

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163666 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0548/83

(22) Indleveringsdag: 09 feb 1983

(41) Alm. tilgængelig: 10 aug 1983

(44) Fremlagt: 23 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 feb 1982 GB 8203707 19 apr 1982 GB 8211290 11 maj 1982 GB 8213652

02 nov 1982 GB 8231263

(51) Int.Cl.5

C 07 D 405/06

A 01 N 43/50

A 01 N 43/653

/(C 07 D 405/06,

C 07 D 233:00,

C 07 D 307:00)

(C 07 D 405/06,

C 07 D 249:00,

C 07 D 307:00)

(71) Ansøger: *IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC; Thames House North; Millbank, London SW1P 4QG, GB

(72) Opfinder: Anthony Frank *Marchington; GB, Timothy *Lewis; GB, John Martin *Clough; GB, Paul Anthony *Worthington; GB, David Alan *Griffin; GB, John *Dalziel; GB

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Triazol- og imidazol-tetrahydrofuranerivater, fungicid eller plantevækstregulerende middel indeholdende derivaterne samt fremgangsmåde til plantevækstregulering eller bekæmpelse af svampesygdomme ved anvendelse af derivaterne

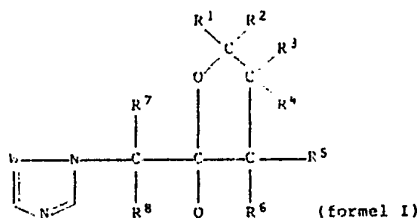
(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4160838, 4289526

(57) Sammendrag

548-83

Forbindelser med formlen:



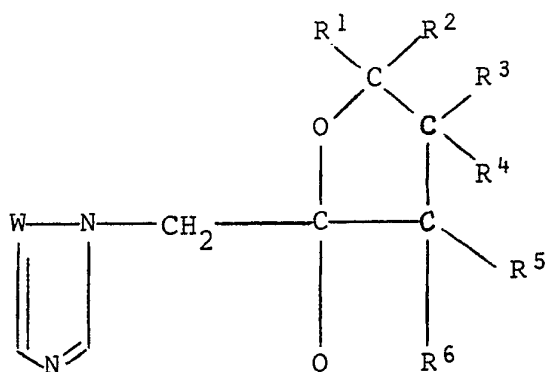
og stereoisomere deraf, hvori W er -CH= eller =N-, O er eventuelt substitueret aryl, specielt eventuelt substitueret phenyl, eventuelt substitueret aralkyl eller alkyl, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ og R⁶, der kan være ens eller forskellige, er H, eventuelt substitueret alkyl, cykloalkyl, aralkyl eller eventuelt substitueret phenyl, og R⁷ og R⁸ er H, alkyl eller eventuelt substitueret phenyl, og syresalte og metalkomplekser deraf har fungicid og plantevækstregulerende virkning.

Opfindelsen angår hidtil ukendte triazol- og imidazol-tetrahydrofuranderivater, der er nyttige som fungicider, fungicide og plantevækstregulerende midler med indhold heraf og fremgangsmåder til anvendelse heraf til bekæmpelse af svampeinfektioner i planter og til at regulere plantevækst.

Opfindelsen angår nærmere betegnet triazol- og imidazol-tetrahydrofuranderivater med den almene formel (I):

10

15



formel (I)

20

25

og stereoisomerer deraf, der er ejendommelige ved, at W er -CH= eller =N-, Q er phenyl eller benzyl, der hver eventuelt er substitueret med en eller flere substituenten valgt blandt halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, halogen-C₁-C₄-alkyl, phenyl, phenoxy, CN og NO₂, og R¹, R², R³, R⁴, R⁵ og R⁶, der kan være ens eller forskellige, hver er H, C₁-C₆-alkyl eller C₃-5-cykloalkyl, og syreadditionsalte og metalkomplekser deraf.

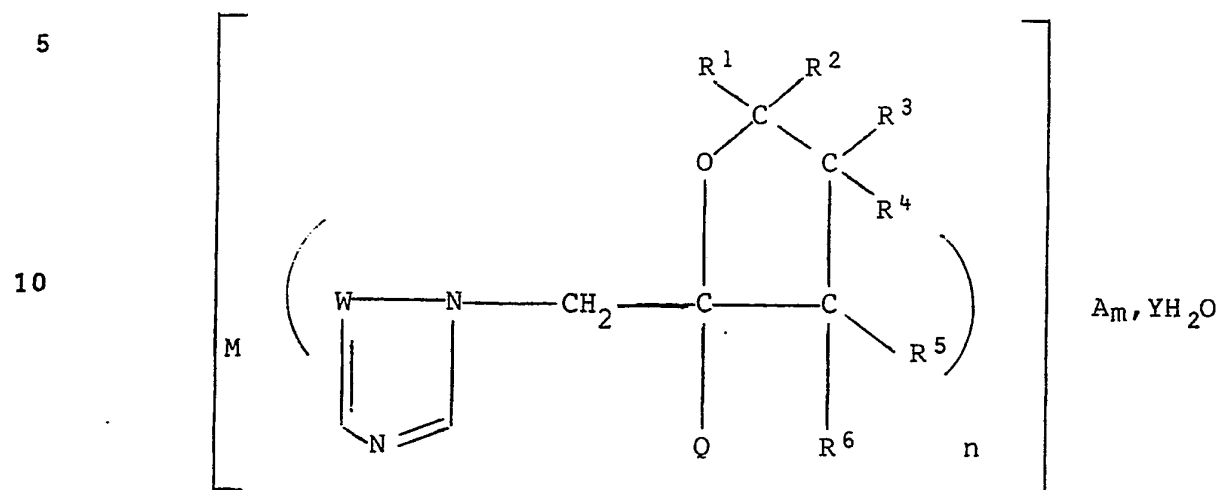
30

Forbindelserne ifølge opfindelsen indeholder mindst ét chiralt center. Sådanne forbindelser opnås almindeligvis i form af racemiske blandinger. Disse kan imidlertid adskilles i de enkelte isomerer ved hjælp af i og for sig kendte metoder, og opfindelsen omfatter sådanne isomerer.

35

Salte af forbindelserne med formlen I kan være salte med uorganiske syrer, f.eks. saltsyre, salpetersyre og svovlsyre, eller salte med organiske syrer, f.eks. eddikesyre, 4-toluen-sulfonsyre eller oxalsyre.

Metalkomplekser af forbindelserne med formlen I er hensigtsmæssigt metalkomplekser, der som metallet omfatter kobber, zink, mangan eller jern. De har fortrinsvis formlen:



15

hvor W, Q, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ og R⁶ har de ovenfor definerede betydninger, M er et metal, A er en anion (f.eks. en chlorid-, bromid-, iodid-, nitrat-, sulfat- eller phosphatanion), n er 2 eller 4, y er 0 eller et helt tal fra 1 til 12, og m er et

20

helt tal i overensstemmelse med valensen.

Eksempler på forbindelserne ifølge opfindelsen er vist i tabel I.

25

30

35

TABEL 1.

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
1	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	H	H	H	H	olie
2	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	H	H	H	H	H	H	olie
3	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	H	H	$\underline{n-C_3H_7}$	H	olie *
4	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	$\underline{n-C_3H_7}$	H	H	H	47-50*
5	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	100-105*
6	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	79-80
7	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	62-65
8	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	olie *
9	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	$\underline{n-C_3H_7}$	H	H	H	H	H	83-84 ^A
10	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	$\underline{n-C_3H_7}$	H	H	H	H	H	52-54 ^B
11	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	82-83

TABEL 1 (fortsat)

Forvind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
12	4-Cl-C ₆ H ₄	N	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	olie
13	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	CH ₃	H	H	H	46-50*
14	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	H	H	CH ₃	H	82-83*
15	4-Cl-C ₆ H ₄	N	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	55-61 ^A
16	4-Cl-C ₆ H ₄	N	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	66-67 ^B
17	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	H	H	n-C ₃ H ₇	H	H	H	olie
18	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	H	H	H	H	H	H	106-107
19	3-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	90-91
20	3-F-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	85-86
21	4-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	60-61
22	3-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	79-81

TABEL 1 (fortsat)

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C
23	3-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	65-67
24	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	81-83 ^A
25	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	olie ^B
26	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	48-53 ^A
27	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	olie ^B
28	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	53-58*
29	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	olie ^A
30	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	47-50 ^B
31	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	olie ^A
32	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	52-58 ^B
33	4-Cl-C ₆ H ₄	N	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	olie ^A

TABELL 1 (fortsat)

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
34	4-Cl-C ₆ H ₄	N	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	olie ^B
35	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	olie ^A
36	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	171-173 ^B
37	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	180-182 ^A
38	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	olie ^B
39	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	olie [*]
40	4-Cl-C ₆ H ₄	CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	olie [*]
41	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	104-106 [*]
42	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	72-74 [*]
43	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	71-73 ^A
44	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	69-70 ^B

TABEL 1 (fortsat)

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
45	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	66-77*
46	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	42-46 ^A
47	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	74-76 ^B
48	2-F-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	90-94
49	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	95-96 ^A
50	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	H	H	H	H	H	olie ^B
51	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	83-85
52	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	48-57*
53	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	olie ^A
54	2-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	H	olie ^B

TABEL 1 (fortsat)

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
55	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	127-129 ^A
56	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	H	113-114 ^B
57	4-Cl-C ₆ H ₄	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	H	H	olie *
58	2-F, 4-Cl-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	81-82
59	2-Cl, 4-F-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	96-97
60	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	olie *
61	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	CH ₃	H	H	H	H	H	olie *
62	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	86-87
63	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	82-85
64	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	

TABEL 1 (fortsat)

Forbind- else nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
65	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CF ₃	H	H	H	H	H	86-90
66	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	
67	4-Cl-C ₆ H ₄	N	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
68	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	83-84
69	4- <u>I</u> -C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
70	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	97-98
71	4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	106-108
72	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
73	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
74	2,4-di-F-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	

TABEL 1 (fortsat).

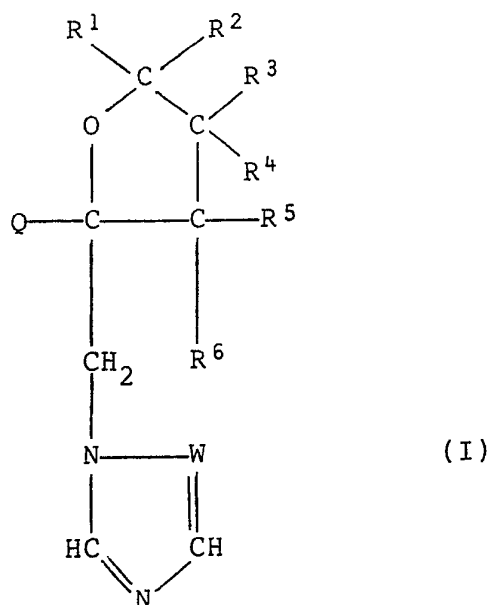
For- bindelses nr.	Q	W	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Smelte- punkt °C.
75	2-Cl, 4-CH ₃ -C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
76	2-CH ₃ , 4-Cl-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
77	2-F, 4-CH ₃ -C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
78	2-CH ₃ , 4-F-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
79	4-Cl-C ₆ H ₄	N	<u>i</u> -C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	
80	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	<u>i</u> -C ₃ H ₇	H	H	H	H	H	
81	2,4-di-Cl-C ₆ H ₃	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
82	4-Cl-C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	
83	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	N	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	

* Blanding af diastereoisomere (NB. Andre blandinger af diastereoisomere, som findes i tabel II, har andre smeltepunkter, hvilket afspejler de forskellige forhold af de foreliggende diastereoisomere).

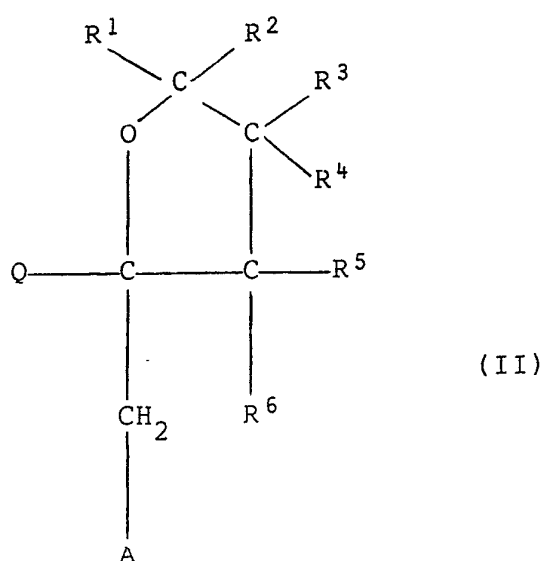
A diastereoisomer A

B diastereoisomer B

Forbindelserne ifølge opfindelsen med den almene formel (I):

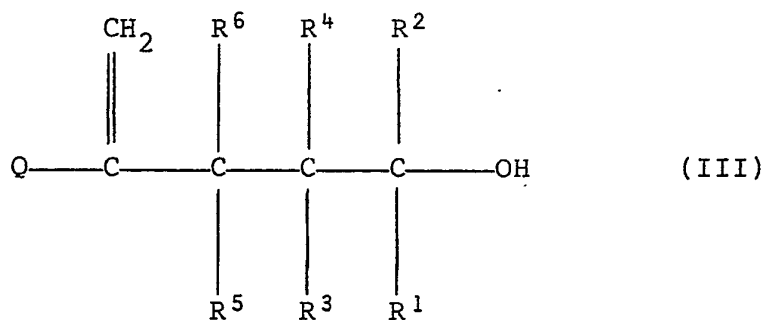


5 hvori Q, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ og W har de ovenfor definerede betydninger, kan fremstilles ved behandling af halogenider med den almene formel (II):



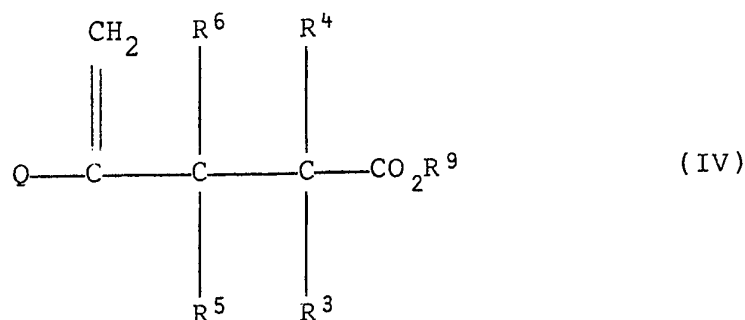
hvor Q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 har de ovenfor definerede betydninger, og A er et halogen (fortrinsvis brom, chlor eller jod), enten med 1,2,4-triazol eller med imidazol, hver i nærværelse af et syrebindende middel eller med 1,2,4-triazol eller imidazol i form af et alkalimetalsalt, såsom natriumsaltet, i et egnet opløsningsmiddel (såsom dimethylformamid eller acetonitril) og ved en passende temperatur (såsom 60-160°C).

Halogenider med den almene formel (II) kan fremstilles ud fra olefiniske alkoholer med den almene formel (III):



hvor Q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 har de ovenfor definerede betydninger, ved behandling med et halogen i et egnet opløsningsmiddel (såsom dichlormethan) i nærværelse af et syrebindende middel (såsom pyridin) (se f.eks. I. Monkovic, Y.G. Perron, R. Martel, W.J. Simpson og J.A. Gyllys, J. Med. Chem., 1973, 16, 403; H. Wong, J. Chapuis og I. Monkovic, J. Org. Chem., 1974, 39, 1042).

Olefiniske alkoholer med den almene formel (III), hvor R^1 og R^2 begge er hydrogen, kan fremstilles ud fra olefiniske estere med den almene formel (IV):



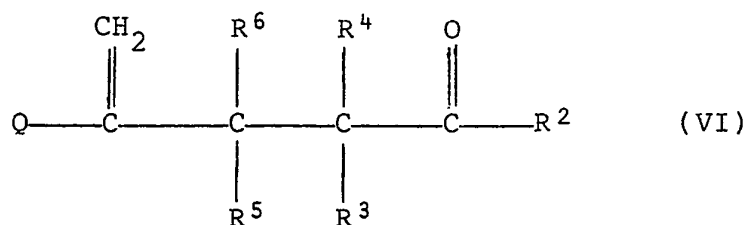
hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og Q har de ovenfor definerede betydninger, og R^9 er alkyl, alkenyl, alkynyl, eventuelt substitueret phenyl eller aralkyl, ved behandling med et reducerende middel (såsom lithiumaluminiumhydrid) i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran).

Olefiniske alkoholer med den almene formel (III), hvor R^1 og R^2 er ens, men ikke er hydrogen, kan fremstilles ved at behandle olefiniske estere med den almene formel (IV) med Grignard-reagenser med den almene formel (V):



hvor R^1 og A har de ovenfor anførte betydninger, i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran). Grignard-reagenser med den almene formel (V) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder, som er angivet i den kemiske litteratur.

Alternativt kan olefiniske alkoholer med den almene formel (III) fremstilles ved behandling af carbonylforbindelser med den almene formel (VI):



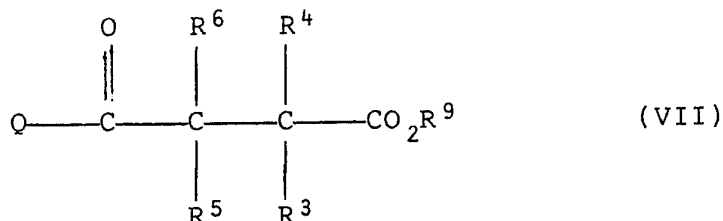
hvor R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og Q har de ovenfor definerede betydninger, med Grignard-reagenset med den almene formel (V).

5 Carbonylforbindelser med den almene formel (VI), hvor R^2 er hydrogen, kan fremstilles ved selektiv reduktion af olefiniske estere med den almene formel (IV) med f.eks. diisobutylaluminiumhydrid i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether), sædvanligvis ved lave temperaturer.

10 Alternativt kan carbonylforbindelser med den almene formel (VI), hvor R^2 er hydrogen, fremstilles ved selektiv oxidation af olefiniske alkoholer med den almene formel (III), hvor R^1 og R^2 er hydrogen, med f.eks. pyridiniumdichromat i et egnet opløsningsmiddel (såsom dichlormethan) (se f.eks. E.J. Corey og G. Schmidt, Tetrahedron Letters, 1979, 15 399).

20 Carbonylforbindelser med den almene formel (VI), hvor R^2 ikke er hydrogen, kan fremstilles ved oxidation af olefiniske alkoholer med den almene formel (III), hvor R^1 er hydrogen, og R^2 ikke er hydrogen, ved en af de mange oxidationsmetoder, som er angivet i den kemiske litteratur.

Olefiniske estere med den almene formel (IV) kan fremstilles ved olefinering af γ -ketoestere med den almene formel (VII):

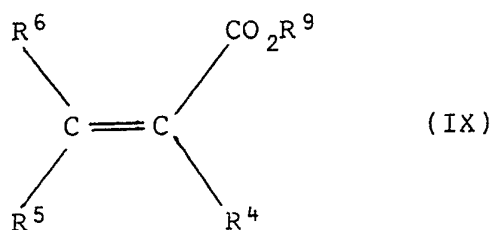


5 hvori R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^9 og Q har de ovenfor anførte betydninger under anvendelse af f.eks. en alkylidentriphenylphosphoran i et egnet opløsningsmiddel (såsom dimethylsulf-oxid, diethylether eller tetrahydrofuran) (se f.eks. R. Greenwald, M. Chaykovsky og E.J. Corey, J.Org.Chem., 1963, 28, 1128).

10 γ -ketoestere med den almene formel (VII), hvori R^3 er hydrogen, kan fremstilles ved reaktion af aldehyder med den almene formel (VIII):



hvori Q har den ovenfor definerede betydning, med α, β -umættede estere med den almene formel (IX):

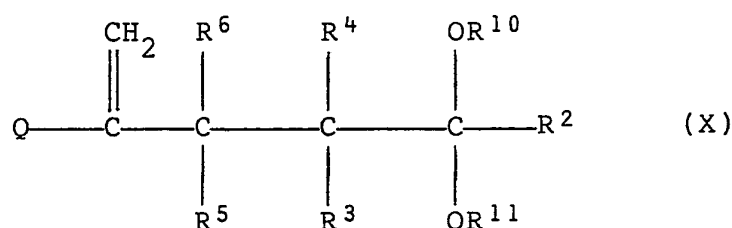


15 hvori R^4 , R^5 , R^6 og R^9 har de ovenfor definerede betydninger, i nærværelse af cyanidioner eller thiazoliumsalte i et egnet opløsningsmiddel (såsom dimethylformamid eller dioxan) eller uden nærværelse af et opløsningsmiddel (se f.eks. H. Stetter, Angew. Chem. Int. Edn. English, 1976, 15, 639).

20

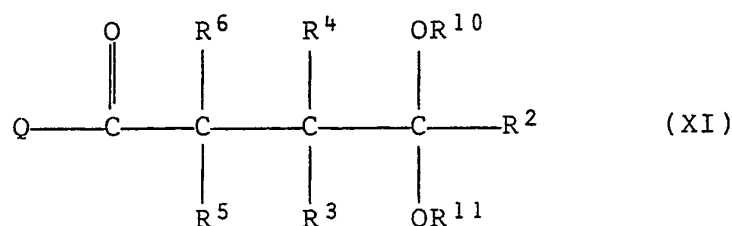
Aldehyder med den almene formel (VIII) og α, β -umættede estere med den almene formel (IX) kan fremstilles ved hjælp af fremgangsmåder, som er angivet i den kemiske litteratur.

- 5 Alternativt kan carbonylforbindelser med den almene formel (VI) fremstilles ved syrekatalyseret hydrolyse af acetal- /ketal-er med den almene formel (X):



- 10 hvori R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og Q har de ovenfor definerede betydninger, og R^{10} og R^{11} er alkyl, alkenyl eller alkynyl eller er forbundet til dannelse af en ring.

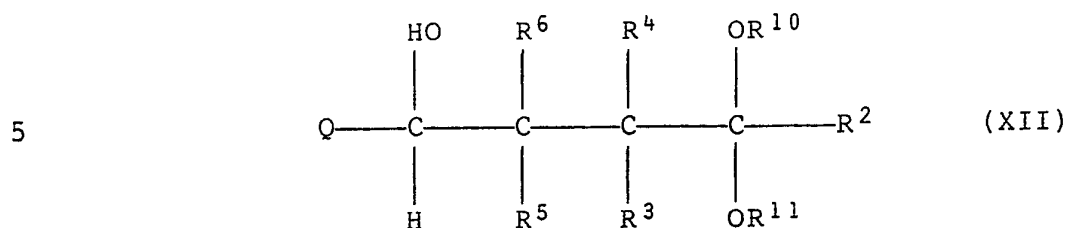
Acetal-er/ketal-er med den almene formel (X) kan fremstilles ved olefinering af ketoner med den almene formel (XI):



- 15 hvori R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} og Q har de ovenfor anførte betydninger, under anvendelse af f.eks. en egnet alkylidentriphenylphosphoran i et egnet opløsningsmiddel (såsom dimethylsulfoxid, diethylether eller tetrahydrofu-

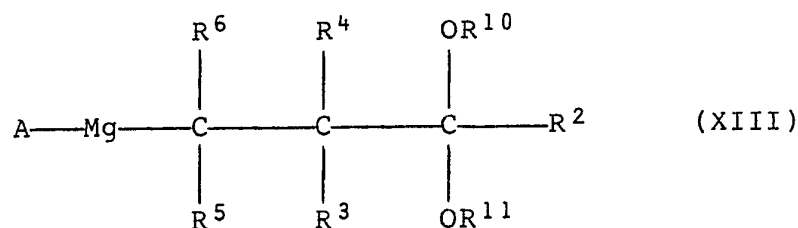
ran) (se f.eks. R. Greenwald, M. Chaykovsky og E.J. Corey, J. Org. Chem., 1963, 28, 1128).

Ketoner med den almene formel (XI) kan fremstilles ved oxidation af alkoholer med den almene formel (XII):



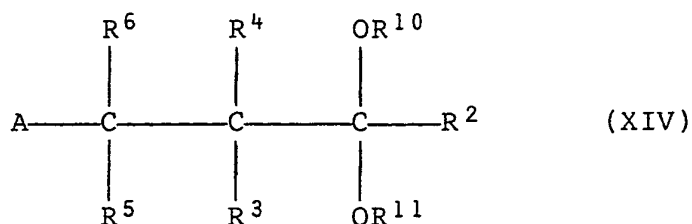
hvor R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} og Q har de ovenfor definerede betydninger, under anvendelse f.eks. af pyridiniumdichromat i dimethylformamid (se f.eks. E.J. Corey og G. Schmidt, Tetrahedron Letters, 1979, 399).

10 Alkoholer med den almene formel (XII) kan fremstilles ved reaktion af aldehyder med den almene formel (VIII) med Grignard-reagenser med den almene formel (XIII):



15 hvor A, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} og R^{11} har de ovenfor definerede betydninger, i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran).

Grignard-reagenser med den almene formel (XIII) kan fremstilles af halogenider med den almene formel (XIV):



hvori A, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰ og R¹¹ har de ovenfor
 definerede betydninger, ved hjælp af standardmetoder, som er
 angivet i den kemiske litteratur. Halogenider med den alme-
 ne formel (XIV) kan fremstilles ved hjælp af fremgangsmåder,
 som er angivet i den kemiske litteratur (se f.eks. D.C.
 Kriesel og O. Gisvold, J. Pharm. Sci., 1971, 60, 1250, J.C.
 Stowell, J. Org. Chem., 1976, 41, 560, T. Sato, T. Kawara,
 K. Sakata og T. Fujisawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 1981,
 54, 505).

Alternativt kan ketoner med den almene formel (XI) frem-
 stilles ved reaktion af Grignard-reagenser med den almene
 formel (XIII) med nitriler med den almene formel (XV):



hvori Q har den ovenfor definerede betydning, i et egnet
 opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofu-
 ran), efterfulgt af hydrolyse, og om nødvendigt selektiv
 genacetalisering.

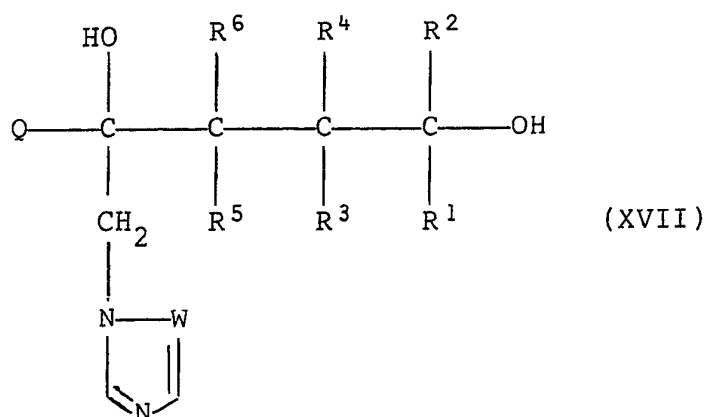
Desuden kan ketoner med den almene formel (XI) fremstilles
 ved reaktion af Grignard-reagenser med den almene formel
 (XIII) med syrehalogenider med den almene formel (XVI):



5 hvori Q og A har de ovenfor definerede betydninger, i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran), ofte ved lave temperaturer (se f.eks. T. Sato, T. Kawara, K. Sakata og T. Fujisawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, 54, 505).

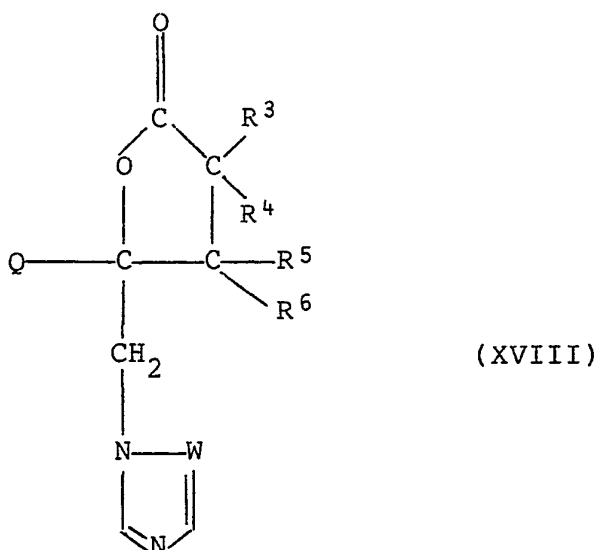
Nitriler med den almene formel (XV) og syrehalogenider med den almene formel (XVI) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder, som er angivet i den kemiske litteratur.

10 Alternativt kan forbindelser ifølge opfindelsen med den almene formel (I) fremstilles ved dehydratisering af 1,4-dioler med den almene formel (XVII):

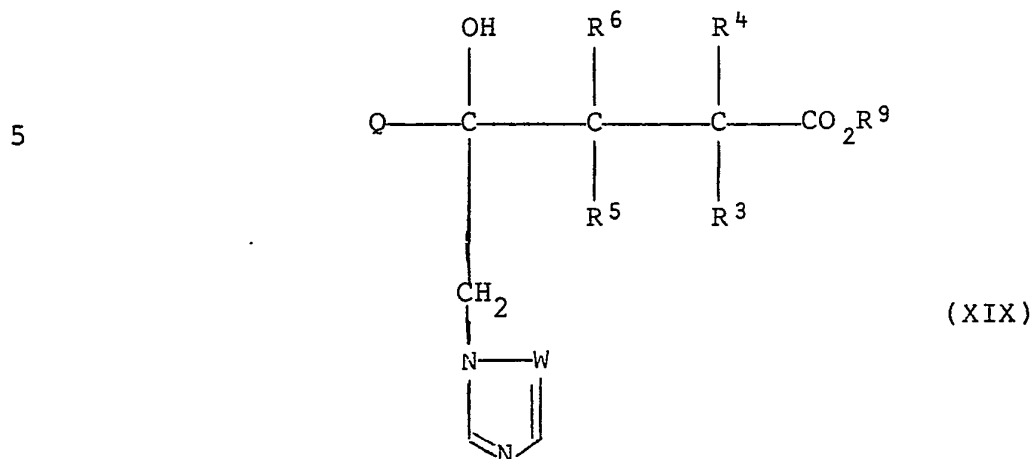


15 hvori R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Q og W har de ovenfor anførte betydninger, ved hjælp af en af en række fremgangsmåder, der er beskrevet i den kemiske litteratur [se f.eks. H. Kroper, "Methoden der Organischen Chemie", (Houben-Weyl), 1965, bind VI/3, 528].

20 Dioler med den almene formel (XVII), hvori R^1 og R^2 begge er hydrogen, kan fremstilles ved reduktion af enten lactoner med den almene formel (XVIII):



hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Q og W har de ovenfor definerede betydninger, eller estere med den almene formel (XIX):

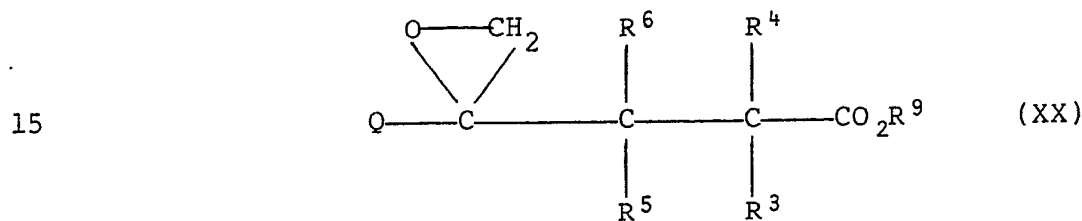


hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^9 , Q og W har de ovenfor definerede betydninger, med et egnet reducerende middel (såsom lithiumaluminiumhydrid) i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran).

Dioler med den almene formel (XVII), hvori R^1 og R^2 er ens, men ikke er hydrogen, kan fremstilles ved behandling af enten lactonen med den almene formel (XVIII) eller esteren med den almene formel (XIX) med et Grignard-reagens med den almene formel (V) i et egnet opløsningsmiddel (såsom diethylether eller tetrahydrofuran).

Estere med den almene formel (XIX) kan fremstilles ved at behandle lactoner med den almene formel (XVIII) med alkoholer med den almene formel R^9OH , hvori R^9 har den ovenfor definerede betydning, under sure betingelser enten i et egnet opløsningsmiddel eller med et overskud af alkoholen som opløsningsmiddel.

Lactoner med den almene formel (XVIII) kan fremstilles ved at behandle epoxider med den almene formel (XX):



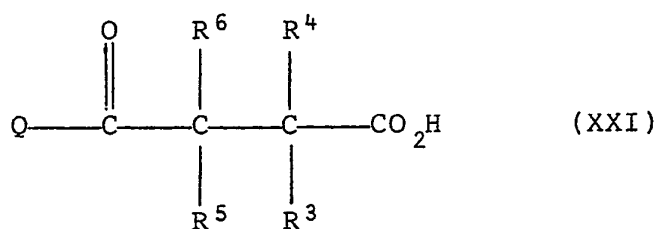
20 hvori R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^9 og Q har de ovenfor definerede betydninger, enten med 1,2,4-triazol eller med imidazol, hver i nærværelse af et syrebindende middel eller i form af ét af dets alkalimetalsalte i et passende opløsningsmiddel (såsom dimethylformamid eller acetonitril) og ved en egnet temperatur (såsom 60-160°C).

25 Epoxider med den almene formel (XX) kan fremstilles ved behandling af λ -ketoestere med den almene formel (VII) med enten dimethylsulfoniummethyldid (se E.J. Corey og M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3782) eller dimethyloxosulfoniummethyldid (se E.J. Corey og M. Chaykovsky, J. Amer. Chem.

Soc., 1965, 87, 1353) under anvendelse af fremgangsmåder, der er angivet i den kemiske litteratur.

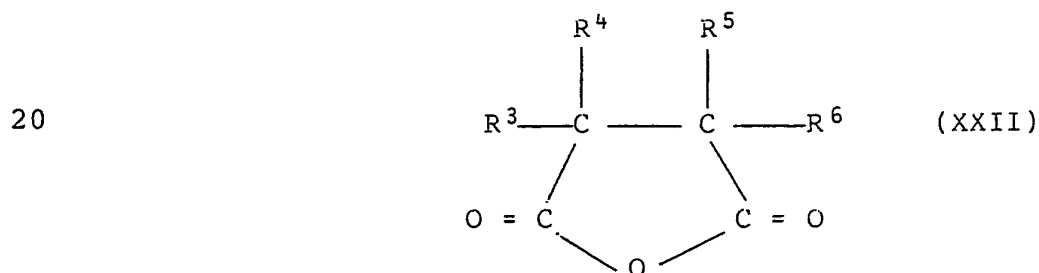
5 Alternativt kan epoxider med den almene formel (XX) fremstilles ved oxidation af olefiniske estere med den almene formel (IV) under anvendelse f.eks. af en persyre i et egnet opløsningsmiddel ved hjælp af fremgangsmåder, der er angivet i den kemiske litteratur.

10 Foruden de tidligere beskrevne metoder kan γ -ketoestere med den almene formel (VII) fremstilles ved forestring af syrer med den almene formel (XXI):



hvor Q , R^3 , R^4 , R^5 og R^6 har de ovenfor definerede betydninger, med alkoholer med den almene formel R^9OH , hvor R^9 har den ovenfor definerede betydning.

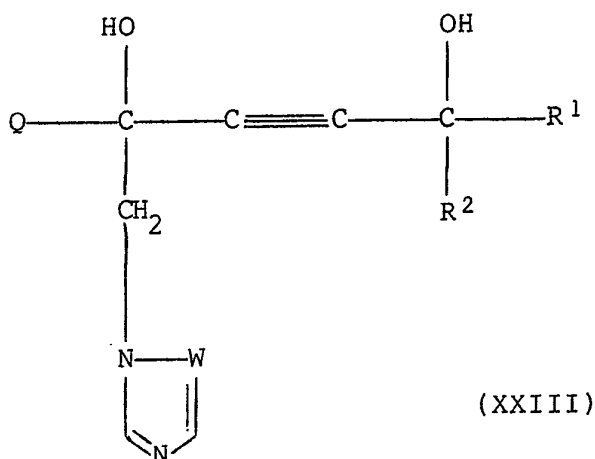
15 Syrer med den almene formel (XXI), hvor Q er en eventuelt substitueret phenyl- eller benzylgruppe, kan fremstilles ved reaktion mellem QH , hvor Q er en eventuelt substitueret phenyl- eller benzylgruppe, og et succinsyreanhydrid med den almene formel (XXII):



hvor R^3 , R^4 , R^5 og R^6 har de ovenfor definerede betydninger, i nærværelse af en syre, f.eks. en Lewis-syre, såsom aluminiumchlorid (se f.eks. L.F. Fieser og A.M. Seligman, J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 170).

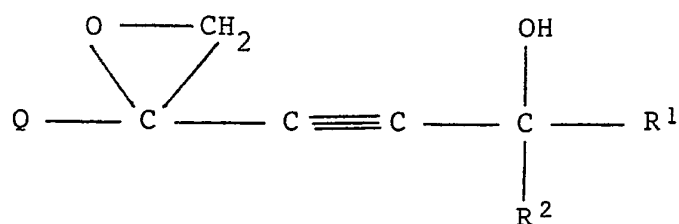
- 5 Succinsyreanhydrider med den almene formel (XXII) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder, som er angivet i den kemiske litteratur.

- 10 Alternativt kan forbindelserne ifølge opfindelsen med den almene formel (I), hvor R^3 , R^4 , R^5 og R^6 alle er hydrogenatomer, fremstilles af acetyleniske dioler med den almene formel (XXIII):



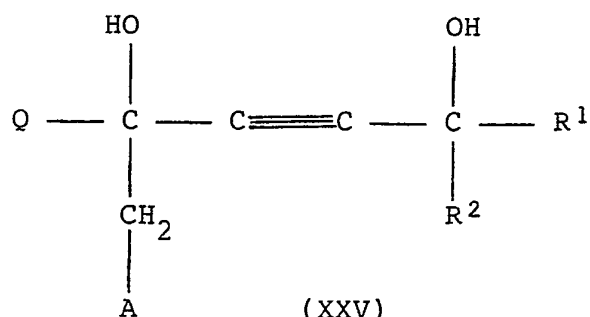
- 15 hvor R^1 , R^2 , Q og W har de ovenfor definerede betydninger, ved hydrogenering i nærværelse af en egnet katalysator, f.eks. palladium-på-carbon. Ringslutning med et tab af vand til opnåelse af (I) kan finde sted samtidigt under de samme reaktionsbetingelser (se f.eks. R.A. Raphael, "Acetylenic Compounds in Organic Synthesis", Butterworths, 1955, side 171-172) eller kan gennemføres i et
- 20 efterfølgende trin ved hjælp af én af de metoder, som er beskrevet i den kemiske litteratur [se f.eks. H. Kroper, "Methoden der Organischen Chemie", (Houben-Weyl), 1965, bind VI/3, 528].

Acetyleniske dioler med den almene formel (XXIII) kan fremstilles ved behandling af epoxider med den almene formel (XXIV):



(XXIV)

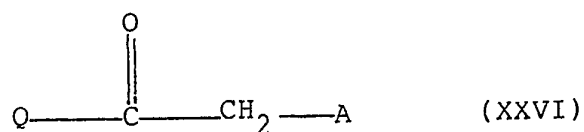
5 hvori R^1 , R^2 , og Q har de ovenfor definerede betydninger, eller halogenhydriner med den almene formel (XXV):



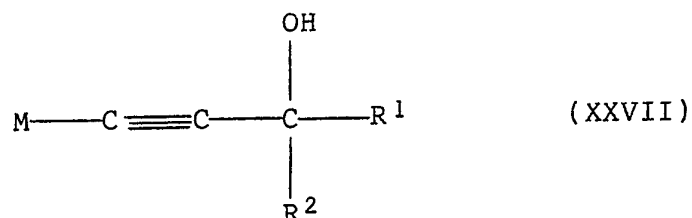
(XXV)

10 hvori R^1 , R^2 , Q og A har de ovenfor definerede betydninger, enten med 1,2,4-triazol eller med imidazol, hver i nærværelse af et syrebindende middel eller i form af et af dets alkalimetalsalte i et hensigtsmæssigt opløsningsmiddel (såsom dimethylformamid eller acetonitril) og ved en passende temperatur.

15 Epoxider med den almene formel (XXIV) eller halogenhydriner
med den almene formel (XXV) eller blandinger indeholdende
både epoxid (XXIV) og halogenhydrin (XXV) kan fremstilles
ved behandling af en keton med den almene formel (XXVI):

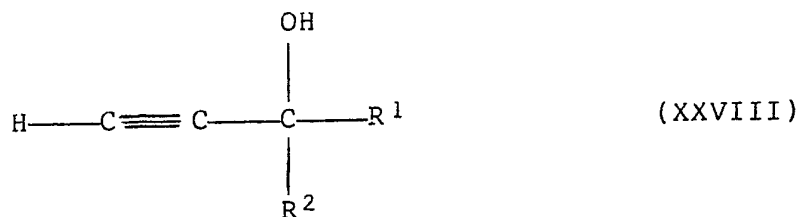


hvor A og Q har de ovenfor definerede betydninger, med en metalleret acetylen med den almene formel (XXVII):



5 hvor R^1 og R^2 har de ovenfor definerede betydninger, og M er et metalatom eller en kombination af et metalatom og et eller flere halogenatomer, f.eks. lithium eller magnesium A , hvor A har den ovenfor definerede betydning, i et egnet opløsningsmiddel, såsom tetrahydrofuran.

10 Metallerede acetylen er med den almene formel (XXVII) kan fremstilles ved metallering af moderacetylen er med den almene formel (XXVIII):

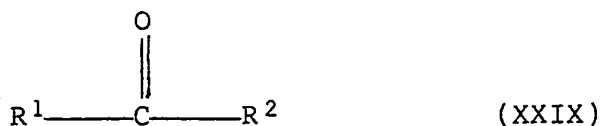


15 hvor R^1 og R^2 har de ovenfor definerede betydninger, ved hjælp af standardmetoder, som er angivet i den kemiske

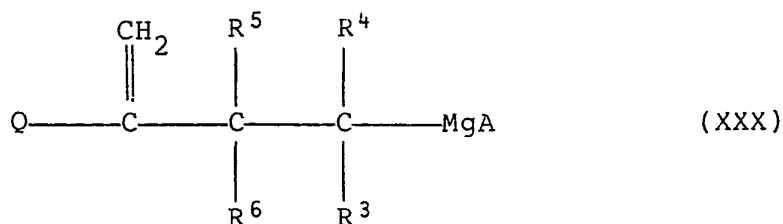
litteratur. Acetylenier med den almene formel (XXVIII) og ketoner med den almene formel (XXVI) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder, der er angivet i den kemiske litteratur.

- 5 Ved en beslægtet fremgangsmåde kan halogenider med den almene formel (II) fremstilles ved hydrogenering af dioler med den almene formel (XXV) i nærværelse af en passende katalysator, såsom palladium-på-carbon. Ringslutning med
 10 tab af vand kan finde sted samtidigt under de samme reaktionsbetingelser (se f.eks. R.A. Raphael, "Acetylenic Compounds in Organic Synthesis", Butterworths, 1955, side 171-172) eller kan gennemføres i et efterfølgende trin ved hjælp af de metoder, som er beskrevet i den kemiske litte-
 15 ratur [se f.eks. H. Kroper, "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), 1965, bind VI/3, 528].

Alternativt kan olefiniske alkoholer med den almene formel (III) fremstilles ved behandling af aldehyder eller ketoner med den almene formel (XXIX):

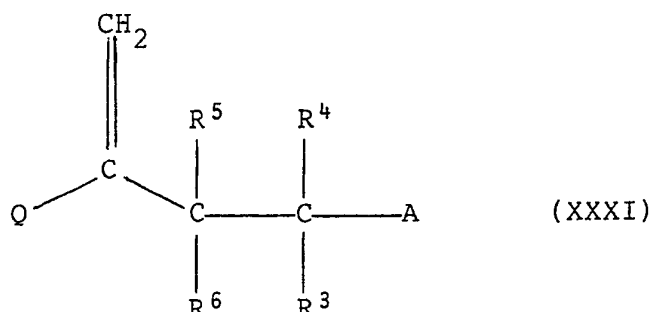


- 20 hvori R^1 og R^2 har de ovenfor definerede betydninger, med Grignard-reagenser med den almene formel (XXX):



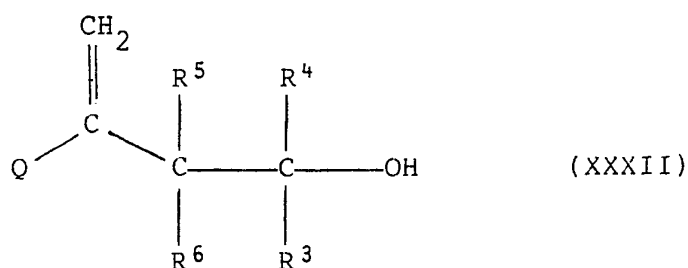
hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A og Q har de ovenfor definerede betydninger, i et egnet opløsningsmiddel, såsom diethylether eller tetrahydrofuran.

5 Grignard-reagenser med den almene formel (XXX) kan fremstilles ud fra de tilsvarende halogenider med den almene formel (XXXI):



10 hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A og Q har de ovenfor definerede betydninger, ved hjælp af standardmetoder, som er angivet i den kemiske litteratur.

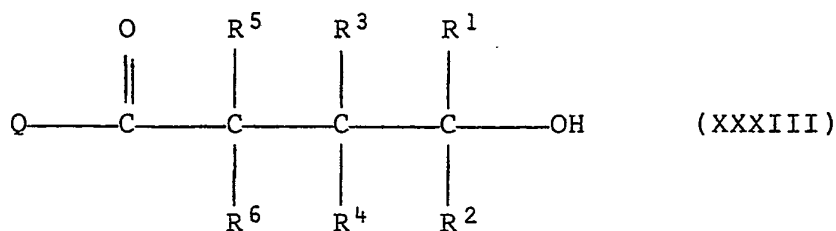
Halogeniderne med den almene formel (XXXI) kan fremstilles ud fra homoallyliske alkoholer med den almene formel (XXXII):



15 hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , og Q har de ovenfor definerede betydninger, ved hjælp af standardmetoder, der er beskrevet

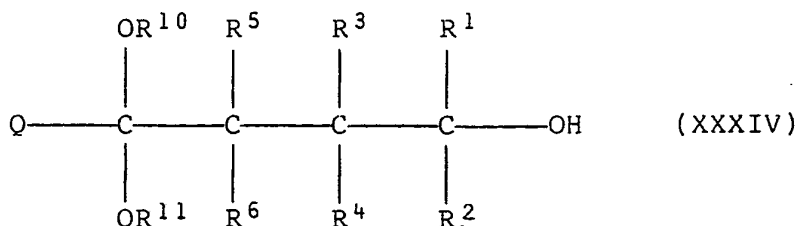
5 i den kemiske litteratur. Fremgangsmåder, der er beskrevet i den kemiske litteratur, kan også anvendes til at fremstille homoallyliske alkoholer med den almene formel (XXXII) (se f.eks. B.B. Snider og D.J. Rodini, Tet. Letts., 1980, 21, 1815, At.T. Blomquist og R.J. Himics, J. Org. Chem., 1967, 33 1156, R.J. Crawford, W.F. Erman og C.D. Broaddus, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 4298, S. Akiyama og J. Hooz, Tet. Letts., 1973, 4115) og aldehyder eller ketoner med den almene formel (XXIX).

10 Yderligere kan olefiniske alkoholer med den almene formel (III) fremstilles ved olefinering af ketoner med den almene formel (XXXIII):



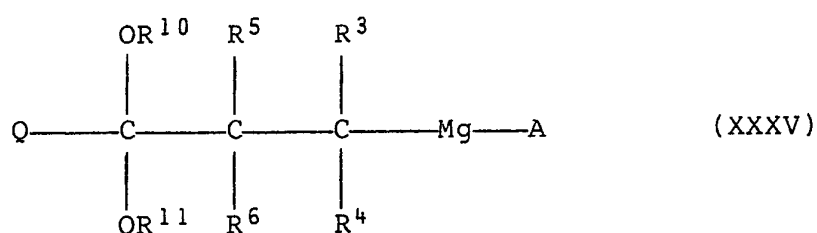
15 hvori R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og Q har de ovenfor definerede betydninger, under anvendelse f.eks. af en alkylidentriphe-nylphosphoran i et egnet opløsningsmiddel, såsom dimethylsulfoxid, diethylether eller tetrahydrofuran (se f.eks. R. Greenwald, M. Chaykovsky og E.J. Corey, J. Org. Chem., 1963, 28, 1128).

20 Ketoner med den almene formel (XXXIII) kan fremstilles ved syrekatalyseret hydrolyse af ketalen af den almene formel (XXXIV):



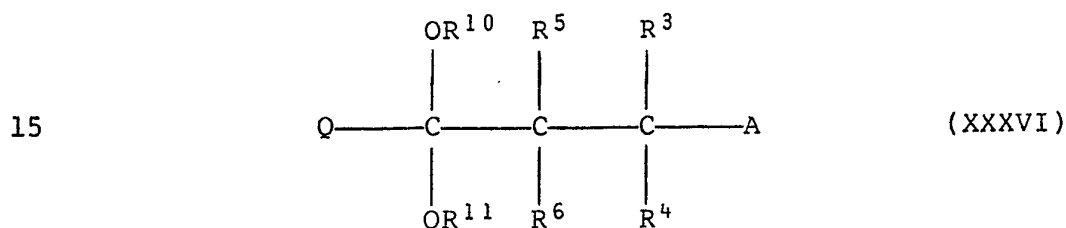
hvor R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} og Q har de ovenfor definerede betydninger, under standardbetingelser som beskrevet i den kemiske litteratur.

5 Ketaler med den almene formel (XXXIV) kan fremstilles ved behandling af aldehyder eller ketoner med den almene formel (XXIX) med Grignard-reagenser med den almene formel (XXXV):



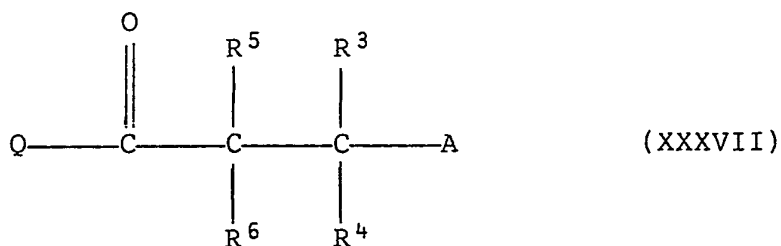
10 hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , Q og A har de ovenfor definerede betydninger, i et egnet opløsningsmiddel, såsom diethylether eller tetrahydrofuran.

Grignard-reagenser med den almene formel (XXXV) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder ud fra de tilsvarende halogenider med den almene formel (XXXVI):



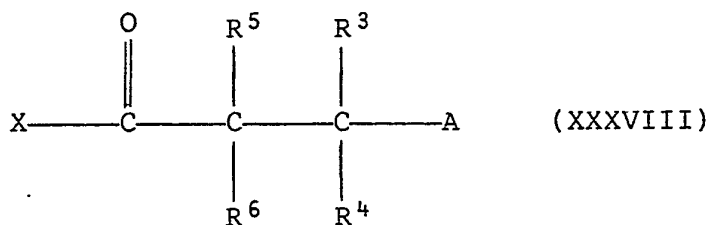
hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , A og Q har de ovenfor definerede betydninger.

Halogenider med den almene formel (XXXVI) kan fremstilles ved reaktion af ketoner med den almene formel (XXXVII):



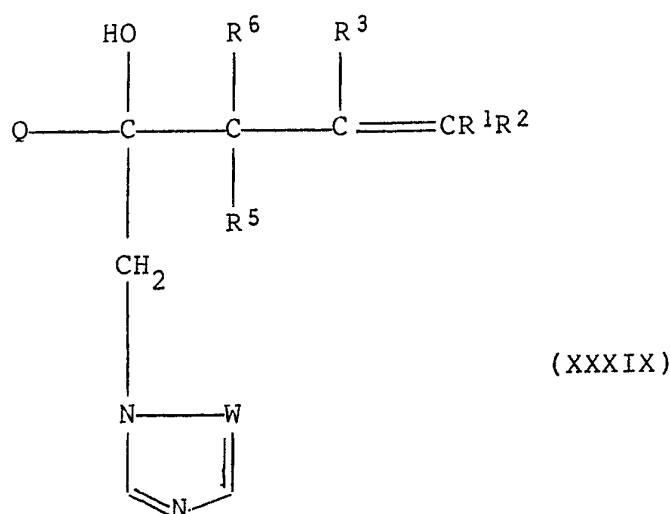
hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Q og A har de ovenfor definerede betydninger, med alkoholer med den almene formel R^1OH eller dioler (specielt ethylenglycol eller propan-1,3-diol) under sure betingelser.

Ketoner med den almene formel (XXXVII) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder, der er beskrevet i den kemiske litteratur. Ketoner med den almene formel (XXXVII), hvor Q er en eventuelt substitueret phenylring, kan f.eks. fremstilles ved reaktion mellem QH, hvor Q er eventuelt substitueret phenyl, og forbindelser med den almene formel (XXXVIII):



hvor R^3 , R^4 , R^5 , R^6 og A har de ovenfor definerede betydninger, og X er et halogenatom, specielt et chlor- eller bromatom, i nærværelse af en syre, specielt en Lewis-syre. Syrehalogenider med den almene formel (XXXVIII) kan fremstilles ved hjælp af standardmetoder.

På anden måde kan forbindelser med den almene formel (I), hvor R^4 er et hydrogenatom, fremstilles ved syrekatalyseret ringslutning af olefiniske alkoholer med den almene formel (XXXIX):



hvori R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , Q og W har de ovenfor definerede betydninger.

5 Forbindelserne med formlen I, syreadditionssaltene og metal-komplekserne deraf er aktive fungicider, specielt mod sygdommene:

10 Piricularia oryzae på ris, Puccinia recondita, Puccinia striiformis og andre typer rust på hvede, Puccinia hordei, Puccinia striiformis og andre typer rust på byg og rust på andre værter, f.eks. kaffe, æbler, grøntsager og prydplanter, Plasmopara viticola på vin, Erysiphe graminis (pulvermeldug) på byg og hvede og andre pulvermeldugtyper på forskellige værter, såsom Sphaerotheca fuliginea på agurk, 15 Podosphaera leucotricha på æbler og Uncinula necator på vin, Helminthosporium spp. og Rhynchosporium spp. på kornsorter, Cercospora arachidicola på jordnødder og andre Cercospora-arter på f.eks. sukkerroe, bananer og sojabønner, Botrytis cinerea (gråskimmel) på tomater, jordbær, vin 20 og andre værter, Phytophthora infestans (skimmel) på tomater, Venturia inaequalis (skurv) på æbler.

25 Nogle af forbindelserne med formlen I har også udvist en række virkninger mod svampe in vitro. De er virksomme mod forskellige frugtsygdomme efter høst (f.eks. Penicillium

digatatum og italicum på appelsiner og Gloeosporium musarum på bananer). Nogle af forbindelserne med formlen I er desuden virksomme som såbejdsemidler mod: Fusarium spp., Septoria spp., Tilletia spp. (dvs. hvedens stinkbrand, en frøbåren sygdom på hvede), Ustilago spp., Helminthosporium spp. på kornsorter, Rhizoctonia solani på bomuld og Corticium sasakii på ris.

Forbindelserne med formlen I kan bevæge sig acropetalt (midtpunktsøgende) i plantevævet. Forbindelserne med formlen I kan desuden være flygtige nok til at være virksomme i dampfasen mod svampe på planten.

Forbindelserne med formlen I og syreadditionssalte og metalkomplekser deraf, som defineret ovenfor, har også plantevækstregulerende egenskaber.

De plantevækstregulerende virkninger af forbindelserne med formlen I viser sig f.eks. ved en væksthæmmende eller dværgvækstfremkaldende virkning på den vegetative vækst af træagtige og urteagtige én- og tokimbladede planter. En sådan væksthæmning eller dværgvækst kan være gunstig, f.eks. hos jordnødder, kornsorter, såsom hvede og byg, oliefrørops, markbønner, solsikker, kartofler og sojabønne, hvor en reduktion af stængelhøjde med eller uden yderligere fordelagtige virkninger, såsom stærkere, tykkere og kortere stængel, stængelledforkortelse, forøget bratrodsmannelse og mere opret stængel- og bladorientering kan reducere risikoen for, at planterne går i leje og kan også tillade tilførsel af forøgede mængder gødningsstof. Forbindelserne med formlen I, som er særligt velegnede ved bladorientering, idet de f.eks. gør bladene på hvede- og bygplanter mere oprette, er forbindelserne med numrene 6, 24, 25, 32, 49 og 62 i den ovennævnte tabel I. Vækstreduktionen af de træagtige arter er nyttig til bekæmpelse af væksten af bundvegetation under stærkstrømsledninger, etc.

Forbindelser med formlen I, som frembringer vækstregulering eller dværgvækst, kan også være nyttige til at modificere stængelvæksten af sukkerrør og derved forøge koncentrationen af sukker i røret ved høst; i sukkerrør kan blomstringen og modningen reguleres ved tilførsel af forbindelserne. Vækstreduktion hos jordnødder kan forbedre høstningen. Vækstretardering af græsser kan hjælpe med til at bevare grønsværen. Eksempler på egnede græsser er *Stenotaphrum secundatum* (St. Augustine-græs), *Cynosurus cristatus*, *Lolium multiflorum* og perenne, *Agrostis tenuis*, *Cynodon dactylon* (Bermuda-græs), *Dactylis glomerata*, *Festuca* spp. (f.eks. *Festuca rubra*) og *Poa* spp. (f.eks. *Poa pratense*). Forbindelserne med formlen I kan hæmme græsvæksten uden signifikante fytotoksiske virkninger og uden i uheldig retning at påvirke udseendet (specielt farven) af græsset. Dette gør sådanne forbindelser med formlen I velegnede til anvendelse på prydblåner og på græsrabatter. De kan også have en virkning på blomsterknopemergens i f.eks. græsser. Forbindelserne med formlen I kan også hæmme væksten af ukrudtsarter, som findes i græsserne. Eksempler på sådanne ukrudtsarter er halvgræsser (f.eks. *Cyperus* spp.) og tokimbladede ukrudtsarter (f.eks. *bellis*, *vejbrede*, *pileurt*, *ærenpris*, *tidsel*, *skræppe* og *brandbæger*). Væksten af en ikke-afgrødevegetation (f.eks. ukrudt eller dækvegetation) kan hæmmes og således hjælpe med til at opretholde beplantning og markafgrøder. I frugtplantager, specielt plantager, som er udsat for jorderosion, er nærværelsen af et græsdække af stor betydning. En kraftig græsvækst kræver imidlertid væsentlig vedligeholdelse. Forbindelserne ifølge opfindelsen kan være nyttige i denne situation, da de kan begrænse væksten uden at udrydde planterne, hvilket ville føre til jorderosion, og samtidigt vil konkurrencen om næringsstoffer og vand med græsset blive reduceret i omfang, hvilket kan føre til et forbedret frugtudbytte. I nogle tilfælde kan én græsart få reduceret væksten mere end en anden græsart. Denne selek-

tivitet kan være nyttige, f.eks. til at forbedre kvaliteten af en grønsvør ved fortrinsvis at undertrykke væksten af uønskede arter.

5 Dværgvæksten kan også være nyttig med henblik på at få små størrelser af prydhusholdnings-, have- og drivhusplanter (f.eks. julestjerner, chrysanthemum, nelliker, tulipaner og påskeliljer.

10 Som angivet ovenfor kan forbindelserne med formlen I også anvendes til at reducere væksten af træagtige planter. Denne egenskab kan anvendes til at regulere hegn eller at forme eller reducere behovet for beskæring af frugttræer (f.eks. æbler, pærer, kirsebær, ferskner, vin, etc.).

15 Nogle nåletræer påvirkes ikke i væsentlig grad i væksten af forbindelserne med formlen I, således at forbindelserne kan anvendes til at bekæmpe uønsket vegetation i planteskoler for nåletræer.

20 Den plantevækstregulerende virkning kan (som antydnet ovenfor) udmønte sig i et forøget afgrødeudbytte eller i en evne til i frugtplantager eller andre afgrøder at forøge frugt-sætningen, bælg-sætningen og korn-sætningen.

25 I kartofflen kan rankekontrol på marken og hæmmet spiring i forretningerne være mulig.

Andre plantevækstregulerende virkninger forårsaget af forbindelserne med formlen I omfatter ændring af bladvinkel og ændringer i bladmorfologi (hvilket begge dele kan til-

30 lade forøget opfangning og udnyttelse af lys) og fremme af skudsætning i énkimbladede planter. Forbedret opfangning af lys er af værdi i alle de vigtigste afgrøder i verden, f.eks. hvede, byg, ris, majs, soja, sukkerroe, kartofler,

35 plantageafgrøder og frugtplantageafgrøder. Bladvinkelvirkningen kan være nyttig, f.eks. ved ændring af bladorien-

5 teringen af f.eks. kartoffelafgrøder, og derved slippe
 mere lys ind i afgrøderne og bevirke forøgelse i fotosyn-
 tesen og knoldvægten. Ved at forøge skudsætningen i én-
 kimbladede afgrøder (f.eks. ris) kan antallet af blom-
 10 strende skud pr. arealenhed forøges, og derved forøges det
 samlede kornudbytte af sådanne afgrøder. Desuden muliggø-
 res en bedre kontrol og modifikation af de hierarkiske
 sammenhænge, både i vegetative og reproduktive stadier af
 énkimbladet og tokimbladet plantevækst, specielt i korn-
 15 sorter, såsom hvede, byg, ris og majs, hvorved antallet af
 blomstrende skud pr. arealenhed kan forøges, og størrel-
 sesfordelingen af korn inden for året kan modificeres på
 en sådan måde, at udbyttet forøges. Ved behandlingen af
 risplanter eller risafgrøder kan forbindelserne ifølge op-
 20 findelsen tilføres f.eks. som korn eller et kornet pro-
 dukt, f.eks. som langsomt frigivende korn til dyrknings-
 kasser, risvand og andre lignende dyrkningsområder og
 medier. I grønsvær, specielt til rekreative formål, fører
 en forøgelse i rodsætningen til et tættere tæppe, som kan
 25 resultere i forøget vejrbestandighed og til forøgede ud-
 bytter og bedre kvalitet af fodergræs, f.eks. forbedret
 fordøjelighed og spiselighed.

25 Behandlingen af planter med forbindelserne med formlen I
 kan føre til, at bladene udvikler en mere mørkegrøn farve.
 I tokimbladede planter, såsom sojabønne og bomuld, kan der
 ske en forøget dannelse af sideskud.

30 Forbindelserne med formlen I kan hæmme eller i det mindste
 forsinke blomstringen af sukkerroe (og derved kan sukker-
 udbyttet forøges) eller på anden måde modificere blom-
 stringsmønsteret i mange andre afgrøder. De kan også redu-
 cere størrelsen af sukkerroer uden i væsentlig grad at
 35 reducere sukkerudbyttet og derved gøre det muligt at fore-
 tage en tættere plantning. På lignende måde kan det i man-
 ge rodafgrøder (f.eks. turnips, kålroe, runkelroe, pasti-

nak, rødbede, yamsrod og kassava) være muligt at forøge plantningstætheden.

5 Forbindelserne med formlen I kan være nyttige til at begrænse den vegetative vækst af bomuld og derved føre til et forøget bomuldsudbytte. Afgrødeudbytter kan også forøges ved at forbedre høstindekset (dvs. det høstede udbytte som en del af den samlede mængde dannede tørstof) ved at ændre tørstoffordelingen. Dette gælder for alle de førnævnte rod-, potte-, korn-, træ-, plantage- og frugtplantageafgrøder.

15 Forbindelserne med formlen I kan være nyttige ved at gøre planterne modstandsdygtige over for påvirkninger, da forbindelserne kan hæmme emergensen af planter, der dyrkes af frø, forkortelse af stængelhøjden og forsinkelse af blomstringen. Disse egenskaber kan være nyttige ved at hindre frostska-der i lande, hvor der er et væsentligt snedække om vinteren, da de behandlede planter så vil kunne forblive under snedækket i det kolde vejr. Yderligere kan forbindelserne med formlen I forårsage tørke- eller kuldemodstandsdygtighed i visse planter.

25 Når forbindelserne tilføres som frøbehandlinger i små mængder, kan de have en vækststimulerende virkning på planter.

30 Ved udøvelse af den plantevækstregulerende metode ifølge opfindelsen, vil mængden af forbindelse, der skal tilføres for at regulere væksten af planter, afhænge af en række faktorer, f.eks. den specielle forbindelse med formlen I, som man vælger at anvende, og identiteten af plantearterne, hvis vægt skal reguleres. I almindelighed anvendes imidlertid tilførsel af 0,1-15, fortrinsvis 0,1-5 kg pr. hektar. Ved anvendelse af bionedbrydelige polymere langsomt frigivende korn egner sig mængder på 1-10 g pr. hek-

tar. Ved anvendelse af elektrodynamiske sprøjteteknikker kan der også anvendes mindre mængder. På visse planter kan imidlertid selv tilførsel af mængder inden for disse intervaller give uønskede fytotoksiske virkninger. Rutineundersøgelser kan være nødvendige for at bestemme den optimalt tilførte mængde af en specifik forbindelse til ethvert specielt formål, hvortil den er velegnet.

Forbindelserne med formlen I kan anvendes som sådanne til fungicide eller plantevækstregulerende formål, men tilberedes mere hensigtsmæssigt til midler til sådan anvendelse.

Opfindelsen angår således et fungicidt eller plantevækstregulerende middel, der omfatter en forbindelse med den almene formel (I) som tidligere defineret, eller et syreadditionssalt eller metalkompleks deraf, og en bærer eller et fortyndingsstof.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe, hvilken fremgangsmåde omfatter, at der til en plante, til frø af en plante eller til stedet for planten eller frøet tilføres en forbindelse med formlen I eller et syreadditionssalt eller et metalkompleks deraf som tidligere defineret eller et middel indeholdende samme.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til regulering af plantevækst, hvilken fremgangsmåde omfatter, at der til planten, til frø af en plante eller til stedet for en plante eller frø tilføres en forbindelse med formlen I eller et syreadditionssalt eller et metalkompleks deraf som tidligere defineret eller et middel med indhold heraf.

Ved den foregående fremgangsmåde er de følgende forbindelser fra tabel I specielt nyttige: Forbindelserne nr. 3,

4, 5, 6, 8, 13, 14, 17, 18, 24, 25, 30, 32, 49, 61, 62, 63, 69, 70 og 72.

Forbindelserne ifølge opfindelsen kan tilføres på en række måder, f.eks. kan de tilføres formulerede eller uformulerede direkte til løvet på

5 føres formulerede eller uformulerede direkte til løvet på en plante, eller de kan tilføres til buske og træer, til frø eller til et andet medium, hvori planter, buske eller træer dyrkes eller skal plantes, eller de kan sprøjtes på, pudres på eller tilføres som en creme eller pasta, eller de

10 kan tilføres som en damp eller som langsomt afgivende korn. Tilførslen kan ske til en hvilken som helst del af planten, busken eller træet, f.eks. til løvet, stængler, grene eller rødder eller til jorden, som omgiver rødderne, eller til frøene, før de sås, eller til jorden generelt, til risvand

15 eller til hydroponiske kultursystemer. Forbindelserne ifølge opfindelsen kan også indsprøjtes i planter eller træer, og de kan også sprøjtes på vegetation under anvendelse af elektrodynamiske sprøjteteknikker.

Udtrykket "plante" omfatter heri også spirer, buske og

20 træer. Den fungicide fremgangsmåde ifølge opfindelsen omfatter yderligere præventiv, beskyttende, profylaktisk og udryddende behandling.

Forbindelserne med formlen I anvendes fortrinsvis til landbrugs- og gartneriformål i form af et middel. Den anvendte

25 type middel vil i hvert tilfælde afhænge af det specielt ønskede formål.

Midlerne kan have form af pudrepulvere eller korn omfattende den aktive bestanddel og et fast fortyndingsmiddel eller bærerstof, f.eks. fyldstoffer såsom kaolin, bentonit, kiselgur, dolomit, calciumcarbonat, talkum, pulverformet magnesiumoxid, Fuller-jord, gips, Hewitt's-jord, diatoméjord og porcelænsjord. Sådanne korn kan være forud dannede korn, som er velegnede til tilførsel til jorden uden yder-

30

ligere behandling. Disse korn kan fremstilles ved enten at imprægnere fyldstofpiller med den aktive bestanddel eller ved at pelletere en blanding af den aktive bestanddel og et pulverformet fyldstof. Midler til bejdsning af sæd kan
5 f.eks. omfatte et middel (f.eks. en mineralolie) til fremme af adhæsionen af midlet til såsæden. Alternativt kan den aktive bestanddel tilberedes til såsædbejdsningsformål under anvendelse af et organisk opløsningsmiddel (f.eks. N-methylpyrrolidon eller dimethylformamid).

10 Midlerne kan også have form af dispergerbare pulvere, korn eller lignende omfattende et befugtningsmiddel til at lette dispergeringen i væsker af pulver eller korn, der også kan indeholde fyldstoffer og suspenderingsmidler.

De vandige dispersioner eller emulsioner kan fremstilles
15 ved at opløse den aktive bestanddel eller de aktive bestanddele i et organisk opløsningsmiddel, der eventuelt indeholder et eller flere befugtningsmidler, dispergeringsmidler eller emulgeringsmidler og derpå tilsætte blandingen til vand, som også kan indeholde et eller flere befugtningsmidler,
20 dispergeringsmidler eller emulgeringsmidler. Egnede organiske opløsningsmidler er ethylendichlorid, isopropylalkohol, propylenglycol, diacetonealkohol, toluen, kerosene, methylnaphthalen, xylenerne, trichlorethylen, furfurylalkohol, tetrahydrofurfurylalkohol og glycolethere
25 (f.eks. 2-ethoxyethanol og 2-butoxyethanol).

Midlerne, der skal anvendes som sprøjtepræparater, kan også have form af aerosoler, hvori produktet holdes i en beholder under tryk i nærværelse af et drivmiddel, f.eks. fluor-trichlormethan eller dichlordifluormethan.

30 Forbindelserne med formlen I kan blandes i tør tilstand med en pyroteknisk blanding til dannelselse af et middel, som er velegnet til i indelukket rum at danne en røg indeholdende forbindelserne.

Alternativt kan forbindelserne med formlen I anvendes i mikroindkapslet form. De kan også tilberedes til bionedbrydelige polymere produkter til opnåelse af langsom reguleret frigivelse af den aktive bestanddel.

- 5 Ved at lade passende additiver indgå, f.eks. additiver til at forbedre fordelingen, adhæsionskraft og modstandsdygtighed over for regn på behandlede overflader, kan de forskellige midler gøres bedre egnede til forskellige anvendelser.
- 10 Forbindelserne med formlen I kan anvendes som blandinger med gødningsstoffer (f.eks. nitrogen-, kalium- eller phosphorholdige gødningsstoffer). Midler, som kun omfatter korn af gødningsstof, hvori der er inkorporeret, f.eks. overtrukket med, forbindelsen med formlen I, foretrækkes. Sådanne
- 15 korn indeholder passende indtil 25 vægt% af forbindelsen med formlen I. Opfindelsen angår derfor også et gødningsstof, som omfatter forbindelsen med den almene formel (I) eller et salt eller metalkompleks deraf.
- 20 Midlerne kan også have form af flydende præparater til anvendelse som dyppemidler eller sprøjtepræparater, som sædvanligvis er vandige dispersioner eller emulsioner, der indeholder den aktive bestanddel i nærværelse af et eller flere overfladeaktive midler, f.eks. befugtningsmidler, dispergeringsmidler, emulgeringsmidler eller suspenderings-
- 25 midler, eller som er sprøjtepræparater af den art, som er egnede til anvendelse ved elektrodynamiske sprøjtningsteknikker. De foregående midler kan være kationiske, anioniske eller ikke-ioniske midler. Egnede kationiske midler er kvaternære ammoniumforbindelser, f.eks. cetyltrimethylammoniumbromid.
- 30

Egnede anioniske midler er sæber, salte af alifatiske monoestere af svovlsyre (f.eks. natriumlaurylsulfat) og salte af sulfonerede aromatiske forbindelser (f.eks. natriumdo-

decylbenzensulfonsulfonat, natrium-, calcium- eller ammoniumlignosulfonat, butylnaphthalensulfonat og en blanding af natriumdiisopropyl- og triisopropylnaphthalensulfonater).

5 Egnede ikke-ioniske midler er kondensationsprodukterne af ethylenoxid med fedtalkoholer, såsom oleyl- eller cetylalkohol, eller med alkylphenoler, såsom octyl- eller nonylphenol og octylcresol. Andre ikke-ioniske midler er delestrene afledt af langkædede fedtsyrer og hexitolanhydrid, kondensationsprodukterne af nævnte delestere med ethylenoxid og lecithinerne. Egnede suspenderingsmidler er hydrofile kolloider (f.eks. polyvinylpyrrolidon og natriumcarboxymethylcellulose) og de vegetabiliske gummier (f.eks. akaciegummi og traganthgummi).

15 Midlerne til anvendelse som vandige dispersioner eller emulsioner leveres almindeligvis i form af et koncentrat med et højt indhold af den aktive bestanddel eller de aktive bestanddele, og koncentratet skal fortyndes med vand før brug. Disse koncentreter skal ofte kunne tåle lagring i lange tidsrum og efter en sådan lagring kunne fortyndes med vand til dannelsen af vandige præparater, som forbliver 20 homogene i tilstrækkelig lang tid til, at de kan tilføres ved hjælp af konventionelt og elektrodynamisk sprøjteudstyr. Koncentraterne kan hensigtsmæssigt indeholde indtil 95%, passende 10-85%, f.eks. 25-60 vægt% af den aktive bestanddel eller de aktive bestanddele. Disse koncentreter 25 indeholder passende organiske syrer (f.eks. alkaryl- eller arylsulfonsyrer, såsom xylensulfonsyre eller dodecylbenzensulfonsyre), da nærværelsen af sådanne syrer kan forøge opløseligheden af den aktive bestanddel eller de aktive bestanddele i de i koncentreterne ofte anvendte polære opløsningsmidler. Koncentreterne indeholder passende også 30 en stor mængde overfladeaktive midler, således at der kan opnås tilstrækkeligt stabile emulsioner i vand. Efter fortynding til dannelsen af vandige præparater kan sådanne præparater indeholdende varierende mængder af den aktive 35

bestanddel eller de aktive bestanddele, afhængigt af de påtænkte formål, men der kan anvendes et vandigt præparat indeholdende 0,0005-10 vægt% eller 0,01-10 vægt% af den aktive bestanddel eller de aktive bestanddele.

- 5 Forbindelserne med formlen I kan anvendes sammen med andre forbindelser med biologisk virkning, f.eks. forbindelser med lignende eller komplementær fungicid eller plantevækstvirking eller forbindelser med plantevækstregulerende herbicid eller insekticid virkning.
- 10 Den anden fungicide forbindelse kan f.eks. være en forbindelse, som er i stand til at bekæmpe tidlige sygdomme i kornsorter (f.eks. hvede), såsom Septoria, Gibberella og Helminthosporium spp., frø- og jordbårne sygdomme og meldug og pulvermeldug på druer og pulvermeldug og skurv på æble,
- 15 etc.. Disse blandinger af fungicider kan have et bredere virkningsspektrum end forbindelsen med den almene formel (I) alene; yderligere kan det andet fungicid have en synergistisk virkning på den fungicide virkning af forbindelsen med den almene formel (I). Eksempler på den anden fungicide
- 20 forbindelse er imazalil, benomyl, carbendazim, thiophanat-methyl, captafol, captan, svovl, triforine, dodemorph, tridemorph, pyrazophos, furalaxyl, ethirimol, tecnazene, dimethirimol, bupirimate, chlorothalonil, vinclozolin, procymidone, iprodione, metalaxyl, forsetyl-aluminium,
- 25 carboxin, oxycarboxin, fenarimol, nuarimol, fenfuram, methfuroxan, nitrotal-isopropyl, triadimefon, thiabendazole, etridiazole, triadimenol, bioloxyzol, dithianon, binapacryl, quinomethionate, guazatine, dodine, fentinacetat, fentinhydroxid, dinocap, folpet, dichlofluanid, ditalim-
- 30 phos, kitazin, cykloheximid, dichlobutrazol, et dithiocarbamat, en kobberforbindelse, en kviksølvforbindelse, 1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylurinstof, fenaponil, ofurace, propiconazole, etaconazole og fenpropemorph.

Forbindelserne med den almene formel (I) kan blandes med jord, tørv eller andre rodfæstningsmedier til beskyttelse af planterne mod frøbårne, jordbårne eller plantesvampesygdomme.

- 5 Egnede insekticider er Pirimor, Croneton, dimethoat, Metasystox og formothion.

- Den anden plantevækstregulerende forbindelse kan være en forbindelse, som bekæmper ukrudt eller frøhoveddannelse, forbedrer koncentrationen eller varigheden af den plantevækstregulerende virkning af forbindelserne med den almene formel (I), selektivt bekæmper væksten af de mindre ønskelige planter (f.eks. græsser) eller får forbindelsen med den almene formel (I) til at virke hurtigere eller langsommere som plantevækstregulerende middel. Nogle af disse andre midler vil være herbicider.
- 10
- 15

- Eksempler på egnede plantevækstregulerende forbindelser, der kan fremvise synergi i blanding eller anvendelse med forbindelserne ifølge opfindelsen, er gibberellinerne (f.eks. GA₃, GA₄ eller GA₇), auxinerne (f.eks. indoleddikesyre, indolsmørsyre, naphthoxyeddikesyre eller naphthyl-
20 eddikesyre), cytokininerne (f.eks. kinetin, diphenylurin-
stof, benzimidazol, benzyladenin eller benzylaminopurin),
phenoxyeddikesyrer (f.eks. 2,4-D eller MCPA), substitueret
benzoesyre (f.eks. trijodbenzoesyre), morphactiner (f.eks.
25 chlorfluorecol), maleinsyrehydrazid, glyphosat, glyphosin,
langkædede fedtalkoholer og -syre, dikegulac, fluoridamid,
mefluidid, substituerede kvaternære ammonium- og phosphoni-
umforbindelser (f.eks. chlormequat^x chlorphonium eller
mepiquatchlorid^x), ethephon, carbetamid, methyl-3,6-di-
30 chloranisat, daminozid^x, asulam, abscisinsyre, isopyri-
mol, 1-(4-chlorphenyl)-4,6-dimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyri-
din-3-carboxylsyre, hydroxybenzonitriler (f.eks. bromoxy-
nil), difenzoquat^x, benzoylprop-ethyl-3,6-dichlor-
picolinsyre og tecnazen. Synergi vil højst sandsynligt

forekomme med dem af de foregående, som er kvaternære ammoniumforbindelser, og med dem, der er forsynet med en stjerne.

5 Anvendelsen af forbindelserne med den almene formel (I) i forbindelse med gibberelliner kan være nyttig, når man har til hensigt at reducere de plantevækstregulerende virkninger af forbindelserne (f.eks. hvor de skal anvendes som fungicider). Hvor forbindelserne føres til jorden, som omgiver planterne, eller til plantens rødder, kan forbind-

10 elserne med formlen I's plantevækstregulerende virkninger muligvis blive reduceret ved anvendelse også af visse typer phenoxybenzoesyrer og deres derivater.

De følgende eksempler belyser opfindelsen.

Eksempel 1.

15 Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (forbindelse nr. 15 og nr. 16 i tabel I).

20 En opløsning af 4-chlorbenzaldehyd (23,4 g) i tør dimethylformamid (DMF:100 ml) blev i løbet af 10 minutter sat til en omrørt blanding af natriumcyanid (4,0 g) og tørt DMF (200 ml). Efter 5 minutters forløb blev der til reaktionsblandingen i løbet af 20 minutter sat en opløsning af methylacrylat (10,75 g) i tørt DMF (100 ml). Reaktionsbland-

25 ingens temperatur blev holdt ved 35°C under begge tilsætninger og derpå i yderligere 3 timer, før den blev hældt i vand og ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket successivt med vand (adskillige gange), fortyndet svovlsyre, vandig natriumbicarbonat og vand før tørring

30 over magnesiumsulfat og koncentrering under reduceret tryk for at få methyl-3-(4-chlorbenzoyl)-propanoat (24,4 g, 86%) som et gult fast stof.

En suspension af natriumhydrid (1,8 g) i tørt dimethylsulfoxid (DMSO:50 ml) blev omrørt ved 60°C under nitrogenatmosfære i 2½ time. Den resulterende klare opløsning blev afkølet i et is-vandbad, en opløsning af methyltriphenylphosphoniumbromid (26,8 g) i tørt DMSO (100 ml) blev tilsat, og den resulterende mørkegule ylidopløsning fik lov til at antage stuetemperatur i løbet af 10 minutter. En opløsning af methyl-3-(4-chlorbenzoyl)-propanoat (11,4 g) i tørt DMSO (50 ml) blev tilsat, og reaktionsblandingen blev omrørt ved stuetemperatur i 2½ time. Den blev derpå hældt i vand og ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk til opnåelse af et rødt olieagtigt fast stof (20 g). Kromatografi på en søjle af silicagel under anvendelse af dichlormethan som elueringsmiddel gav methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (6,6 g, 62%) som en orange olie, ¹H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl₃): δ 5,1 (1H, bred singlet) og 5,3 (1H, singlet), =CH₂.

En opløsning af methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (5,5 g) i tør diethylether (20 ml) blev dråbevis i løbet af 10 minutter sat til en omrørt suspension af lithiumaluminiumhydrid (1,9 g) i tør diethylether (130 ml), afkølet i et is-vandbad og under en nitrogenatmosfære. Efter tilsætningen blev kølebadet fjernet, og reaktionsblandingen blev omrørt i 1 time ved stuetemperatur og derpå fortyndet med vandig ammoniumchlorid. Blandingen blev ekstraheret med diethylether, og ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk til opnåelse af 4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (4,5 g, 93%) som en lysegul olie, IR (film): 3400 cm⁻¹.

En blanding af 4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (5,5 g) og pyridiniumdichromat (14,62 g) i dichlormethan (50 ml) blev omrørt ved stuetemperatur i 24 timer. Blandingen blev fortyndet med diethylether, og det faste stof blev filtreret fra. Filtratet blev vasket med vand, tørret over magnesium-

sulfat og koncentreret under reduceret tryk for at få 4-(4-chlorphenyl)pent-4-enal (2,6 g, 48%) som en gul olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): 9,75 (1H, bred singlet, CHO), IR (film): 1720 cm^{-1} .

5 En opløsning af 4-(4-chlorphenyl)pent-4-enal (2,0 g) i tør diethylether (25 ml) blev sat til en omrørt opløsning af propylmagnesiumjodid [fra 1-jodpropan (2,72 g) og magnesiumspåner (0,48 g)] i tør diethylether (50 ml) under en nitrogenatmosfære (eksoterm). Efter omrøring i 1 time blev
10 reaktionsblandingen hældt i en blanding af is og fortyndet svovlsyre og derpå ekstraheret med ether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk for at få 2-(4-chlorphenyl)-5-hydroxyoct-1-en (1,9 g, 77%) som en gul olie.

15 En opløsning af brom (1,28 g) i dichlormethan (25 ml) blev dråbevis i løbet af 15 minutter sat til en omrørt opløsning af 2-(4-chlorphenyl)-5-hydroxyoct-1-en (1,9 g) og pyridin (0,63 g) i dichlormethan (25 ml) ved $0-5^\circ\text{C}$ (affarvning af brom og svagt eksoterm). Kølebadet blev fjernet, og bland-
20 ingen blev omrørt i yderligere 30 minutter, derpå vasket successivt med vand, fortyndet saltsyre, vandigt natriumbicarbonat og vand, derpå tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk til opnåelse af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (2,6
25 g) som en rød olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 3,9 (2H, singlet, CH_2Br).

En opløsning af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (2,54 g) i tørt DMF (25 ml) blev sat til en omrørt opløsning af natriumtriazol [fra 1,2,4-triazol
30 (1,11 g) og natriumhydrid (0,38 g)] i tørt DMF (25 ml) under en nitrogenatmosfære, og blandingen blev opvarmet til 160°C i 4 timer. Reaktionsblandingen blev hældt i vand og ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under

reduceret tryk for at få en rød olie (1,5 g). Kromatografi på en søjle af silicagel under anvendelse af diethylether som elueringsmiddel gav titelforbindelsen som to særskilte diastereoisomere: Isomer A, 185 mg [8% fra 2-(4-chlorphenyl)-5-hydroxyoct-1-en] af et svagt klæbrigt fast stof, smeltepunkt 55-61°C, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 3,90 (1H, multiplet, HCO) og to dubletter, hver J 14 Hz, centreret ved δ 4,33 (CH_2N), R_f (diethylether på silicagel) 0,3; isomer B, 390 mg [16% fra 2-(4-chlorphenyl)-5-hydroxyoct-1-en] af et lysegult fast stof, smeltepunkt 66-67°C, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 3,85 (1H, multiplet, HCO) og to dubletter, hver J 14Hz, centreret ved δ 4,37 (CH_2N), R_f (diethylether på silicagel) 0,2.

15 Eksempel 2.

Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-5,5-dimethyltetrahydrofuran (forbindelse nr. 6 i tabel I).

En opløsning af methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (5,8 g, fremstillet som beskrevet i eksempel 1) i tør diethylether (25 ml) blev sat til en omrørt opløsning af methylmagnesiumjodid [fra methyljodid (8,52 g) og magnesiumspåner (1,7 g)] i tør diethylether (50 ml) (eksoterm). Efter 1 time ved stuetemperatur blev reaktionsblandingen hældt i en blanding af is og fortyndet svovlsyre og derpå ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk for at få 2-(4-chlorphenyl)-5-hydroxy-5-methylhex-1-en (5,8 g, kvantitativt) som en gul olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 1,22 (6H, singlet, $\text{CH}_3 \times 2$).

Ved den krystallisationsmetode, der er beskrevet ved fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (se eksempel 1), gav 2-(4-chlorphenyl)-5-

hydroxy-5-methylhex-1-en (5,3 g), brom (3,8 g) og pyridin (1,9 g) i dichlormethan (60 ml), 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5,5-dimethyltetrahydrofuran (7,6 g) som en rød olie, ¹H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl₃): δ 1,2 (3H, singlet) og 1,4 (3H, singlet), 2 x CH₃, 3,5 (2H, singlet, CH₂Br).

Ved fortrængningsmetoden, der er beskrevet til fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-methyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (se eksempel 1), gav 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5,5-dimethyltetrahydrofuran (3,5 g), 1,2,4-triazol (1,24 g) og natriumhydrid (0,43 g) i tørt dimethylformamid (40 ml) titelforbindelsen [1,32 g, 39% fra methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat] som et hvidt fast stof, smeltepunkt 79-80°C, ¹H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl₃): δ 1,13 (3H, singlet) og 1,20 (3H, singlet), 2 x CH₃; (fundet: C, 61,94; H, 6,16; N, 14,38%. C₁₅H₁₈ClN₃O kræver: C, 61,75; H, 6,17; N, 14,41%).

Eksempel 3.

Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-3-ethyltetrahydrofuran (forbindelse nr. 5 i tabel I).

Ved den fremgangsmåde, der er beskrevet til fremstillingen af methyl-3-(4-chlorbenzoyl)propanoat (se eksempel 1), gav 4-chlorbenzaldehyd (22,48 g), methylpent-2-enoat (13,65 g) og natriumcyanid (3,92 g) i tørt dimethylformamid (DMF: 250 ml), fulgt ved søjlekromatografi på silicagel under anvendelse af dichlormethan: 40-60°C benzin (1:2) som elueringsmiddel, methyl-3-(4-chlorbenzoyl)pentanoat (6,5 g, 21%) som en gul olie.

Ved hjælp af fremgangsmåden, der er beskrevet til fremstillingen af methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (se eksempel 1), bortset fra, at reaktionsblandingen blev omrørt i 1

time ved stuetemperatur og 1 time ved 50°C, gav methyl-3-(4-chlorbenzoyl)-pentanoat (5,9 g), methyltriphenylphosphoniumbromid (12,5 g) og natriumhydrid (0,84 g) i tørt dimethylsulfoxid (150 ml) methyl-3-ethyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (2,0 g, 34%) som en gul olie, ¹H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl₃): δ 5,03 (1H, bred singlet) og 5,22 (1H, singlet), =CH₂.

Ved hjælp af fremgangsmåden, der er beskrevet til fremstillingen af 4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (se eksempel 1), gav methyl-3-ethyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (1,50 g) og lithiumaluminiumhydrid (0,57 g) i tør diethylether (50 ml) 3-ethyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (1,40 g, kvantitativt) som en lysegul olie.

Ved hjælp af krystallisationsmetoden, der er beskrevet i forbindelse med fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (se eksempel 1), gav 3-ethyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (1,20 g), brom (0,86 g) og pyridin (0,43 g) i dichlormethan 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-3-ethyltetrahydrofuran (1,60 g) som en rød olie.

Ved fortrængningsmetoden, der er beskrevet til fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-methyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (se eksempel 1), gav 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-3-ethyltetrahydrofuran (1,40 g), 1,2,4-triazol (0,62 g) og natriumhydrid (0,22 g) i tørt DMF (35 ml) titelforbindelsen (0,35 g, 27% fra methyl-3-ethyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat) som et hvidt fast stof (ca. 19:1 blanding af diastereoisomere), smeltepunkt 100-105°C, ¹H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl₃): δ 4,52 (2H, singlet, CH₂N). (Fundet: C, 61, 59; H, 6,15; N, 13,85%. C₁₅H₁₈ClN₃O kræver: C, 61,75; H, 6,17; N, 14,41%).

Eksempel 4.

Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-4-prop-1-yltetrahydrofuran (forbindelse nr. 17 i tabel I).

- 5 En opløsning af 2,4-dichlorbenzaldehyd (21,0 g) i tør tetrahydrofuran (THF: 100 ml) blev langsomt sat til en omrørt opløsning af Grignard-reagenset dannet af 2-(2-chlorethyl)-1,3-dioxan (18,0 g) og magnesiumspåner (3,9 g) i tør THF (100 ml) under en nitrogenatmosfære ved stuetemperatur (eksoterm). Efter 1 time ved stuetemperatur blev reaktionsblandingens hældt i en blanding af is og ammoniumchlorid, som derpå blev ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk for at få 2-[3-hydroxy-3-(2,4-dichlorphenyl)prop-1-yl]-1,3-dioxan (36,5 g, kvantitativt) som en gul olie, IR (film): 3420 cm^{-1} .

- 20 En blanding af 2-[3-hydroxy-3-(2,4-dichlorphenyl)prop-1-yl]-1,3-dioxan (2,91 g) og pyridiniumdichromat (6,96 g) i tørt dimethylformamid (DMF: 20 ml) blev omrørt ved stuetemperatur i 7 timer. Reaktionsblandingens blev fortyndet med vand (100 ml) og ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret under reduceret tryk for at få 2-[2-(2,4-dichlorbenzoyl)ethyl]-1,3-dioxan (2,7 g, 93%) som en orange olie, IR (film): 1700 cm^{-1} .

- 30 Ved hjælp af fremgangsmåden, der er beskrevet til fremstillingen af methyl-4-(4-chlorphenyl)pent-4-enoat (se eksempel 1), bortset fra, at reaktionsblandingens blev omrørt i 1 time ved stuetemperatur og 1 time ved 50°C , gav 2-[2-(2,4-dichlorbenzoyl)ethyl]-1,3-dioxan (15,0 g), methyltriphenylphosphoniumbromid (25,0 g) og natriumhydrid (1,56 g) i tørt dimethylsulfoxid (200 ml) 2-[3-(2,4-dichlorphenyl)but-3-en-1-yl]-1,3-dioxan (9,3 g, 62%) som en gul olie, ^1H

kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 5,02 (1H, singlet) og 5,30 (1H, bred singlet), $=\text{CH}_2$.

5 En blanding af 2-[3-(2,4-dichlorphenyl)but-3-en-1-yl]-1,3-dioxan (13,5 g) og oxalsyre (8,0 g) i vand (100 ml) blev opvarmet i en kolbe forsynet med damptilførsel og et stænkmodvirkende destillationshoved og svaler. Destillatet, opsamlet indtil der næsten ikke var ikke-blandbare olie-korn tilbage i reaktionskolben, blev ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vandigt natriumbicarbonat og vandigt natriumchlorid, tørret over magnesiumsulfat
10 og koncentreret under reduceret tryk for at få 4-(2,4-dichlorphenyl)pent-4-enal (9,21 g, 86%), indeholdende et spor af reaktanten som en lysegul olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 9,84 (1H, t J 2Hz, CHO).

15 En opløsning af 4-(2,4-dichlorphenyl)pent-4-enal (10,66 g) og tert.-butylamin (4,08 g) i hexan blev tilbagesvalet under Dean og Stark-betingelser i 4 timer, og hexanet og aminoverskuddet blev afstrippet under reduceret tryk for at få den rå imin som en gul olie, hvis infrarøde spektrum
20 ikke viste nogen carbonylabsorption og en spids ved 1670 cm^{-1} . En opløsning af denne imin i tør tetrahydrofuran blev sat til en omrørt opløsning af propylmagnesiumjodid [fra 1-jodpropan (7,92 g) og magnesiumspåner (1,12 g)] i tetrahydrofuran under en nitrogenatmosfære, og blandingen
25 blev opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer.

1-jodpropan (7,92 g) blev tilsat, og reaktionsblandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i yderligere 14 timer. Et overskud af 10% saltsyre blev tilsat, og reaktionsblandingen blev tilbagesvalet i 2 timer, derpå ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vandigt natriumbicarbonat, tørret over magnesiumsulfat, koncentreret under reduceret tryk og kromatograferet på en søjle af silicagel
30 under anvendelse af dichlormethan: 40-60°C benzin (1:1) som elueringsmiddel for at få 4-formyl-2-(2,4-dichlorphe-

nyl)hept-1-en (1,71 g, 20%) som en gul olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 0,84 (3H, t J 7Hz, CH_3), 9,73 (1H, d J 3Hz, CHO).

5 Ved hjælp af fremgangsmåden, der er beskrevet til fremstillingen af 4-(4-chlorphenyl)pent-4-en-1-ol (se eksempel 1), gav 4-formyl-2-(2,4-dichlorphenyl)hept-1-en (1,7 g) og lithiualuminiumhydrid (0,5 g) i tør diethylether (30 ml) 4-(hydroxymethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)hept-1-en (1,55 g, 91%) som en farveløs olie, ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (CDCl_3): δ 3,52 (2H, d J 6Hz, CH_2OH).

10

Ved hjælp af krystallisationsmetoden, der er beskrevet til fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yl-tetrahydrofuran (se eksempel 1), gav 4-(hydroxymethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)hept-1-en (1,5 g), brom (0,88 g) og pyridin (0,43 g) i tør dichlormethan (30 ml) 2-(2,4-dichlorphenyl)-2-brommethyl-4-prop-1-yltetrahydrofuran (1,9 g, 98%) som en lysegul olie.

15

Ved fortrængningsmetoden, der er beskrevet til fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-methyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran (se eksempel 1) gav 2-(2,4-dichlorphenyl)-2-brommethyl-4-prop-1-yltetrahydrofuran (1,8 g), 1,2,4-triazol (1,04 g) og natriumhydrid (0,36 g) i tørt dimethylformamid (30 ml) titelforbindelsen (1,12 g, 60%) som en gul olie (3:1 blanding af diastereoisomere), ^1H kernemagnetisk resonansspektrum (n.m.r.) (CDCl_3): δ 3,39 og 4,07 (hver 1H, pseudotriplet, J 8Hz, CH_2O af hoved-diastereoisomer).

20

25

Eksempel 5.

Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)methyl-4,4-dimethyltetrahydrofuran (forbindelse nr. 62 i tabel I).

30

Til 2,2-dimethylravsyre (25 g) blev der sat acetylchlorid (35 ml). Blandingen blev omrørt og under tilbagesvaling opvarmet i 3 timer og derpå afkølet til stuetemperatur. Der blev tilsat en ringe mængde ether, og den resulterende opløsning fik lov til at henstå i køleskab natten over. Der udfældedes et fast stof, som blev vasket med en ringe mængde kold ether og derpå tørret i vakuum. Udbytte: 14,9 g. Dette 2,2-dimethylravsyreanhydrid blev anvendt uden yderligere rensning.

Fint pulveriseret aluminiumchlorid (29,35 g), 2,2-dimethylravsyreanhydrid (13,9 g) og chlorbenzen (45 ml) blev blandet, derpå omrørt og opvarmet på et kogende vandbad i 1½ time. Den resulterende blanding blev afkølet til stuetemperatur og derpå hældt på en blanding af is og vand indeholdende lidt saltsyre. Den resulterende blanding blev ekstraheret med ether. Det etheriske lag blev rystet med 2N natriumhydroxid, og det resulterende vandige lag vasket med ether, syrnede med koncentreret saltsyre og derpå ekstraheret med ether. Det etheriske lag blev vasket med vand og saltvand og til slut tørret over magnesiumsulfat. Fjernelse af opløsningsmidlet i vakuum gav 13,9 g 3-(4-chlorbenzoyl)-2,2-dimethylpropionsyre. I.R. (Nujol Mull): 1680 cm^{-1} (s), 1590 cm^{-1} (s).

3-(4-chlorbenzoyl)-2,2-dimethylpropionsyre (13,7 g) blev opløst i ethanol (100 ml), som var blevet mættet med hydrogenchloridgas. Opløsningen blev tilbagesvalet i 8 timer. Opløsningsmidlet blev afdestilleret og erstattet med ether. Den etheriske opløsning blev vasket med mættet natriumhydrogencarbonatopløsning, derpå med saltvand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret i vakuum til et udbytte på 14,5 g ethyl-3-(4-chlorbenzoyl)-2,2-dimethylpropionat som en olie.

IR (film): 1720 cm^{-1} (s), 1685 cm^{-1} (s), 1590 cm^{-1} (s).

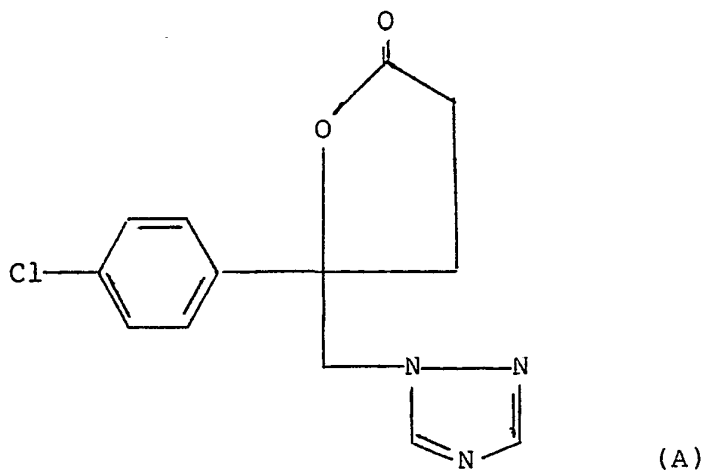
^1H n.m.r. (CDCl_3): δ 1,2 (3H,t), 1,3 (6H,s), 3,2 (2H,s), 4,1 (2H,s), 7,2-8,0 (4H,m).

5 Ved hjælp af fremgangsmåderne, der er beskrevet i de foregående eksempler, blev den ovennævnte ester omdannet til titelforbindelsen: Et hvidt fast stof, smeltepunkt 86-87°C, I.R. (Nujol Mull): 1490 cm^{-1} (m), 3140 cm^{-1} (w). ^1H n.m.r..

10 ^1H n.m.r. (CDCl_3): δ 0,8 (3H,s), 0,9 (3H,s), 2,2 (2H,dd), 3,5 (2H,dd), 4,3 (2H,dd), 7,3 (4H,s), 7,8 (1H,s), 8,0 (1H,s).

Eksempel 6.

Dette eksempel belyser fremstillingen af (4-chlorphenyl)- γ -(1,2,4-triazol-1-yl)methyl- γ -butyrolacton (A).



15 Ethyl-3-(4-chlorbenzoyl)propanoat (25,0 g, 83%) blev fremstillet af 4-chlorbenzaldehyd (23,4 g), ethylacrylat (12,5 g) og natriumcyanid (4,0 g) i dimethylformamid (DMF: 300 ml) ved hjælp af fremgangsmåden, der er beskrevet til fremstillingen af den tilsvarende methylester i eksempel 1.

En suspension af natriumhydrid (0,48 g) i tørt dimethylsulfoxid (DMSO: 10 ml) blev omrørt ved 50°C i 2½ time. Den resulterende klare grå opløsning fik lov til at afkøle, blev derpå fortyndet med tetrahydrofuran (THF: 30 ml) og afkølet i et is-saltbad. Opløsninger af trimethylsulfoniumjodid (4,08 g) i tørt DMSO (20 ml) og ethyl-3-(4-chlorbenzoyl)propanoat (4,0 g) i THF (20 ml) blev successivt sat til reaktionsblandingen ved 0°C, og man lod omrøre i 10 minutter ved 0°C og 1 time ved stuetemperatur før tilsætning af vand. Blandingen blev ekstraheret med diethylether, og ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over MgSO_4 og koncentreret til opnåelse af en rød olie (2,54 g) indeholdende ethyl-4-(4-chlorphenyl)-4,5-epoxypentanoat.

En opløsning af denne rå epoxyster i tør DMF (10 ml) blev sat til en opløsning af natriumtriazol [fra 1,2,4-triazol (1,4 g) og natriumhydrid (0,45 g)] i DMF (15 ml), og den resulterende blanding blev omrørt ved stuetemperatur i 45 minutter og ved 55°C i 3½ time. Blandingen fik lov til at afkøle og blev derpå hældt i vand og ekstraheret med ether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over MgSO_4 og koncentreret, hvilket gav en viskos rød olie (1,2 g). Kromatografi på en søjle af silicagel under anvendelse af ethylacetat som elueringsmiddel gav en ringe mængde af titelforbindelsen som en viskos gul olie, R_f (EtOAc) 0,2.

IR (film): 1780 cm^{-1} ; ^1H n.m.r..

^1H n.m.r. (CDCl_3): δ 2,2-2,8 (4H,m), 4,85 (2H,s), 7,34 (4H, tæt AB kvartet, næsten en singlet), 7,90 (1H,s), 8,10 (1H,-s); m/e 279 og 277 (M^+ henholdsvis 0,9% og 1,1%); 197 og 195. ($\text{M} - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3$, henholdsvis 33,9% og 100%).

Eksempel 7.

Dette eksempel belyser fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-[1-(1,2,4-triazol-1-yl)ethyl]-5,5-dimethyltetrahydrofuran (forbindelse nr. 60 i tabel I).

- 5 En suspension af natriumhydrid (1,44 g) i tørt dimethylsulfoxid (DMSO: 50 ml) blev omrørt ved 60°C i 2½ time under en nitrogenatmosfære. Den resulterende klare opløsning blev afkølet i et is-vandbad, og der blev tilsat en opløsning af ethyltriphenylphosphoniumbromid (23,0 g) i
- 10 tørt DMSO (50 ml); den resulterende klart orangerøde ylidopløsning fik lov til at antage stuetemperatur i løbet af 10 minutter. En Opløsning af methyl-3-(4-chlorbenzoyl)propanoat (9,0 g: fremstillet som beskrevet i eksempel 1) i tørt DMSO (50 ml) blev tilsat, og reaktionsblandingen blev
- 15 opvarmet til mellem 60 og 70°C i 2 timer. Blandingen fik lov til at afkøle, blev hældt i vand og ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret til en mørkerød olie (12,5 g). Kromatografi på en søjle af silicagel under anvendelse af dichlormethan: 40-60°C benzin (1:1) som elueringsmiddel gav methyl-4-(4-chlorphenyl)hex-4-enoat (3,65 g, 38%), en 3:2-blanding af geometriske isomere som en orange olie.

25 ¹H n.m.r. (CDCl₃): δ 1,53 og 1,81 (hver d, J 7 Hz, CHCH₃), 5,48-5,86 (m: CHCH₃).

IR (film): 1740 cm⁻¹.

- 30 En opløsning af methyl-4-(4-chlorphenyl)hex-4-enoat (3,50 g) i tør diethylether (20 ml) blev dråbevis sat til en omrørt opløsning af methylmagnesiumjodid [fra methyljodid (4,8 g) og magnesium (0,9 g)] i tør diethylether (30 ml) under en nitrogenatmosfære. Reaktionsblandingen blev omrørt i 1 time ved stuetemperatur, hældt i en blanding af is og

fortyndet svovlsyre og derpå ekstraheret med diethylether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret for at få 2-methyl-5-(4-chlorphenyl)hept-5-en-2-ol (3,3 g, 95%), en 3:2-blanding af geometriske isomere som en orange olie. IR (film): 3400 cm^{-1} .

Ved hjælp af den fremgangsmåde, der i eksempel 1 er beskrevet til fremstillingen af 2-(4-chlorphenyl)-2-brommethyl-5-prop-1-yltetrahydrofuran, gav 2-methyl-5-(4-chlorphenyl)hept-5-en-2-ol (3,2 g), brom (2,35 g) og pyridin (1,18 g) i tør dichlormethan (40 ml) 2-(4-chlorphenyl)-2-(1-brommethyl)-5,5-dimethyltetrahydrofuran (4,4 g, 94%) en blanding af diastereomere som en orange olie.

^1H n.m.r. (CDCl_3): δ 4,06-4,40 (1H,m, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}$).

En opløsning af en del af det rå bromid (2,0 g) i tørt dimethylformamid (DMF: 10 ml) blev sat til en omrørt opløsning af natriumtriazol [fra 1,2,4-triazol (0,69 g) og natriumhydrid (0,24 g)] i tør DMF (20 ml) under en nitrogenatmosfære. Blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i 7 timer, derpå hældt i vand og ekstraheret med ether. Ekstrakterne blev vasket med vand, tørret over magnesiumsulfat og koncentreret til en gul olie (1,33 g). Analyse af det rå produkt ved proton n.m.r. spektroskopi viste, at det for størstedelen bestod af 2-(4-chlorphenyl)-2-vinyl-5,5-dimethyltetrahydrofuran. Kromatografi på en søjle af silicagel under anvendelse af diethylether som elueringsmiddel muliggjorde imidlertid isoleringen af en ringe mængde af titelforbindelsen en 3:1-blanding af diastereomere som en farveløs olie.

^1H n.m.r. (CDCl_3): δ 1,11-1,18 (6H, 3 singletter, THF-ringmethylgrupper), 1,31-1,78 (5H,m, CH_3CHN og to THF-ringprotoner), 2,11-2,84 (2H,m, THF-ringprotoner), 4,45-4,79 (1H, 2 overlappende kvartetter, J 7Hz, CH_3CHN), 7,41 og 7,48

(4H, 2 singletter, phenylringprotoner), 8,04, 8,09, 8,19 og 8,32 (2H, 4 singletter, triazolprotoner). MS (elektronionisering): 308 og 306 (henholdsvis 1,2% og 2,6%, MH^+), 211 og 209 (henholdsvis 28,6% og 83,5%, $M - CH_3CH.C_2H_2N_3$), 141 og 139 (henholdsvis 33,9% og 100%, $CO.C_6H_4Cl$); (kemisk ionisering: isobutan): 308 og 306 (henholdsvis 35% og 100% MH^+).

Eksempel 8.

Et emulgerbart koncentrat blev fremstillet ved at blande bestanddelene og omrøre blandingen indtil opløsning af alle bestanddelene.

	Forbindelse fra eksempel 2	10%
	Ethylendichlorid	40%
	Calciumdodecylbenzensulfat	5%
15	"Lubrol" [®] L	10%
	"Aromasol" [®] H	35%.

Eksempel 9.

En opløsning i form af korn, som let kan dispergeres i en væske, f.eks. vand, blev fremstillet ved sammen at formale de første tre bestanddele i nærværelse af tilsat vand og derpå iblande natriumacetatet. Den resulterende blanding blev tørret og sendt gennem en British Standard mesh sigte, størrelse 44-100 til opnåelse af den ønskede størrelse af korn.

25	Forbindelse fra eksempel 2	50%
	"Dispersol" T	25%
	"Lubrol" [®] APN5	1,5%
	Natriumacetat	23,5%.

Eksempel 10.

Bestanddelene blev alle formalet sammen til dannelse af et pulver, som let kan dispergeres i væsker.

	Forbindelse fra eksempel 2	45%
5	"Dispersol" T	5%
	"Lissapol" [®] NX	0,5%
	"Cellofas" B600	2%
	Natriumacetat	47,5%.

Eksempel 11.

- 10 Forbindelsen fra eksempel 2 blev opløst i et opløsningsmiddel, og den resulterende væske blev sprøjtet på kornene af kaolin. Opløsningsmidlet fik derpå lov til at afdampe til dannelse af et kornet produkt.

	Forbindelse fra eksempel 2	5%
15	Kaolinkorn	95%.

Eksempel 12.

Et middel, som er velegnet til anvendelse som frøbejdsemiddel blev fremstillet ved at blande de tre bestanddele.

	Forbindelse fra eksempel 2	50%
20	Mineralolie	2%
	Kaolin	48%.

Eksempel 13.

Et pudrepulver blev fremstillet ved at blande forbindelsen fra eksempel 2 med talkum.

25	Forbindelse fra eksempel 2	5%
	Talkum	95%.

Eksempel 14.

Et kolloidt præparat blev fremstillet ved at kugleformale de nedenfor anførte bestanddele og derpå danne en vandig suspension af den formalede blanding med vand.

5	Forbindelse fra eksempel 2	40%
	"Dispersol" T	10%
	"Lubrol" [®] APN5	1%
	Vand.	

Eksempel 15.

- 10 Der blev fremstillet et dispergerbart pulverpræparat ved at sammenblande de nedenfor anførte bestanddele og derpå formale blandingen, indtil alt var omhyggeligt sammenblandet.

	Forbindelse fra eksempel 2	25%
	"Aerosol" OT/B	2%
15	"Dispersol" A.C.	5%
	Kaolin	28%
	Silica	40%.

Eksempel 16.

- 20 Dette eksempel belyser fremstillingen af et dispergerbart pulverpræparat. Bestanddelene blev blandet, og blandingen derpå formale i en formalingsmølle.

	Forbindelse fra eksempel 2	25%
	"Permal" [®] BX	1%
	"Dispersol" T	5%
25	Polyvinylpyrrolidon	10%
	Silica	25%
	Kaolin	34%.

Eksempel 17.

De nedenfor anførte bestanddele blev tilberedt til et dispergerbart pulver ved sammenblanding og derpå formaling af bestanddelene.

5	Forbindelse fra eksempel 2	25%
	"Aerosol" OT/B	2%
	"Dispersol" A	5%
	Kaolin	68%.

10 I eksemplerne 9-17 er mængderne af bestanddelene vægtmængder.

De resterende forbindelser i tabel nr. 1 ovenfor blev tilberedt på lignende måde.

15 Herpå en forklaring af midler og stoffer, der ovenfor er angivet ved hjælp af forskellige varemærker og handelsnavne.

LUBROL[®] L: et kondensat af nonylphenol (1 mol) med ethylenoxid (13 mol).

AROMASOL[®] H: en opløsningsmiddelblanding af alkylbenzener.

20 DISPERSOL T & AC: en blanding af natriumsulfat og et kondensat af formaldehyd med natriumnaphthalensulfonat.

LUBROL[®] APN5: et kondensat af nonylphenol (1 mol) med naphthalenoxid (5,5 mol).

25 CELLOFAS B600: et natriumcarboxymethylcellulosefortykkelsesmiddel.

LISSAPOL® NX: et kondensat af nonylphenol (1 mol) med ethylenoxid (8 mol).

AEROSOL OT/B: dioctylnatriumsulfosuccinat.

5

PERMINAL® BX: et natriumalkylnaphthalensulfonat.

Eksempel 18.

10 Forbindelserne med formlen I blev afprøvet overfor en række hovedsageligt bladsvampesygdomme på planter. Der blev anvendt følgende teknikker.

15 Til alle afprøvningerne, bortset fra mod Botrytis cinera, blev planterne dyrket i John Innes pottekompost (nr. 1 eller 2) i minipotter med en diameter på 4 cm. Et lag af fint sand blev anbragt i bunden af potterne, som indeholdt de tokimbladede planter, for at lette røddernes optagelse af testforbindelserne. Testforbindelserne med formlen I blev tilberedt enten
20 ved kugleformaling med vandig Dispersol T eller som en opløsning i acetone eller acetone/ethanol, der blev fortyndet til den krævede koncentration umiddelbart før brug. Til bladsygdommene blev opløsninger og suspensioner (100 ppm ai.) sprøjtet på bladene og tilført til plantens rødder via jorden. Til
25 afprøvningen mod Botrytis cinerea blev vindruer sprøjtet med testforbindelserne med formlen I. Sprøjtevæskerne blev tilført til maksimumretention og rødderne gennemvædet til en slutkoncentration svarende til ca. 40 ppm ai./tør jord. "Tween"® 20, til opnåelse af en slutkoncentration på 0,05%, blev tilsat,
30 når sprøjtepræparaterne blev anvendt til kornsorter (ai. betyder "aktiv bestanddel").

Størstedelen af forsøgene var beskyttelsesmiddelbestemmelse, hvor forbindelsen med formlen I blev tilført til jorden og
35 rødderne og til bladene én eller to dage før planten blev inficeret med patogenet. I tilfældet med afprøvningerne mod Erysiphe graminis hordei og Botrytis cinerea behandles imid-

lertid med henblik på udryddelse, og forbindelserne med form-
len I blev tilført 1 dag efter inficering.

5 Inficering af druerne i Botrytis cinerea-testen blev opnået
ved at gennemskære druerne to gange og derpå neddykke dem i en
sporesuspension af patogenet. De resterende bladpatogener blev
tilført ved sprøjtning som sporesuspensioner på testplanternes
blade.

10 Efter inficering blev planterne anbragt i et passende miljø
for at tillade udvikling af infektionen og derpå inkuberet,
indtil sygdommen var klar til bestemmelse. Perioden mellem
inficeringen og bestemmelsen varierede fra 4 til 14 dage, alt
efter sygdommen og miljøet.

15 Sygdomsbekæmpelse blev bestemt under anvendelse af følgende
karaktersystem:

4 = ingen sygdom

20 3 = spor - 5% af sygdommens omfang på ubehandlede planter

2 = 6-25% af sygdommens omfang på ubehandlede planter

1 = 26-59% af sygdommens omfang på ubehandlede planter

0 = 60-100% af sygdommens omfang på ubehandlede planter

25 Resultaterne er vist i tabel II.

30

35

Tabel II

Forbindelse nr.	Svamp: Puccinia recondita (testplante: HVEDE)	Svamp: Erysiphe graminis (testplante: BYG)	Svamp: Piricularia oryzae (testplante: RIS)	Svamp: Plasmopara viticola (testplante: VIN)	Svamp: Phytophthora infestans (testplante: TOMAT)	Svamp: Botrytis cinerea (testplante: DRUE)	Svamp: Cercospora arachidicola (testplante: JORDNØD)	Svamp: Venturia inaequalis (testplante: ÆBLE)
1	4	4	-	0	-	-	4	4
2	0	4	-	0	-	-	2	3
3	4	4	-	1	-	0	4	4
4A	4	4	-	0	-	0	2	4
4B	4	4	-	1	-	0	4	4
4C	-	-	-	-	-	-	-	-
5A	4	4	-	1	-	0	4	4
5B	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabel II (fortsat)

FORBINDEL- SE NR.	Svamp: PUCCINIA RECONDITA (testplante: HVEDE)	Svamp: ERYSIPHE GRAMINIS (testplan- te: BYG)	Svamp: PIRICULARIA ORYZAE (testplan- te: RIS)	Svamp: PLASMOPARA VITICOLA (testplante: VIN)	Svamp: PHYTOPHTHORA INFESTANS (testplante: TOMAT)	Svamp: BOTRYTIS CINEREA (testplan- te: DRUE)	Svamp: CERCOSPORA ARACHIDICOLA (testplante: JORDNØD)	Svamp: VENTURIA INAEQUALIS (testplante: ÆBLE)
6	4	4	-	1	-	0	4	4
7	4	4	-	0	-	0	1	0
8	4	4	-	1	-	4	4	4
9	4	4	-	2	-	0	3	4
10	4	4	-	0	-	0	3	4
11	3	4	-	2	-	0	3	3
12	1	4	-	0	-	0	1	4
13	4	4	-	0	-	0	4	4
14	4	4	-	0	-	0	4	4

Tabel II (fortsat)

FORBIND- ELSE NR.	Svamp: PUCCINIA RECONDITA (testplan- te: HVEDE)	Svamp: ERYSIPHE GRAMINIS (testplan- te: BYG)	Svamp: PIRICULARIA ORYZAE (testplan- te: RIS)	Svamp: PLASMOPARA VITICOLA (testplan- te: VIN)	Svamp: PHYTOPHTHORA INFESTANS (testplan- te: TOMAT)	Svamp: BOTRYTIS CINEREA (testplan- te: DRUE)	Svamp: CERCOSPORA ARACHIDICOLA (testplan- te: JORDNØD)	Svamp: VENTURIA INAEQUALIS (testplan- te: ÆBLE)
15	4	4	-	0	-	0	3	4
16	4	4	-	0	-	0	3	2
17	4	4	-	0	-	0	4	4
18	4	4	-	0	-	0	4	4
19	4	4	3	3	-	0	4	4
20	4	4	2	2	-	0	3	3
21	4	4	2	0	-	-	4	4
22	0	4	2	0	-	0	4	2
23	0	4	0	2	-	0	1	0
28	2	4	3	0	-	0	3	2
31	0	4	2	0	-	-	0	0
32	0	4	2	0	-	-	3	0
41B	4	4	3	0	-	-	-	4
48	4	4	3	3	-	-	4	2

"-" betyder ikke afprøvet.

A, B eller C anbragt efter en forbindelses nr. betyder, at testresultaterne i dette tilfælde er for forskellige diastereoisomere blandinger af forbindelsen.

Eksempel 19.

Dette eksempel belyser de plantevækstregulerende egenskaber af forbindelserne med formlen I. Forbindelserne med formlen I blev tilført som en generel sprøjtning af et emulgerbart koncentrat fortyndet til opnåelse af de i tabel III viste koncentrationer. Planterne blev dyrket i 3" potter i tørvekompost og sprøjtet på tobladsstadiet. Plantevækstregulerende virkninger blev bestemt 13 eller 19 dage efter tilførsel af forbindelserne med formlen I. Retardering af vækst blev angivet efter en skala fra 1-3, hvor:

1 = 0-30% retardering

2 = 31-75% retardering

3 = 75% retarderingen eller herover.

Fraværelsen af et af tallene 1-3 betyder ingen virkning.

Yderligere plantevækstregulerende egenskaber er angivet som følger:

G = mørkere grøn bladfarve

A = apikal virkning

T = skudsættende virkning.

Resultaterne er vist i tabel III. Hvis der ikke er angivet noget tal, var forbindelsen i alt væsentligt inaktiv med hensyn til at hæmme eller forkrøble væksten.

Tabel III

FORBIN- DELSE	DAG	MENGDE dele pr... million (ppm)	AT	CC	DA	LT	SB	TO	SY	CT	MZ	WW	BR
1	13	4000	2	1			2G	2	2GAT	AT	3G		T
2	13	4000				1	G		1G		1		T
3	12	4000	2	3	2	3GA	3GA	3GA	3G	2A	2	1T	
4A	12	4000	2G	2G		3GA	2A	3GA	2GA			1	1
4B	19	4000	2G	2	1		3G		2GT	1	3	1	2
5A	19	4000	3G	2G	1G	3G	3G	3G	2G	3G	3GA	2GT	2GT
6	19	4000	3	3	3	3GA		3T	3GAT	3A	3G	3GT	2
8	19	4000	3	3	2	3	3GA	3GA	3GAT	2G	2		
10	19	4000				1	3GT	2T	2T	2			
12	19	4000	1			3	3G	3	3	A			
13	19	4000	3G	3G	3	3	3G	3G	3		3	3G	
14	19	4000	3G	3G	3G	3	3G	3G	3T		3G	3G	3G
17	19	4000	2G	G	1G	3GA	3GA	3GA	3G	3A	3		
18	19	4000	3	G	3GT	3GA	3GA	3GA	3G	3A	3	3	
19	12	4000	1	1		1	2GA	2GT	1GA	1G	2G	1T	1T
20	12	4000				1	3GA	1GA	1	1			

Med DAG menes antal dage efter behandling.

Tabel III (fortsat)

FORBINDELSE	DAG	MENGE dele pr. million (ppm)	AT	CC	DA	LT	SB	TO	SY	CT	MZ	WW	BR
21	12	4000	G	G	G	2G	3G	2GT	2G	G	2	1T	1
22	12	4000	2	1	1	2	3G	2G	2GA	2GA	1	T	1T
23	12	4000	1		2	3	3GA	2GAT	2G	2GA	3	T	1T
24	12	4000	2G	2G	2G	3G	3G	2GA	2GT	1GAT	2G	2GT	2GT
25	12	4000	2G	2G	1G	2G	3G	2GT	2GAT	1GAT	2G	2GT	2GT
26	12	4000	1	1	1	2G	3G	3GAT	1G	1GA	1G	1GT	1GT
27	12	4000	1G	1G	1	1	3G	2GAT	1G	2GA	1G	T	
28	12	4000	2G	1G	1	1G	3G	3GA	2G	1GA	2	1	1T
29	12	4000	1	1	1	3GA	3G	3GAT	2G	3GA	2G		
30	12	4000	2G	2G	1G	3G	3G	3GT	2G	2GA	1G	1T	1
31	12	4000	1	1	1	3G	3G	3GAT	2G	3GA	1	1	1
32	12	4000	1G	2G	1G	1G	2G	2GT	1G	2G	1	1T	1
33	12	4000	1	1	1	2G	2G	2GT	1G	2G	1	1	1
34	12	4000				2G	2G	2G	1G	1G		1T	1T
35	12	4000	2G	1G		3	2G	2GAT	1G	3GA	1	1GT	1GT

Tabel III (fortsat)

FORBINDELSE	DAG	MENGE dele pr. million (ppm)	AT	CC	DA	LT	SB	TO	SY	CT	MZ	WW	BR
36	12	4000				2G	3G	2GT	2GT	3G	2G	1G	1G
37	12	4000					2G	1GA	2G	3G	2G		
38	12	3000					2G	2GT	2G	3G			
39A	12	4000				2G	2G	1GAT	1G	3G	1		
40	12	4000	1G	1G	1G	2	2G	1A	1G	3G	2		
41A	12	4000	3G			3G	3G	2GAT	2G	3G	2G		
41B	12	4000	3G	1G	1G	3G	3G	3GAT	2G	2G	1		
42A	12	4000	1	1	1	3G	3G	2G	1	2G	1		
42B	12	4000	1	1	1	3G	3G	2GAT	1	3G			
43	18	4000		1		2G	1GA		2GAT	2GAT	2	1	1GA
44	18	4000	1G	G	1G	2GA	2GA		2GAT	3GAT	2		1G
45	18	4000	1G	1G	1G	2	1G	1GT	2GAT	3AT	1A		
46	18	4000	2	3	1G	2	2G	2GAT	2GAT	2GA	3		
47	18	4000			1	2G	2G	1GT	2GAT	2GA	1		
48	18	4000	1G	1G	1G	2G	1		1G	2GA		1	1

Tabel III (fortsat)

FORBINDELSE	DAG	MENGE dele pr. million (ppm)	AT	CC	DA	LT	SB	TO	SY	CT	MZ	WW	BR
49	18	4000	1	2	1	1G	1G	1G	2GA	2A			
50	18	4000	2	2	1	2	3GA	2	2GAT	2A			
51	18	4000	2	2	1	1	2GA	2GAT	2GA	2G	1	1G	
52A	18	4000	1	1	1	2	2GA	3A	2G	1	3A		1
52B	18	4000	2	2	1	2A	2G	2GA	2GA	3GA	2		
53	18	4000	1	1		1	2GA	3GA	2GA	3A	2	1	
54	18	4000	1	1		3	2G	2A	2GA	2A	1		
55	18	4000	G		1G	2GA	3GA	3GA	2G	3G	1	1	
56	18	4000	1G	1G	1G	3GA	3GA	3GA	3GA	3GA			
57	18	4000			1	2GA	3GA	3GA	3GA	3GA	1		
58	18	4000	3	3G	2G	3GA	3GA	3GA	3GA	3GA	1G	2G	2G
59	18	4000	1	1G	2G	2GA	3GA	3GAT	3GAT	2GA		1G	1
61	18	4000	2	2	2	3	3GA	3G	3GA	3GAT	3	2	2
62	18	4000		2	2	2	3GA	3GA	3GA	2G	2	3GT	2GT
69	18	4000	2	2	1	2G	2G	3GT	3GAT	3A	2	1	1

Forklaring af de i tabel III anvendte forkortelser for de afprøvede arter.

	AT	Agrostis tenuis
	CC	Cynosurus cristatus
5	DA	Dactylis glomerata
	LT	Lactuca sativa
	SB	Beta vulgaris
	TO	Lycopersicum esculentum
	SY	Glycine max
10	CT	Gossypium hirsutum
	MZ	Zea mays
	WW	Triticum aestivum
	BR	Hordeum vulgare.

Eksempel 20.

- 15 Dette eksempel viser de plantevækstregulerende egenskaber af forbindelse 6 i byg. Forbindelse 6 blev formuleret som et vandigt emulgerbart koncentrat indeholdende 95% vand og 5% af en blanding af cyklohexanon 95%, "Synperonic"[®]NPE 1800 3,3% og "Tween"[®]85 1,7% og tilført til bygplanter med
- 20 en på marken tilført mængde svarende til 4 kg/ha (ved et volumen svarende til 1000 liter/hektar). Planterne blev dyrket i 4" potter i John Innes nr. 1 pottekompost, 3 planter pr. potte, og ti gentagelsespotter blev behandlet, når planterne var på stadiet 1 - 1½ blad (13 dage efter såning).
- 25

Den 14. dag blev de plantevækstregulerende virkninger vurderet i forhold til ubehandlede planter efter en skala fra 1-3, hvor:

- 1 = 1-30% virkning
- 30 2 = 31-75% virkning

3 = >75% virkning.

Fraværelsen af et af tallene 1-3 betegner, at der ikke er nogen virkning. Fytotoksicitet blev bestemt efter en skala fra 0-5.

	Gentagelsesforsøg	Points	Blade	
	1	Y2D2L1	2	hvor: Y = reduceret
	2	Y2D2B1G1L1	2	samlet plante-
10	3	Y2D2B1L1	2	størrelse
	4	Y1D1	1	D = formindsket
	5	Y1D1L2	2	bladstørrelse
				eller areal
	6	Y1D1L1	2	L = kortere
15	7	Y1D1B1L2G1	2	stængelled
	8	Y2D2L2	2	B = reduceret
	9	Y2D2B1L2	3	bladantal
	10	Y2D2B1L1	2	G = mørkere grøn

20 For "Y2D2L1" angiver Y2 således, at den samlede plantestørrelse (Y) er formindsket i et omfang på 31-75% (2 på skalaen fra 1 til 3).

25 Alle de med forbindelse 6 behandlede planter viste sig at have stærke oprette stængler og løftede blade. De ikke-behandlede planter væltede, medmindre de blev understøttet. Den 36. dag blev planterne bestemt med hensyn til afstanden til topbladsskedeinden fra jordoverfladen.

30 Middelhøjde (mm).

Forbindelse 6	69,6
Ubehandlet kontrol	132,4.

35 Dette repræsenterer en højdereduktion på 47%.

Den 84. dag blev 3 pletter af behandlet og 3 pletter af ubehandlede udtaget, og man bestemte afstanden til topblads-

skedehinden, bladareal, frisk vægt, tør vægt og antal småaks. Resultaterne er vist nedenfor for middeldata.

	Måling foretaget	Forbindelse nr. 6	Ubehandlet kontrol	% ændring fra kontrol
5	Afstand fra jordoverflade til topblads-skedehinde (mm)	383,8	596,2	-36%
10	Bladareal (cm ²)	331,3	400,3	-17%
	Frisk vægt(g)	16,57	21,56	-23%
	Tør vægt (g)	2,95	4,16	-29%
15	Antal småaks på hovedstængel	48,8	49,0	0%

Forbindelsen retarderer derfor væksten uden på nogen måde i uheldig retning at påvirke den reproduktive vækst.

Eksempel 21.

20 Dette eksempel belyser den af en blanding af forbindelse nr. 6 fra tabel I og stoffet med det internationalt godkendte trivialnavn chlormequatchlorid (CCC) udviste synergisme.

25 Forårshvede (cv. Timmo) og forårsbyg (cv. Sundance) blev dyrket i John Innes nr. 1 kompost i potter med en diameter

på 10 cm, idet der er fire planter pr. potte. Efter 2-3-bladsstadiet blev blandinger af testforbindelsen (forbindelse nr. 6 fra tabel I) og CCC ("Arotex" 5C) tilført i en række mængder i en række kombinationer. En fuldstændig
5 behandlingsliste er angivet nedenfor. Ordet "AROTEX" er et varemærke for et kommercielt præparat indeholdende chlorme-quatchlorid.

Behandlingsliste.

10	Behandling nr.	Mængde g/ha (gram pr. hektar) af for- bindelse nr. 6 i tabel I	Mængde g/ha (gram pr. hektar) af chlormequat- chlorid
	1	0 (formulering blank)	0 (befugtningsmiddel blank)
15	2	0 (formulering blank)	1000
	3	0 (formulering blank)	4000
	4	50	0
	5	50	1000
	6	50	4000
20	7	100	0
	8	100	1000
	9	100	4000
	10	500	0
	11	500	1000
25	12	500	4000
	13	1000	0
	14	1000	1000
	15	1000	4000
	16	Ubehandlet	

30 Forbindelse nr. 6 blev formuleret som et emulgerbart kon-
centrat indeholdende 95 vægt% vand og 5% af en formulering
indeholdende 95% cyklohexan, 3,33% "Synperonic"[®] NPE 1800 og
1,67% "Tween"[®] 85. Opløsninger indeholdende "AROTEX"[®] 5C var
tilsat "AGRAL"[®] 90 til en slutkoncentration på 0,1% "AGRAL"[®]

90 er en blanding af 90% "Lissapol"[®] NX og 10% ethyl-alkohol. "Lissapol"[®] NX er et kondensat af 1 mol nonylphenol med 8 mol ethylenoxid. Det er et overfladeaktivt middel, dvs. et befugtningsmiddel, som bevirker en spredende virkning over planten (bladet).

Som det fremgår af resultaterne i den efterfølgende tabel, blev ikke alle de viste mængder anvendt i alle forsøgene.

Tabel V.

Afstand til topbladsskedeinde i bygplanter (i mm).

Mængde af forbindelse nr. 6 fra tabel I til- ført i gram pr. hektar (g/ha)	Mængde af chlormequatchlorid tilført i gram pr. hektar (g/ha)	
	0 (0,1% Agral)	1000 (0,1% AGRAL [®])
0	240 (0%)	203 (15%)
50	234 (3%)	174 (28%)
100	233 (3%)	162 (33%)
500	194 (19%)	117 (51%)

Tallene i parenteserne er den procentiske retardering af planternes højdevækst.

Tabel VI.Afstand til topbladskedehinde i hvedeplanter (i mm).

Mængde af forbindelse nr. 6 fra tabel I til- ført i gram pr. hektar (g/ha)	Mængde af chlormequatchlorid til- ført i gram pr. hektar (g/ha)	
	0 (0,1% Agral) [®]	1000 (0,1% Agral) [®]
0	173 (0%)	106 (39%)
50	178 (3%)	101 (42%)
100	173 (0%)	94 (46%)
500	133 (23%)	71 (59%)

Tallene i parenteserne er den procentiske retardering af planternes højdevækst.

De foregående tabeller viser klart synergismen mellem forbindelse nr. 6 i tabel I og chlormequatchlorid med hensyn til højderetardering udelukkende. Data for skudsætning og buskdannelse følger herefter.

Tabel VII.Skudtal pr. plante - bygplanter.

5	Mængde af forbindelse nr. 6 fra tabel I til- ført i gram pr. hektar	Mængde af chlormequatchlorid tilført i gram pr. hektar		
		0	1000	4000
10	0	2,75 (0%)	2,90(+5%)	3,30 (+20%)
	50	3,00 (+9%)		
	100	2,95 (+7%)	3,25(+18%)	3,70 (+34%)
	500	2,65 (-4%)	3,50(+27%)	3,55 (+29%)
	1000	3,00 (+9%)	3,60(+31%)	3,90 (+42%)

Tallene i parenteserne er den procentiske (%) forskel fra kontrollen.

Tabel VIII.Skudtal pr. plante - hvedeplanter.

5	Mængde af forbindelse nr. 6 fra tabel I til- ført i gram pr. hektar	Mængde af chlormequatchlorid tilført i gram pr. hektar		
		0	1000	4000
10	0	3,20 (0%)	3,50 (+9%)	4,05 (+27%)
	50	3,05 (-5%)	4,50(+41%)	4,90 (+53%)
	100	3,85(+20%)	4,85(+52%)	4,85 (+52%)
	500	4,05(+27%)	4,70(+47%)	5,15 (+61%)
	1000	3,45 (+8%)	5,00(+56%)	4,85 (+52%)

Tallene i parenteserne er den procentiske (%) forskel fra kontrollen.

15 Resultaterne, som er vist i tabellerne VII og VIII demonstrerer helt klart den forøgede skudsætning (og den synergistiske virkning), som opstår fra anvendelsen af blandinger af forbindelse nr. 6 fra tabel I med chlormequatchlorid i sammenligning med virkningerne, som blev opnået med forbindelserne anvendt alene.

20 Eksempel 22.

Dette eksempel belyser evnen af forbindelse nr. 6 i tabel I til at hæmme væksten af risplanter.

25 Risplanter blev dyrket i potter med to høje (dvs. små klumper) anbragt i hver potte og blev behandlet med forbindelse nr. 6 fra tabel I i to tidsforløb, nemlig 14 dage efter overplantning (T_1) og 39 dage efter overplantningen (T_2).

Forbindelsen blev tilført med 0,1, 0,4, 1,0, 4,0 kg/ha med 1000 liter pr. hektar som markvolumen af testopløsningen. Endelige højdemålinger blev foretaget 103 dage efter overplantningen. Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel IX.

5

Tabel IX.

	Behandling	Mængde kg/ha	Procentisk højdereduktion fra aksbasis til jordoverflade	
			T ₁	T ₂
10	Forbindelse nr. 6 fra tabel I	0,1	+5%	+1%
15	Forbindelse nr. 6 fra tabel I	0,4	-4%	+4%
	Forbindelse nr. 6 fra tabel I	1,0	-17%	-5%
20	Forbindelse nr. 6 fra tabel I	4,0	-66%	-21%
	Formulering uden forbin- delse nr. 6		-2%	+5%

Forbindelse nr. 6 blev formuleret som et vandigt emulgerbart koncentrat indeholdende 95% vand og 5% af en blanding indeholdende 95% cyklohexan, 3,33% "Synperonic"® NPE 1800 og 1,67% "Tween"® 85.

25

De ovennævnte resultater viser klart, at risplanternes højde blev reduceret af forbindelse nr. 6 fra tabel I, og at tidlig tilførsel i vækstfasen for risplanter gav den største vækstregulerende virkning.

Eksempel 23.

- 5 Dette eksempel belyser de plantevækstregulerende egenskaber af forbindelse nr. 6 fra tabel I på tokimbladede planter. Æble- og vinplanter med ca. 4-5 blade blev sprøjtet ved tryk på 30 psi. til et volumen svarende til 1000 liter pr. hektar med tre rater af testforbindelsen formuleret som et
- 10 emulgerbart koncentrat. Planterne blev dyrket i potter med en diameter på 10 cm indeholdende John Innes nr. 1 pottekompost og blev opbevaret i et varmt drivhus ved 25°C om dagen og 20°C om natten med en 14 timers dag, hvor naturlig bestråling blev forlænget ved hjælp af højtryksskvik-
- 15 sølvdamplamper (type MBFR).

Tre uger efter behandlingen blev højden af planterne fra jordoverfladen til topknoppen bestemt. Resultaterne er angivet i den efterfølgende tabel X.

- 20 Der blev set kraftig retardering hos både æbler og vin, specielt ved 0,4 og 1,0 kg/ha.

Tabel X.

Virkningen af testforbindelsen på æble- og vinplanters
højde.

5	Forbindelse	Mængde (kg/ha)	Æbler		Vin	
			Højde (cm)	% <u>formule- ring blind</u>	Højde (cm)	% <u>formule- ring blind</u>
10	nr. 6 fra tabel I	0,1	12,9	78% x	23,5	94%
		0,4	10,1	61% x	17,5	70% x
		1,0	6,0	36% x	17,2	69% x
	Formulering blind		16,5		25,0	

15 x Ved en statistisk test var disse resultater på 5% konfidensniveauet signifikant forskellige fra kontrolresultaterne.

Æble- og vinkimplanter, der blev anvendt i dette forsøg, blev dyrket af kerner fra Red Delicious (æble) og kerner fra Ohanez (vin).

20 Eksempel 24.

Dette eksempel belyser de plantevækstregulerende egenskaber af forbindelserne ifølge opfindelsen på kornsorter. Vernaliserede og spirede hvedekorn (var. Armada) og byg (var. Sonya) blev plantet i potter med en diameter på 10 cm indeholdende John Innes pottekompost nr. 2. Forbindelserne blev formuleret som et emulgerbart koncentrat^x og sprøjtet ved

25 30 psi. til et volumen svarende til 1000 liter pr. hektar

på 5 gentagelsespotter med byg og hvede indeholdende 3 planter pr. potte ved 2-bladsstadiet under anvendelse af et sporsprøjteapparat. Planterne blev derpå anbragt i et tilfældigt mønster og holdt ved en mindste temperatur om natten på 11°C og en mindste temperatur om dagen på 14°C med en 14 timers lysperiode, hvor naturlig lystilførsel blev forlænget ved hjælp af højtryksskviksølvdamplamper (type MBFR). Planterne blev rodvandet. Topbladskedehindehøjden blev målt 5 uger efter behandlingen. Resultaterne er vist i den efterfølgende tabel XI. Disse viser, at forbindelserne forårsagede retardering og derfor kan anvendes til at modvirke, at korn går i leje.

* Testforbindelse 5%

Formulering hjælpestof⁺ 95%.

+ En blanding af 95% cyklohexanon, 3,33% "Synperonic"[®] NPE 1800 og 1,67% "Tween"[®]85.

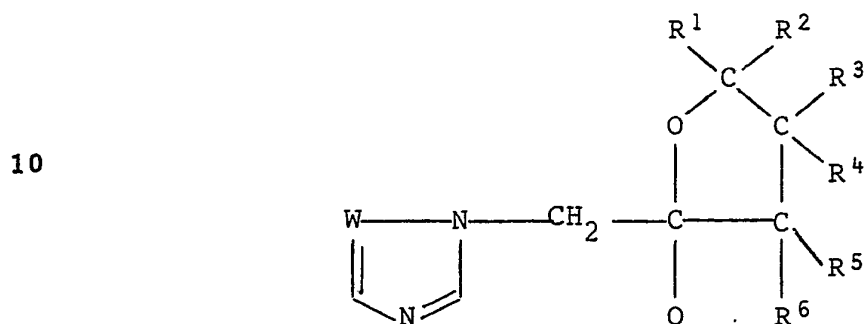
Tabel XI.

Virkningerne af forbindelserne på byg- og hvedeplanters højde.

Nr. af forbindelse fra tabel I	Tilført mængde	Byghøjde til det højeste blad med skedehinde (som en procent af kontrollen)	Hvedehøjde til det højeste blad med skedehinde (som procent af kontrollen)
43	4,0 kg/ha	77	94
24	4,0 kg/ha	86	65
6	4,0 kg/ha	79	46
25	4,0 kg/ha	74	51
14	4,0 kg/ha	88	65

P a t e n t k r a v .

1. Triazol- og imidazol-tetrahydrofuranderivater med den al-
mene formel (I):



15

(formel I)

og stereoisomerer deraf, k e n d e t e g n e t ved, at W er
-CH= eller =N-, Q er phenyl eller benzyl, der hver eventuelt
er substitueret med en eller flere substituenten valgt blandt
20 halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, halogen-C₁-C₄-alkyl, phe-
nyl, phenoxy, CN og NO₂ og R¹, R², R³, R⁴, R⁵ og R⁶, der kan
være ens eller forskellige, hver er H, C₁-C₆-alkyl eller
C₃₋₅-cykloalkyl, eller syreadditionssalte eller metalkomplekser
deraf.

25

2. Fungicidt eller plantevækstregulerende middel, k e n -
d e t e g n e t ved, at det omfatter en forbindelse ifølge
krav 1 og en bærer eller et fortyndingsmiddel.

30

3. Fremgangsmåde til regulering af væksten af planter,
k e n d e t e g n e t ved, at der til planten, såsæd af plan-
ten eller til voksestedet for planten eller såsæden tilføres
en forbindelse ifølge krav 1 eller et middel som defineret i
krav 2.

35

4. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampesygdomme hos en
plante, k e n d e t e g n e t ved, at der til planten, til

såsæd af planten eller til voksestedet for planten eller såsæden tilføres en forbindelse ifølge krav 1 eller et middel som defineret i krav 2.

5**10****15****20****25****30****35**