuelt acetaliseret aldehydgruppe, og D og E uafhængigt af hinanden er hydrogen eller halogen - dog kan D og E ikke samtidigt være hydrogen - opnår man ved omsætning af α,β-umættede carboxylsyrederivater X med mono- eller dihalogencarbener der i reglen fremstilles i henhold til klassiske metoder (jvf. f.eks. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1971, bind 4/3, side 150 ff.) eller ved en fase-transfer-katalyseret reaktion (jvf. f.eks. Liebigs Ann. 758, 148 (1972); Synth. Commun. 3, 305 (1973); Tetrahedron 33, 363 (1977)) in situ.

De følgende eksempler og forskrifter forklarer fremstillingen af de nye forbindelser og deres forprodukter.

EKSEMPEL 1

1-(4-chlorphenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-cyclobutan (forbindelse 1)

0,66 g natriumhydrid (80% (vægt-%) dispersion i mineralolie) dispergeret i 15 ml N,N-dimethylformamid blandedes ved stuetemperatur under en nitrogenatmosfære med 4,1 g 1,2,4-triazol i 15 ml af det samme opløsningsmiddel. Efter 30 minutters omrøring tildryppedes 5,1 g methansulfonsyre-[1-(4-chlorphenylcyclobutyl)]-1-methylester i 15 ml N,N-dimethylformamid. Man omrørte i 24 timer ved stuetemperatur (20 °C) og 12 timer ved 100 °C, hydrolyserede derpå med vand, extraherede med eddikeester og chromatograferede råproduktet på kiselgel med eddikeester som elueringsmiddel. Derved opstod der 2,6 g 1-(4-chlorphenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-cyclobutan, smp. 124 - 125 °C.

Fremstilling af forprodukterne

Til 7,68 g lithiumaluminiumhydrid i 250 ml absolut tetrahydrofuran tildryppedes ved stuetemperatur under nitrogen som beskyttelsesgas 15,6 g (1-(4-chlorphenylcyclobutyl)-1-carboxylsyre opløst i 80 ml absolut tetrahydrofuran. Derpå omrørte man i 2 timer under tilbagesvaling og 12 timer ved stuetemperatur, derpå hydrolyseredes med isvand, man gjorde sur med 10% svovlsyre og extraherede med methylenchlorid. Efter tørring og fordampning af opløsningsmidlet opnåede man 11,5 g 1-(4-chlorphenyl)-1-hydroxymethylcyclobutan, smp. 53 - 54 °C.

11,4 g 1-(4-chlorphenyl)-1-hydroxymethylcyclobutan opløstes under fraværelse af fugt i 105 ml pyridin og blandedes dråbevis ved 0 - 5 °C med 7,8 g methansulfonsyrechlorid. Efter to timers omrøring ved denne temperatur hældte man suspensionen i isvand, extraherede med methylenchlorid, vaskede de forenede organiske faser med vand og omkrystalliserede af cyclohexan efter tørring og fjernelse af opløsningsmidlet. Man opnåede 5,1 g methansulfonsyre-[1-(chlorphenylcyclobutyl)]-1-methylester, smp. 66 - 70 °C.

EKSEMPEL 2

1-(4-chlorphenyl)-1-(imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-biphenyl-yl)-cyclopropan-hydrochlorid (forbindelse 38)

Til 16,5 g 1-(4-chlorphenyl)-1-hydroxymethyl-2-(4-biphenyl-yl)-cyclopropan og 8,6 ml triethylamin i 150 ml methylenchlorid tildryppedes ved 20 °C 4,8 ml methansulfonsyrechlorid i 15 ml methylenchlorid. Efter 2 timers omrøring ved stuetemperatur vaskede man med fortyndet natriumbicarbonat-opløsning og derpå med vand, der tørredes over magnesiumsulfat, og methylenchloridet blev afdestilleret i vacuum.

Den faste remanens blev optaget i 50 ml dimethylsulfoxid, blev blandet med 1 g kaliumiodid og blev ved stuetemperatur under nitrogen dryppet til en opløsning, der i forvejen var fremstillet af 4,1 g imidazol med 2,4 g natriumhydrid (80% dipsersion i mineralolie) i 150 ml dimethylformamid ved 15 °C. Man omrørte i 24 timer ved stuetemperatur, indførte reaktionsopløsningen i vand, extraherede med methylenchlorid, vaskede den organiske fase med vand og tørrede den over magnesiumsulfat. Efter afdampning af opløsningsmidlet blev der en sirup tilbage, der blev optaget i varm acetone og blev blandet med diisopropylether sammen med en mættet opløsning af hydrogenchlorid. Derved udkrystalliserede der 14,5 g 1-(4-chlorphenyl)-1-(imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropan som monohydrochlorid, smeltepunkt 212 - 214 °C.

Fremstilling af forprodukterne

a) 48 g 4-phenyl-benzaldehyd og 39,9 g 4-chlor-benzylcyanid omrørtes med 3 g natriummethylat i 400 ml ethanol i 1 time ved 30 °C. Det dannede bundfald blev frasuget, og det blev vasket med lidt isopropanol og derpå med petrolether. Man opnåede 82,5 g rent nitril med smeltepunkt 194 - 198 °C.

b) I en opløsning af 80 g 1-(4-chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-acrylsyrenitril og 80 g trimethylsulfoxoniumiodid i 750 ml dimethylsulfoxid indførte man portionsvis under afkøling ved 15 °C og under nitrogen 34 g kalium-tert.-butylat. Man efterrørte i 1 time ved stuetemperatur, hældte derpå ud på vand, extraherede med methylenchlorid, vaskede den organiske fase med varmt vand, tørrede over magnesiumsulfat og afdampede opløsningsmidlet i vacuum. Remanensen blev optaget i varm ethanol. Deraf udkrystalliserede 78,6 g 1-(4-chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropylcyanid med smeltepunkt 129 - 131 °C.

c) 75 g 1-(4-chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropylcyanid optoges i en blanding af 500 ml diethylether og 100 ml tetrahydrofuran og blev dråbevis under nitrogen ved 0 - 4 °C blandet med 300 ml diisobutylaluminiumhydridopløsning (1,2 molær i toluen). Man omrørte i 1,5 timer ved stuetemperatur, hældte derpå ud på 2 liter 10% vandig vinsyreopløsning, tilsatte yderligere 2 liter diethylether, fraseparerede den organiske fase, eftervaskede med vand og tørrede over magnesiumsulfat. Ved indkoncentrering af opløsningen dannede der sig et bundfald, der efter at være frasuget blev eftervasket med vand, ethanol og lidt petrolether. Ved omkrystallisation af methanol fremkom der 73 g 1-(4-chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropylcarbaldehyd med smeltepunkt 188 - 190 °C.

d) 73 g 1-(4-chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclophenylcarbaldehyd omrørtes i en blanding af 1 liter ethanol, 1 liter methanol samt 1 liter methylenchlorid i 2 timer med 6 g natriumborhydrid. Derpå afdampede man opløsningsmidlet i vacuum, remanensen blev optaget i methylenchlorid, vasket med vand og tørret over magnesiumsulfat, hvorpå opløsningen blev inddampet til tørhed. Ved omkrystallisation af remanensen af toluen fremkom der 68 g 1-(4-chlorphenyl)-1-hydroxymethyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropan med smeltepunkt 168 - 170 °C.

På tilsvarende måde fremstillede man de forbindelser, der er angivet i den følgende tabel, og ved hvilke et smeltepunkt er angivet. De andre forbindelser kan fremstilles på tilsvarende måde.

TABEL 1 (D, E = H)

Forbindelse nr.	A	B	m	n	Z	Smp. [°C]
2	C_6H_5	H	1	0	N	31-34
3	4-Cl-C_6H_4	H	1	0	N . HCl	145-153
4	4-Cl-C_6H_4	H	1	0	CH . HCl	199-204
1	4-Cl-C_6H_4	H	2	0	N	124-125
5	4-Cl-C_6H_4	H	2	0	CH	
6	4-Cl-C_6H_4	H	3	0	N	102-103
7	4-Cl-C_6H_4	H	3	0	CH	
8	2,4-Cl_2-C_6H_3	H	2	0	N	
9	2,4-Cl_2-C_6H_3	H	2	0	CH	
10	4-Cl-C_6H_4	H	2	2	N	90- 92
11	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH_3	2	1	N	
12	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_2H_5	2	1	N	
13	4-Cl-C_6H_4	n-C_3H_7	2	1	N	
14	2,4-Cl_2-C_6H_3	n-C_3H_7	2	1	N	
15	2,4-Cl_2-C_6H_3	n-C_4H_9	2	1	N	
16	2,4-Cl_2-C_6H_3	n-C_4H_9	2	1	CH	
17	4-Cl-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	CH . HCl	228-234
18	4-Cl-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	N . HCl	207-213
19	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	1	0	CH . HCl	221-228

DK 166021 B

Forbindelse nr.	A	B	m	n	Z	Smp. [°C]
20	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	1	0	N . HCl	163-168
21	4-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	86-88
22	4-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	86-88
23	3,4$(OCH_3)_2$-C_6H_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	N	117
24	3,4$(OCH_3)_2$-C_6H_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	CH	121
25	3,4$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	118-120
26	3,4$(OCH_3)_2$-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH . HCl	92-116
27	4-Cl-C_6H_4	3-CF_3-C_6H_4	1	0	CH . HCl	219-226
28	4-Cl-C_6H_4	3-CF_3-C_6H_4	1	0	N . HCl	126-128
29	4-Br-C_6H_4	4-F-C_6H_4	1	0	CH . HCl	159-162
30	4-Br-C_6H_4	4-F-C_6H_4	1	0	N . HCl	195-200
31	4-Cl-C_6H_4	3-(C_6H_5-O)-C_6H_4	1	0	CH . HCl	220-225
32	4-Cl-C_6H_4	3-(C_6H_5-O)-C_6H_4	1	0	N . HCl	168-171
33	1-$C_{10}H_7$	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH . $(CO_2H)_2$	185-188
34	1-$C_{10}H_7$	4-Cl-C_6H_4	1	0	N . HCl	168-170
35	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	94-96
36	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	56-57,5
37	4-Cl-C_6H_4	4-C_6H_5-C_6H_4	1	0	N . HCl	174-180
38	4-Cl-C_6H_4	4-C_6H_5-C_6H_4	1	0	CH . HCl	212-214

DK 166021 B

Forbindelse nr.	A	B	m	n	Z	Smp. [°C]
39	4-Cl-C_6H_4	4-$C(CH_3)_3C_6H_4$	1	0	N . HCl	135-140
40	4-Cl-C_6H_4	4-$C(CH_3)_3C_6H_4$	1	0	CH	98-99
41	4-CH_3-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	N . HCl	160-175
42	4-CH_3-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	84-86
43	4-Cl-C_6H_4	3,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	CH . HCl	210-215
44	4-Cl-C_6H_4	3,4-Cl_2-C_6H_3	1	0	N . HCl	145-154
45	4-Cl-C_6H_4	2-Cl-C_6H_4	1	0	CH . HCl	258-269
46	4-Cl-C_6H_4	2-Cl-C_6H_4	1	0	N . HCl	177-180
47	C_6H_5	2-Cl-C_6H_4	1	0	CH . HCl	246-256
48	C_6H_5	2-Cl-C_6H_4	1	0	N . HCl	183-189
49	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	2	1	N . HCl	163-168
50	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	2	1	CH . HCl	198-200
51	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	2	2	N	
52	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	2	2	CH	
53	4-Cl-C_6H_4	n-C_3H_7	4	1	N	
54	2,4-Cl_2-C_6H_3	n-C_3H_7	4	1	N	
55	3-furanyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	
56	3-furanyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	
57	3-thienyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	Olie

DK 166021 B

Forbindelse nr.	A	B	m	n	Z	Smp. [°C]
58	3-thienyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	Olie
59	3-thienyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH.1/2 $CuCl_2$	121 dekomp.
60	3-pyridyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	N	
61	3-pyridyl	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	
62	4-Br-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	N.HCl	205-208
63	4-Br-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	1	0	CH	Olie
64	4-Cl-C_6H_4	4-F-C_6H_4	1	0	N	84- 92
65	4-Cl-C_6H_4	4-F-C_6H_4	1	0	CH	81
66	4-Br-C_6H_4	C_6H_5	1	0	N.HCl	164-170
67	4-Br-C_6H_4	C_6H_5	1	0	CH	
68	4-Cl-C_6H_4	2-thienyl	1	0	N . HCl	165-185
69	4-Cl-C_6H_4	2-thienyl	1	0	CH . HCl	223-226
70	4-Cl-C_6H_4	3-thienyl	1	0	N	
71	4-Cl-C_6H_4	3-thienyl	1	0	CH	
72	4-Cl-C_6H_4	2-furanyl	1	0	N . HCl	155-165
73	4-Cl-C_6H_4	2-furanyl	1	0	CH . HCl	229-239
74	4-Cl-C_6H_4	4-(S-C_6H_5)-C_6H_4	1	0	N	
75	4-Cl-C_6H_4	4-(S-C_6H_5)-C_6H_4	1	0	CH	
76	4-Cl-C_6H_4	3-Cl-C_6H_4	1	0	N . HCl	152-158
77	4-Cl-C_6H_4	3-Cl-C_6H_4	1	0	CH . HCl	210-220

DK 166021 B

Forbindelse nr.	A	B	m	n	Z	Smp. [°C]
78	4-Cl-C_6H_4	CF_3	1	0	N	
79	4-Cl-C_6H_4	CF_3	1	0	CH	
80	4-Cl-C_6H_4	$C(CH_3)_3$	1	0	N . HCl	188-192
81	4-Cl-C_6H_4	$C(CH_3)_3$	1	0	CH . HCl	246-250
82	4-Cl-C_6H_4	CH_3	1	0	N	
83	4-Cl-C_6H_4	CH_3	1	0	CH	
96	4-Cl-C_5H_4	2-furanyl	1	0	CH . HCl	211-215
97	4-Cl-C_6H_4	2-furanyl	1	0	N . HCl	135-145

DK 166021 B

TABEL 2

Forbindelse nr.	A	B	D	E	m	n	Z	Smp. [°C]
84	C_6H_5	4-Cl-C_6H_5	Cl	Cl	1	0	N	
85	C_6H_5	4-Cl-C_6H_5	Cl	Cl	1	0	CH	
86	4-Cl-C_6H_5	C_6H_5	Cl	Cl	1	0	N	
87	4-Cl-C_6H_5	C_6H_5	Cl	Cl	1	0	CH	
88	4-Cl-C_6H_4	H	F	F	1	0	N	
89	4-Cl-C_6H_4	H	F	F	1	0	CH	
90	4-Cl-C_6H_4	H	Cl	Cl	1	0	N	
91	4-Cl-C_6H_4	H	Cl	Cl	1	0	CH	
92	C_6H_5	H	F	F	1	0	N	
93	C_6H_5	H	F	F	1	0	CH	
94	C_6H_5	H	Cl	Cl	1	0	N	
95	C_6H_5	H	Cl	Cl	1	0	CH	
98	H	C_6H_5	Cl	Cl	1	0	N . HCl	140-144
99	H	4-Cl-C_6H_4	Cl	Cl	1	0	N . HCl	161-168
100	4-F-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	H	H	1	0	CH . HCl	194-197
101	4-F-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	H	H	1	0	N . HCl	170-179

DK 166021 B

De nye forbindelser og deres salte og metalkomplexforbindelser udmærker sig ved en fremragende aktivitet mod et bredt spektrum af plantepathogene svampe, især fra klassen omfattende Ascomyceter og Basidiomyceter. De er delvist systemisk aktive og kan anvendes som blad- og jordbundsfungicider.

Særligt interessant er de fungicide forbindelser til bekæmpelse af et stort sortiment af svampe på forskellige kulturplanter eller disses frø, især hvede, rug, byg, havre, ris, majs, bomuld, soja, kaffe, sukkerrør, frugt og prydplanter i haver, samt grøntsager, såsom agurker, bønner og græskar.

De nye forbindelser er især velegnet til bekæmpelse af følgende plantesygdamme:

Erysiphe graminis (ægte meldug) i korn,
Erysiphe cichoracearum i græskar,
Podosphaera leucotricha i æbler,
Uncinula necator i vinstokke,
Puccinia-Arter i korn,
Rhizoctonia solani i bomuld,
Ustilago-Arter i korn og sukkerrør,
Venturia inaequalis (skurv) i æbler,
Septoria nodorum i hvede,
Botrytis cinerea (gråskimmel) i jordbær, vinstokke,
Cercospora musae i bananer,
Pseudocercosporella herpotrichoides i hvede, byg,
Pyricularia oryzae i ris,
Hemileia vastatrix i kaffe.

Man anvender forbindelserne på den måde, at man besprøjter eller bestøver planterne med de aktive stoffer eller behandler planternes frø med de aktive stoffer. Anvendelsen foregår før eller efter infektionen af planterne eller frøene med svampene.

De nye stoffer kan overføres til de sædvanlige formuleringer, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, puddere, pulvere, pastaer og granulater. Anvendelsesformerne retter sig helt efter anvendelsesformålene; de skal i hvert tilfælde sikre en fin og regelmæssig fordeling af det aktive stof. Formuleringerne fremstilles på kendt måde, f. eks. ved strækning af det aktive stof med opløsningsmidler og/eller bærestoffer, eventuelt under anvendelse af emulgeringsmidler og dispergeringsmidler, hvorved man i tilfælde af, at man anvender vand som fortyndingsmiddel, også kan anvende andre organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. Som hjælpestoffer kommer til dette formål i det væsentlige følgende i betragtning: opløsningsmidler som aromater (f.eks. xylen, benzen), chlorerede aromater (f.eks. chlorbenzener), paraffiner (f.eks. jordoliefraktioner), alkoholer (f.eks. methanol, butanol), aminer (f.eks. ethanolamin, dimethylformamid) og vand; bærestoffer som naturlige stenmel, f.eks. kaoliner, lerarter, talkum, kridt og syntetiske stenmel (f.eks. højdispers kiselsyre, silicater); emulgeringsmidler, såsom ikke-ionogene og anioniske emulgatorer (f.eks. polyoxyethylen - fedtalkohol - ether, alkylsulfonater og arylsulfonater) og dispergeringsmidler, såsom lignin, sulfitaffaldslud og methylcellulose.

De fungicide midler indeholder i almindelighed mellem 0,1 og 95 vægt-% aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90 vægt-%.

De anvendte mængder ligger i afhængighed af arten af den ønskede virkning mellem 0,1 og 3 kg aktivt stof per ha og derover.

De nye forbindelser kan også anvendes til materialebeskyttelse. Man kan således med midlerne ifølge opfindelsen f. eks. bekæmpe følgende træ- og påstrygningsmisfarvende

svampe: Pullularia (Aureobasidium) pullulans, Sclerophoma pityophila, Ceratocystis spec., Paecilomyces variotii, Hormiscium spec., Stemphylium spec., Phoma violacea, Cladosporium herbarum, Trichoderm viride, Chaetomium globosum, Humicola grisea, Merulius lacrimans, Coniophora puteana, Lentinus lepideus, Lenzites trabea, Polystictus versicolor, Sterum hirsutum, Fomes annosus.

De nye aktive stoffer kan i forbindelse med materialebeskyttelse anvendes i præparater, såsom opløsninger, emulsioner, pastaer og oliedispersioner. Præparaterne indeholder i almindelighed mellem 0,1 og 95 vægt-% aktivt stof, fortrinsvis 0,25 til 50%. De anvendte mængder andrager i afhængighed af arten af den ønskede virkning mellem 0,5 og 8 g aktivt stof per m^2 træoverflade, der skal beskyttes, eller 50 til 4000 g aktivt stof/m^3 træ. Påstrygningsfarver indeholder 0,5 til 5 vægt-% aktivt stof. Til beskyttelse af træmaterialer tilsætter man de aktive stoffer som emulsion eller de aktive stoffer tilsættes ved en mellemblandingsmetode til klæbestoffet i mængder mellem 2 og 6 vægt-%. Anvendelsen af de aktive stoffer foretages ved påstrygning, sprøjtning, neddykning eller trykimprægnering eller diffusion. Til fremstilling af vandfrastødende imprægneringspåstrygninger kan man til de olieagtige træbeskyttelsesmidler tilsætte "water repellents". Velegnede stoffer er f.eks. zinkstearat, aluminiumstearat og voksarter. Desuden kan man til opnåelse af farveeffekter indarbejde uorganiske eller organiske pigmenter i formuleringerne.

Midlerne eller de på basis af disse fremstillede, brugsfærdige præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, puddere, pastaer eller granulater, anvendes på kendt måde, f.eks. ved udsprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning, bejdsning eller udhældning.

I. 20 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 2 blandes godt i 3 vægtdele af natriumsaltet af diisobutyl-naphthalen-sulfonsyre, 17 vægtdele af natriumsaltet af en ligninsulfonsyre fra en sulfitaffaldslud og 60 vægtdele pulverformig kiselsyregel og formales i en hammermølle. Ved fin fordeling af blandingen i vand opnår man en sprøjtevæske.

II. 3 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 6 blandes grundigt med 97 vægtdele findelt kaolin. Man opnår på denne måde et pudringsmiddel, der indeholder 3 vægt-% af det aktive stof.

III. 30 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 18 blandes grundigt med en blanding af 92 vægtdele pulverformig kiselsyregel og 8 vægtdele paraffinolie, der var blevet sprøjtet på overfladen af denne kiselsyregel. Man opnår på denne måde et præparat af det aktive stof med god adhæsionsevne.

IV. 40 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 19 blandes grundigt med 10 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat, 2 dele kiselgel og 48 dele vand. Man opnår en stabil vandig dispersion. Ved fortynding med vand opnår man en vandig dispersion.

V. 20 dele af forbindelsen fra eksempel 21 blandes grundigt med 2 dele calciumsalt af dodecylbenzensulfonsyre, 8 dele fedtalkohol-polyglycolether, 2 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat og 68 dele af en paraffinisk mineralolie. Man opnår en stabil, olieagtig dispersion.

VI. Man blander 90 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 17 med 10 vægtdele N-methyl-α-pyrrolidon og opnår en

opløsning, der er velgenet til anvendelse i form af meget små dråber.

VII. 20 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 18 opløses i en blanding, der består af 80 vægtdele xylen, 10 vægtdele af tillejringsproduktet af 8 til 10 mol ethylenoxid til 1 mol oliesyre-N-monoethanolamid, 5 vægtdele calciumsalt af dodecylbenzensulfonsyre og 5 vægtdele af tillejringsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i vand opnår man en vandig dispersion.

VIII. 20 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 21 opløses i en blanding, der består af 40 vægtdele cyclohexanon, 30 vægtdele isobutanol, 20 vægtdele af tillejringsproduktet af 7 mol ethylenoxid til 1 mol isooctylphenol og 10 vægtdele af tillejringsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i vand opnår man en vandig dispersion.

IX. 10 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 24, 20 vægtdele polyoxyethylensorbitan-monolaurat, 20 vægtdele methanol og 50 vægtdele vand sammenrøres til en opløsning, der indeholder 10 vægt-% af det aktive stof. Ved tilsætning af yderligere vand kan man fremstille stærkere fortyndede opløsninger.

X. Til fremstilling af et opløsningsmiddelholdigt træbeskyttelsesmiddel med 1% aktivt stof opløser man først 1 del (vægtdel) af forbindelsen 17 under let opvarmning i 55 dele af en aromatisk benzinfraktion. Derpå tilsætter man 10 dele af en alkydharpiks, og der fyldes op til 100 dele med testbenzin ved stuetemperatur. På tilsvarende måde kan man fremstille opløsnings-

middelholdigt træbeskyttelsesmidler med et indhold af aktivt stof på indtil 5 vægt-%.

De nye midler kan også foreligge i blanding med andre aktive stoffer, f.eks. herbicider, insekticider, vækstregulatorer og fungicider eller blandet og udbragt sammen med gødningsmidler.

Fungicider, der kan kombineres med de nye forbindelser, er f.eks.:

svovl,
dithiocarbamater og disse derivater, såsom
ferridimethyldithiocarbamat
zinkdimethyldithiocarbamat
zinkethylenbisdithiocarbamat
manganethylenbisdithiocarbamat
mangan-zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat
tetramethylthiuramdisulfid
ammoniak-komplex af zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)
ammoniak-komplex af zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
N,N'-polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

nitroderivater, såsom
dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
2-sek.-butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
2-sek.-butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
5-nitro-isophthalsyre-di-isopropylester

heterocycliske strukturer, såsom
2-heptadecyl-2-imidazolin-acetat
2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
O,O-diethyl-phthalimidaphosphonothioat
5-amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
2,3-dicyano-1,4-dithiaanthraquinon
2-thio-1,3-dithio-(4,5,6)-quinoxalin
1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsyremethylester
2-methyxycarbonylamino-benzimidazol
2-furyl-(2)-benzimidazol
2-thiazolyl-(4)-benzimidazol
N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid
N-trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-trichlormethyl-phthalimid
N-dichlorfluormethylthio-N'',N'-dimethyl-N-phenyl-svovl-syrediamid
5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
2-rhodanmethylthiobenzthiazol
1,4-dichlor-2,5-dimethoxybenzen
4-(2-chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon
pyridin-2-thio-1-oxid
8-hydroxyquinolin eller dettes kobbersalt
2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
2,3-dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
2-methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carboxylsyre-anilid
2-methyl-furan-3-carboxylsyreanilid
2,5-dimethyl-furan-3-carboxylsyreanilid
2,4,5-trimethyl-furan-3-carboxylsyreanilid
2,5-dimethyl-furan-3-carboxylsyrecyclohexylamid
N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carboxylsyreamid
2-methyl-benzoesyre-anilid
2-iod-benzoesyre-anilid
N-formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal
piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan

2,6-dimethyl-N-tridecyl-morpholin eller dettes salte
N-[3-(p-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin
N-[3-(p-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin
1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-triazol
N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazolyl-urinstof
1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
α-(2-chlorphenyl-α-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol
5-butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
1,2-bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzen
1,2-bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzen

samt forskellige fungicider, såsom
dodecylguanidinacetat
3-(3-(3,5-dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid
hexachlorbenzen
DL-methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat
DL-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester
N-(2,6-dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyro-lacton
DL-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethyl-ester
5-methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
3-(3,5-dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion

3-(3,5-dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin
N-(3,5-dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarboxylsyreimid.

De aktive stoffer kan, især til bekæmpelse af trædelæggende eller træ- eller påstrygningsmisfarvende svampe, kombineres med følgende aktive stoffer:

organotinforbindelser, såsom tributyltinoxid og tributyltinbenzoat
methylenbisthiocyanat
alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid
cetyl-pyridiniumchlorid
chlorerede phenoler, såsom tetra- og pentachlorphenol
tetrachlorisophthalsyre-dinitril
2-halogenbenzoesyreanilid
N-cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carboxylsyreamid
N,N-dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluordichlormethylthio)-sulfamid
N-phenyl-N,N'-dimethyl-N'-fluordichlormethyl-thiosulfonyldiamid
benzimidazol-2-carbaminsyre-methylester
2-thiocyanomethyl-thiobenzothiazol
kobbernaphthenat
kobber-8-oxyquinolin
alkali- og metalsalte af N'-hydroxy-N-cyclohexyldiazeniumoxid.

Til de følgende forsøg anvendte man kendte fungicide aktive stoffer til sammenligning, nemlig som sammenligningsmiddel A 1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(imidazolyl)-ethan-1-ol, kendt fra det franske patentskrift 2 249 616, som sammenligningsmiddel B (2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon og som sammenligningsmiddel C tert.-butyl-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon, kendte fra DE-OS 24 31 407.

Forsøg 1

Aktivitet mod hvedemeldug

Blade af i urtepotter fremdrevne hvedekimplanter af sorten "Jubilar" besprøjtes med en vandig sprøjtevæske, der indeholder 80% aktivt stof og 20% emulgeringsmiddel hvad angår tørstoffet, og bestøves 24 timer efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen med oidier (sporer) af hvedemeldug (Erysiphe graminis var. tritici). Forsøgsplanterne opstilles derpå i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og 75 til 80% relativ luftfugtighed. Efter 7 dages forløb bedømmer man omfanget af meldugudviklingen.

Resultatet af forsøget er vist i tabel 3.

TABEL 3

Vurderingsmålestok:

0 = intet svampeangreb, trinvis op til
5 = totalt svampeangreb

Forbindelse nr.	Bladangreb efter påførsel af et sprøjtemiddel indeholdende ....% aktiv forbindelse		
	0,025	0,006	0,0015
1	0	1	3
3	0	0	3
6	0	0	2
17	1	1	1
18	1	1	1
19	1	1	1
20	0	0	0
21	0	0	1
22	0	1	0
28	0	0	0
30	1	0	1
35	0	1	2
Sammenlignings-middel A	1	2	3
Sammenlignings-middel B	0	1	2
Sammenlignings-middel C	3-4	3	3
Ubehandlet	5		

Forsøg 2

Aktivitet mod hvedebrunrust

Blade af i urtepotter fremdrevne hvedekimplanter af sorten "Jubilar" bestøves med sporer af brunrust (Puccinia recondita). Derpå stillede man i 24 timer urtepotterne ind i et kammer med en temperatur mellem 20 og 22° C og med høj luftfugtighed (90 til 95%). I dette tidsrum spirede sporerne ud, og hyferne trænger ind i bladvævet. De inficerede planter sprøjtes derpå med vandige sprøjtevæsker, der indeholder 80% aktivt stof og 20% emulgeringsmiddel hvad angår tørstoffet, så de netop drypper. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen opstilles forsøgsplanterne i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og en relativ luftfugtighed på 65 til 70%. Efter 8 dages forløb bedømmer man omfanget af udviklingen af rustsvampen på bladene.

Resultatet af forsøget er vist i tabel 4.

TABEL 4

Vurderingsmålestok:

0 = intet svampeangreb, trinvis op til
5 = totalt svampeangreb

Forbindelse nr.	Bladangreb efter påførsel af et sprøjtemiddel indeholdende ....% aktiv forbindelse		
	0,025	0,006	0,0015
1	0	3	3-4
6	0	3	4
17	0	2	4
18	0	1	3-4
19	0	0	3
20	0	0	0
21	0	0	0
22	0	1	1
28	0	1	1
29	0	1	3-4
30	0	0	1
35	0	0	0
37	1	1	1
38	0	2	3
39	0	1	1
41	0	1	3
Sammenlignings-middel A	2	4	3-4
Sammenlignings-middel B	3	3-4	4
Sammenlignings-middel C	4	4	4
Ubehandlet	4-5		

Forsøg 3

Aktivitet mod Botrytis cinerea på paprika

Paprikakimplanter af sorten "Neusiedler Ideal Elite" bliver, efter at 4 til 5 blade har udviklet sig godt, sprøjtet med vandige suspensioner, der indeholder 80% aktivt stof og 20% emulgeringsmiddel hvad angår tørstoffet, så de netop drypper. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen besprøjtes planterne med en konidieopslæmning af svampen Botrytis cinerea, og de stilledes ind i et kammer ved 22 til 24 °C og høj luftfugtighed. Eter 5 dages forløb har sygdommen på de ubehandlede blindprøveplanter udviklet sig så stærkt, at de opståede bladnekroser dækker den overvejende del af bladene.

Resultatet af forsøget er vist i tabel 5.

TABEL 5

Vurderingsmålestok:

0 = intet svampeangreb, trinvis op til
5 = totalt svampeangreb

Forbindelse nr.	Bladangreb efter påførsel af et sprøjtemiddel indeholdende 0,05% aktiv forbindelse
6	1
17	0
19	1
20	2
22	1
27	1
29	0
30	1
31	0
33	2
38	2
42	0
Sammenlignings-middel A	3
Sammenlignings-middel B	3
Sammenlignings-middel C	4
Ubehandlet	5

Forsøg 4

Aktivitet mod agurkemeldug

Blade af i urtepotter fremdrevne agurkekimplanter af sorten "Chinesische Schlange" besprøjtes i tobladsstadiet med en sporesuspension af agurkemeldug (Erysiphe cichoracearum) Efter ca. 24 timers forløb besprøjtes forsøgsplanterne med vandig sprøjtevæske, der indeholder 80% aktivt stof og 20% emulgeringsmiddel hvad angår tørstoffet, indtil de netop drypper. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen opstilles de derpå i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og 70 til 80% relativ luftfugtighed. Til bedømmelse af aktiviteten af de nye stoffer bedømmer man omfanget af svampeudviklingen efter 21 dages forløb.

Resultatet af forsøget er vist i tabel 6.

TABEL 6

Vurderingsmålestok:

0 = intet svampeangreb, trinvis op til

5 = totalt svampeangreb

Forbindelse nr.	Bladangreb efter påførsel af et sprøjtemiddel indeholdende 0,025% aktiv forbindelse
3	1
4	1
19	0
20	0
21	0
22	0
25	1
27	0
28	0
29	0
30	0
31	1
32	0
33	1
35	0
37	0
38	1
39	0
41	0
Ubehandlet	5

Forsøg 5

Aktivitet mod forrådnelses- og skimmelsvampe

De aktive stoffer tilsættes - opløst i acetone - i mængder på 40 ppm til en flydende 50% maltextraktagar. Agaren udstøbes i petriskåle, og efter størkningen podes de fungicidholdige næringsagarplader centralt med den svamp (Chaetomium globosum), der forårsager forrådnelse og pletdannelse, eller med den grønne træskimmelsvamp Trichoderma viride. Efter 5 dages inkubation af skålene ved 25 °C bedømmes udviklingen af svampekolonierne på substratet i sammenligning med blindprøven (uden tilsætning af aktivt stof):

Resultatet af forsøget er vist i tabel 7.

TABEL 7

Vurderingsmålestok:

0 = ingen svampevækst (svampemycelium dræbt)
1 = ringe svampevækst (ca. 1/3 af agaroverfladen begroet)
3 = middel svampevækst (ca. 2/3 af agaroverfladen begroet)
5 = uhæmmet svampevækst (hele agaroverfladen begroet)

Forbindelse nr.	40 ppm aktiv forbindelse i næringsagar	
	Chaetomium globosum	Trichoderma viride
19	1	0
20	0	0
21	1	0
22	0	0
Kontrol (uden aktiv forbindelse)	5	5

Forsøg 6

Fungicid aktivitet mod trænedelæggende svampe

Til bedømmelse af den fungicide aktivitet overfor de trænedelæggende svampe Coniophora puteana og Polystictus versicolor blev små træklodser af fyrretræved med dimensionerne 50 x 25 x 15 mm bestrøget med i hvert tilfælde 100 g af olieagtige træbeskyttelsesmiddelpræparater per m^2, hvilke præparater indeholder 1% aktivt stof. Efter 4 ugers oplagring lagde man de behandlede, små klodser sammen med de ubehandlede i glasskåle, der som prøvesvamp indeholdt Coniophora puteana eller Polystictus versicolor på en næringsagar. Skålene inkuberedes derpå i et klimarum ved en temperatur på 22 °C og en relativ luftfugtighed på 70%. Efter en forsøgsvarighed på 3 måneder befriede man de små klodser for vedhæftende svampemycelium, og de tørredes. Derpå bedømte man omfanget af trænedelæggelsen.

Resultatet af forsøget er vist i tabel 8.

TABEL 8

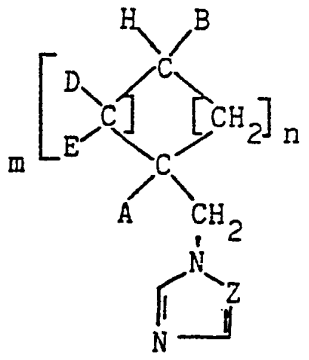
Vurderingsmålestok:

1 = ubeskadiget
2a = pletvis ringe angrebet
2b = ringe angrebet overalt
3a = pletvis stærkt angrebet
3b = stærkt angrebet overalt
4a = pletvis fuldstændigt ødelagt
4b = ødelagt overalt

Forbindelse nr.	...% aktiv forbindelse i præparatet	Bedømmelse af svampeangreb efter 3 måneder	
		Coniophora puteana	Polystictus versicolor
17	1	1	1
18	1	1	2b
19	1	1	1
20	1	1	1
21	1	1	1
22	1	1	1
Kontrol (kun opløsningsmiddel uden aktiv forbindelse)	-	3a/4b	4a

Patentkrav:

1. Azolylmethylcycloalkaner, kendetegnet ved, at de har formlen I



I,

hvori A og B er ens eller forskellige og uafhængigt af hinanden er hydrogen, alkyl med 1 - 4 C-atomer, som eventuelt kan være substitueret med fluor, naphthyl, thienylfuranyl, biphenyl eller phenyl, hvorved phenylgruppen kan være substitueret med halogen, nitro, alkyl, alkoxy eller halogenalkyl med i hvert tilfælde 1 - 4 C-atomer, phenoxy eller phenylsulfonylgruppen, idet mindst en af grupperne A eller B er usubstitueret phenyl eller er phenyl, der er substitueret som ovenfor anført, D og E, der er ens eller forskellige, uafhængigt af hinanden er hydrogen eller halogen, Z er CH eller N, m er 1, 2, 3, 4 og n er 0, 1, 2 samt disses planteforligelige syreadditionssalte og metalkomplexer.

2. Fungicidt middel, kendetegnet ved, at det indeholder en azolylmethylcycloalkan ifølge krav 1 og inerte additiver.

3. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe, kendetegnet ved, at man lader en azolylmethylcycloalkan med formel I i henhold til krav 1 påvirke svampene eller materialer, flader, planter eller såsæd, der er truet af svampeangreb.