

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 150591-B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2163/80

(22) Indleveringsdag: 16 maj 1980

(41) Alm. tilgængelig: 20 nov 1980

(44) Fremlagt: 06 apr 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 maj 1979 DE 2920374

(51) Int.Cl.⁴: A 01 N 43/653

//C 07 D 249/08

// C 07 C 33/46

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; Leverkusen, DE.

(72) Opfinder: Karl Heinz *Buechel; DE, Wilhelm *Brandes; DE, Paul-Ernst *Frohberger; DE, Erik *Regel; DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

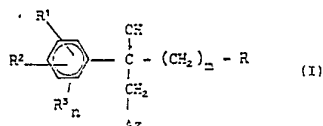
(54) Fungicidt middel og anvendelse af hydroxyalkyl-triazoler

(57) Sammendrag:

Forbindelserne (I) og deres salte er egnede til plantebeskyttelse og kan med særlig godt resultat anvendes til bekæmpelse af *Fodospheera*-, *Uromyces*- og *Erysiphe*-arter, f.eks. mod fremkalderen af ægte æbleredus *Fodospheera leucotricha*, fremkalderen af bennerust *Uromyces phaseoli* og mod fremkalderen af ægte asurkæmpe *Erysiphe cichoracearum*.

2163-80

Et fungicidt middel indeholder mindst én hydroxyalkyl-triazol med formlen

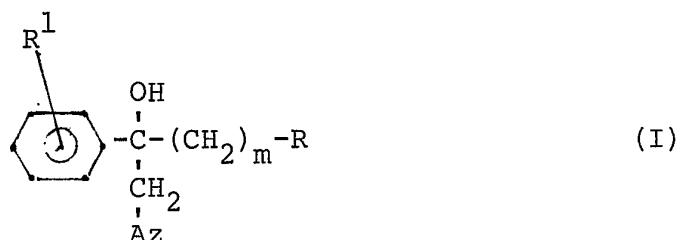


i hvilken Az betyder triazolyl, R betyder eventuelt substitueret phenyl, naphthyl eller tetrahydronaphthyl, R¹ betyder eventuelt substitueret phenyl eller cycloalkyl, og R² betyder hydrogen, eller R¹ og R² tilsammen i o-stilling til hinanden betegner en eventuelt substitueret, flerleddet methylenbro, eller sammen med phenylringen betegner naphthyl, R³ betyder halogen, alkyl, alkoxy eller halogenalkyl, n betyder 0, 1, 2 eller 3, og m betyder 0 eller 1, eller et fysiologisk tilfældigt syreadditionssalt deraf.

Den foreliggende opfindelse angår et fungicidt middel indeholdende mindst én hydroxyalkyl-triazol.

Det er allerede kendt, at i phenyldelen substituerede 1-phenyl-2-triazolyl-1-ethanoler besidder gode fungicide egenskaber, jfr. DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.431.407, der svarer til DK-fremlæggelsesskrift nr. 138.601. Deres virkning er imidlertid ikke altid ganske tilfredsstillende, især ved lavere anvendelsesmængder og -koncentrationer.

Det har nu vist sig, at hydroxyalkyl-triazolerne med den almene formel



i hvilken Az betyder triazolyl, R betyder eventuelt halogensubstitueret phenyl, R^1 betyder eventuelt halogensubstitueret phenyl, og m betyder 0 eller 1, og deres fysiologisk tålelige syreadditionssalte udviser gode fungicide egenskaber.

Det fungicide middel ifølge opfindelsen er således ejendommeligt ved, at hydroxyalkyl-triazolen har den ovenfor viste formel (I) eller er et fysiologisk tåleligt syreadditionssalt deraf.

Overraskende nok udviser de ifølge opfindelsen anvendelige hydroxyalkyl-triazoler med formlen (I) en bedre fungicid virkning end de ovennævnte, fra teknikken stude kendte, substituerede 1-phenyl-2-triazol-1-ethanoler, der er i kemisk og virkningsmæssig henseende nærtstående forbindelser. De ifølge opfindelsen anvendelige forbindelser udgør således en berigelse af teknikken.

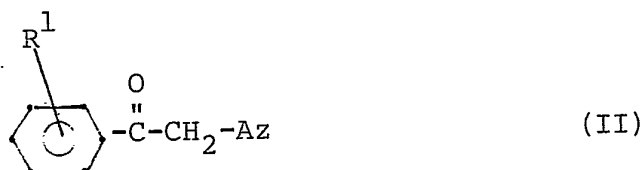
Opfindelsen angår også anvendelsen af forbindelserne

(I) eller fysiologisk syreadditionssalte deraf til bekæmpelse af svampe.

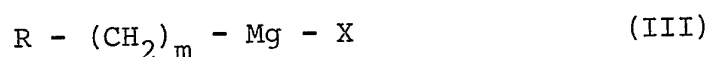
Blandt de ifølge opfindelsen anvendelige hydroxyalkyl-triazoler med formlen (I) foretrækkes de forbindelser, i hvilke Az betyder 1,2,4-triazol-1-yl eller 1,2,4-triazol-4-yl, R betyder eventuelt med fluor, chlor eller brom substitueret phenyl, R^1 betyder eventuelt med fluor, chlor eller brom substitueret phenyl, og m betyder 0 eller 1.

De ifølge opfindelsen anvendte virksomme forbindelser og deres syreadditionssalte kan fremstilles ved, at man

a) omsætter triazolylmethyl-phenyl-ketoner med formlen

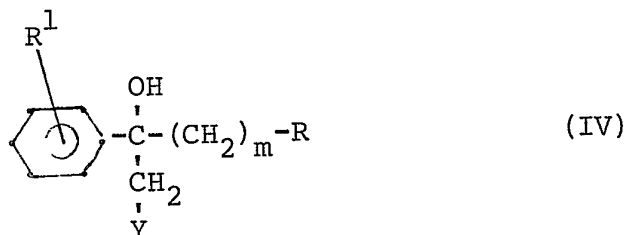


i hvilken Az og R^1 har den ovenfor angivne betydning, med en Grignard-forbindelse med formlen



i hvilken R og m har den ovenfor angivne betydning, og X betyder halogen, især chlor eller brom, i nærværelse af et for en Grignard-reaktion sædvanligt opløsningsmiddel, f.eks. fortrinsvis ether, ved temperaturer mellem ca. 30 og ca. 80°C, eller at man

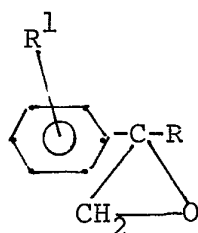
b) omsætter 1-halogen-alkylalkoholer med formlen



i hvilken R, R^1 og m har den ovenfor angivne betydning, og Y betyder halogen, især chlor eller brom, med triazol, eventuelt i nærværelse af et syrebindende middel, f.eks. et overskud af triazol, og eventuelt i nærværelse af et indifferent organisk opløsningsmiddel, f.eks. acetonitril, ved temperaturer mellem 30 og 200°C, fortrinsvis ved opløsningsmidlets kogetemperatur. I mange tilfælde viser det sig at være fordelagtigt at anvende triazolerne i form af deres alkalimetalsalte, f.eks. natrium- eller kaliumsaltet.

De ifølge opfindelsen anvendte virksomme stoffer, i hvilke m har værdien 0, kan også fås ved hjælp af en yderligere fremgangsmåde, ved hvilken man

c) omsætter oxiraner med formlen



(V)

i hvilken R og R^1 har den ovenfor angivne betydning, med triazol i nærværelse af et alkalimetallalkoholat, f.eks. natriummethylat, og i nærværelse af et indifferent organisk opløsningsmiddel, f.eks. dimethylformamid, ved temperaturer mellem 30 og 100°C.

Triazolylmethyl-phenyl-ketonerne med formlen (II) er hidtil ukendte. De kan imidlertid fremstilles på almindelig gængs og kendt måde, idet man omsætter tilsvarende phenacylhalogenider (dvs. α -halogen-acetophenon-derivater) med triazol i nærværelse af et fortyndingsmiddel, f.eks. dimethylformamid, og i nærværelse af et syrebindende middel, især et overskud af triazol, ved temperaturer mellem 20 og 80°C.

Grignard-forbindelserne med formlen (III) er al-

0

mindeligt kendte forbindelser fra den organiske kemi.

5

1-Halogen-alkylalkoholerne med formlen (IV) er hidtil ukendte. De kan imidlertid fremstilles på almindelig gængs og kendt måde, idet man omsætter tilsvarende phenacylhalogenider med Grignard-forbindelser med formlen (III) i overensstemmelse med den ovenfor beskrevne fremgangsmådevariant a).

10

Oxiranerne med formlen (V) er hidtil ukendte forbindelser og kan fås på den måde, at man omsætter tilsvarende ketoner enten med dimethyloxosulfonium-methylid på i og for sig kendt måde i nærværelse af et fortyndingsmiddel, f.eks. dimethylsulfoxid, ved temperaturer mellem 20 og 80°C, eller med trimethylsulfonium-methylsulfat på i og for sig kendt måde i nærværelse af et tofasesystem og eventuelt i nærværelse af en faseoverføringskatalysator, ved temperaturer mellem 0 og 100°C.

15

Til fremstilling af syreadditionssalte af forbindelser med formlen (I) kommer alle fysiologisk tålelige syrer på tale. Hertil hører fortrinsvis hydrogenhalogenidsyrerne, f.eks. hydrogenchloridsyre og hydrogenbromidsyre, især hydrogenchloridsyre, og endvidere phosphorsyre, salpetersyre, svovlsyre, mono- og bifunktionelle carboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer, f.eks. eddikesyre, maleinsyre, ravsyre, fumarsyre, vinsyre, citronsyre, salicylsyre, sorbinsyre, mælkesyre samt sulfonsyrer, f.eks. p-toluen-

25

sulfonsyre og 1,5-naphthalendisulfonsyre.

30

Saltene af forbindelserne med formlen (I) kan fås på en enkel måde ved hjælp af gængse saltdannelsesmetoder, f.eks. ved opløsning af en forbindelse med formlen (I) i et egnet indifferent opløsningsmiddel og tilsætning af en syre, f.eks. saltsyre, og saltene kan isoleres på kendt måde, f.eks. ved filtrering, og eventuelt renses ved vask med et indifferent organisk opløsningsmiddel.

35

De virksomme forbindelser, der anvendes ifølge opfindelsen, udviser en kraftig mikrobiocid virkning og kan

0

i praksis anvendes til bekæmpelse af uønskede mikroorganismer. De virksomme forbindelser er egnede til anvendelse som plantebeskyttelsesmidler.

5

Fungicide midler anvendes ved plantebeskyttelse til bekæmpelse af Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes og Deuteromycetes.

10

Planternes gode tålelighed over for de virksomme forbindelser i de til bekæmpelse af plantesygdomme nødvendige koncentrationer tillader en behandling af over jorden værende plantedele, af plante- og såsæd og af jorden.

15

Som plantebeskyttelsesmidler kan de virksomme forbindelser, der anvendes ifølge opfindelsen, med særligt godt resultat anvendes til bekæmpelse af Podosphaera-, Uromyces- og Erysiphe-arter, samt mod fremkalderen af den ægte æblemeldug (Podosphaera leucotricha), fremkalderen af bønnerust (Uromyces phaseoli) og mod fremkalderen af ægte agurkemeldug (Erysiphe cichoracearum). Gode resultater opnås også ved bekæmpelse af kornsygdomme, f.eks. kornmeldug og kornrust.

20

I bestemte anvendelsesmængder udviser de her omhandlede virksomme stoffer også en vækstregulerende virkning.

25

De virksomme forbindelser kan overføres i de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, skum, pastaer, granulater, aerosoler, med virksomme forbindelser imprægnerede, naturlige og syntetiske forbindelser, indkapslinger i fineste form i polymere forbindelser og i indhylningsmasser til såsæd, og endvidere i præparater med tændsatser, såsom rygningsspatroner, -dåser og -spiraler, samt ULV-kold- og varmtågedannelsespræparater.

30

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de aktive forbindelser med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler, under tryk stående, for-

35

0 tættede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt un-
der anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgerings-
midler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfrembrin-
gende midler. Hvis der anvendes vand som strækkemiddel, kan
5 der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som
hjelpeopløsningsmiddel. På tale som flydende opløsnings-
midler kommer først og fremmest aromater, såsom xylen, to-
luen eller alkylnaphthalener, chlorerede aromatiske eller
aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlor-
10 ethylen eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydri-
der, såsom cyclohexan, eller paraffiner, f.eks. jordolie-
fraktioner, alkoholer, f.eks. butanol eller glycol samt de-
res ethere og estere, ketoner såsom acetone, methylethyl-
keton, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt po-
15 lære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethyl-
sulfoxid, samt vand. Med fortættede, gasformige strække-
midler eller bærestoffer menes sådanne væsker, der er gas-
formige ved normal temperatur og under normalt tryk, f.eks.
aerosol-drivgasser, såsom halogencarbonhydrider, samt bu-
20 tan, propan, nitrogen og carbondioxid. På tale som faste
bærestoffer kommer naturlige stenmelarter, såsom kaoliner,
lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmo-
rillonit eller diatoméjord, og syntetiske stenmelarter, så-
som højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På
25 tale som faste bærestoffer for granulater kommer brudte og
fraktionerede stenarter, såsom calcit, marmor, pimpsten,
sepiolith og dolomit, samt syntetiske granulater ud fra
uorganiske og organiske melarter samt granulater ud fra or-
ganisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majs-
30 kolber og tobaksstængler. På tale som emulgeringsmidler
og/eller skumfrembringende midler kommer ikke-ioniske og
anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyreeste-
re, polyoxyethylen-fedtalkoholethere, f.eks. alkylaryl-
polyglycolethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, aryl-
35 sulfonater samt proteinhydrolysater, og som dispergerings-

0

midler f.eks. lignin-sulfitaffaldslud og methylcellulose.

5

I præparaterne kan der anvendes klæbemidler, såsom carboxymethylcellulose og naturlige og syntetiske pulverformige, kornformige eller latexformige polymere, såsom

10

gummi arabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat. Der kan også anvendes farvestoffer, såsom uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og ferrocyanblåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarin- og azometalphthalocyaninfarvestoffer, samt spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybden og zink.

Præparaterne indeholder almindeligvis mellem 0,1 og 95 vægt% aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

15

I præparaterne eller i de forskellige anvendelsesformer kan de her omhandlede, aktive forbindelser foreligge i blanding med andre, kendte, aktive forbindelser, såsom fungicider, insekticider, acaricider, nematodicider, herbicider, beskyttelsesstoffer mod fugleangreb, vækststoffer, plantenæringsstoffer og jordstrukturforbedringsmidler.

20

De aktive forbindelser kan anvendes som sådanne, i form af deres præparater eller de derudfra ved yderligere fortynding tilberedte anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, pastaer og granulater. Anvendelsen sker på gængs måde, f.eks. ved udhældning, dypning, sprøjtning, forstøvning, tågedannelse, fordampning, injektion, opslæmning, udstrygning, pudring, udstrøning, tørbejdsning, fugtighedsbejdsning, vådbejdsning, opslæmningsbejdsning eller inkrusterings.

25

Ved behandlingen af plantedelene kan koncentrationerne af aktiv forbindelse i anvendelsesformerne varieres inden for et større område. De ligger almindeligvis på mellem 1 og 0,0001 vægt%, fortrinsvis mellem 0,5 og 0,001%.

30

Ved såsædbehandling kræves almindeligvis mængder af aktiv forbindelse på fra 0,001 til 50 g pr. kg såsæd, fortrinsvis fra 0,01 til 10 g.

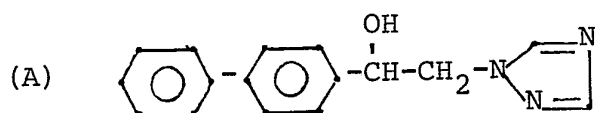
35

0

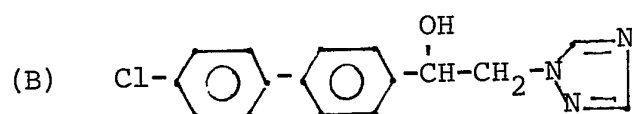
Til jordbehandling kræves der koncentrationer af aktiv forbindelse på fra 0,00001 til 0,1 vægt% på virkningsstedet, fortrinsvis fra 0,0001 til 0,02 vægt%.

5

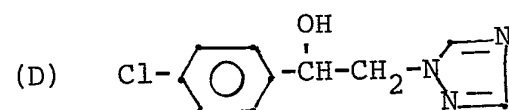
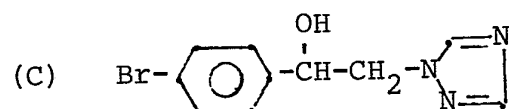
I de følgende eksempler anvendes de følgende forbindelser (A)-(F) som sammenligningsforbindelser:



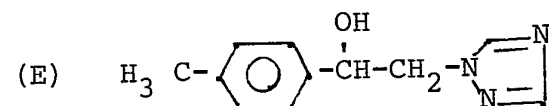
10



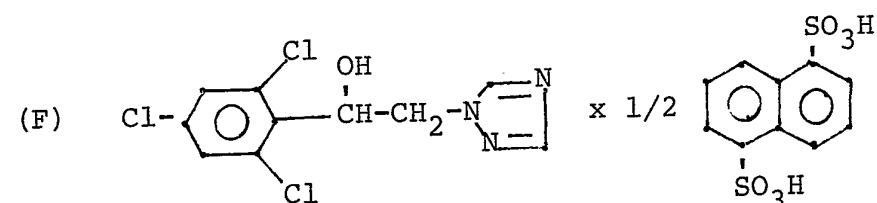
15



20



25



0

Eksempel A

Podospaera-forsøg (æble)/protektivt.

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycolether

5 Vand: 95,0 vægtdele

Man blander den til opnåelse af den ønskede koncentration af virksomt stof i sprøjtevæsken nødvendige mængde virksomt stof med den angivne mængde af opløsningsmidlet og fortynder koncentratet med den angivne mængde vand, der indeholder de nævnte tilsætninger.

Med sprøjtevæsken sprøjtes unge æblefrøplanter, der befinder sig på det 4- til 6-bladede stadium, indtil de er drypvåde. Planterne forbliver i 24 timer ved 20°C og en relativ luftfugtighed på 70% i væksthush. Derefter inokuleres de ved bestøvning med konidier af æblemeldugfremkalderen (Podospaera leucotricha) og anbringes i et væksthush med en temperatur på 21-23°C og en relativ luftfugtighed på 70%.

10 dage efter inokuleringen bestemmes angrebet på frøplanterne. De opnåede bonitetsværdier omregnes til procent angreb. 0% betyder intet angreb, og 100% betyder, at planterne er angrebet totalt.

Ved dette forsøg viser f.eks. de følgende forbindelser en særdeles god virkning, der er tydeligt overlegen i forhold til virkningen af de fra teknikens stude kendte forbindelser (A) og (B): forbindelserne ifølge fremstillingseksemplerne nr. 1 og 3, jfr. den følgende tabel A.

0

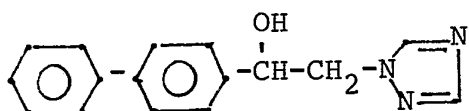
Tabel A

Podosphaera-forsøg/protektivt

Angreb i % ved en koncen-
tration af virksomt stof
på 0,001%

Virksomt stof

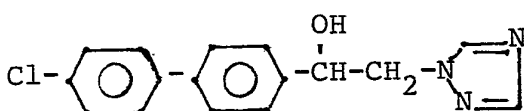
5



100

(A) (kendt)

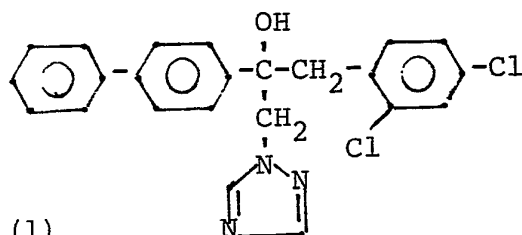
10



100

(B) (kendt)

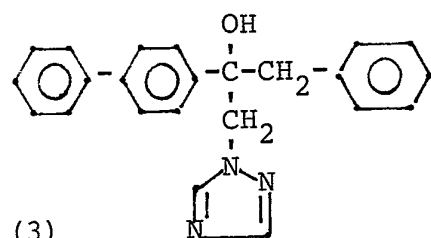
15



51

20

(1)



0

25

(3)

Eksempel B

Erysiphe-forsøg (agurker)/protektivt.

30

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycolether

Vand: 95,0 vægtdele.

35

Man blander den til opnåelse af den ønskede kon-
centration af virksomt stof i sprøjtevæsken nødvendige
mængde virksomt stof med den angivne mængde af opløsnings-

0

midlet og fortynder koncentratet med den angivne mængde vand, der indeholder de nævnte tilsætninger.

Med sprøjtevæsken sprøjtes unge agurkeplanter med ca. 3 løvblade, indtil disse er drypvåde. Agurkeplanterne forbliver til tørring i 24 timer i væksthush. Derpå be-
5 støves de til inokulering med konidier af svampen *Erysiphe cichoracearum*. Planterne anbringes derefter ved 23-24°C og ved en relativ luftfugtighed på ca. 75% i et væksthush.

10 Efter 12 dage bestemmes angrebet på agurkeplanterne. De opnåede bonitetsværdier omregnes til % angreb. 0% betyder intet angreb, og 100% betyder, at planterne er totalt angrebet.

15 Ved dette forsøg viser f.eks. de følgende forbindelser en særdeles god virkning, der er overlegen i forhold til virkningen af de fra teknikens stude kendte forbindelser (C) og (D): forbindelserne ifølge fremstillings-eksemplerne nr. 1, 7, 10, 12, 14 og 5, jfr. de følgende tabeller B₁ og B₂.

0

Tabel B₁

Erysiphe-forsøg (agurker) / protektivt

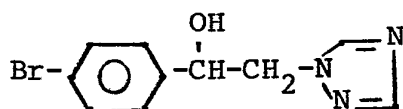
5

Angreb i % ved en koncentration af virksomt stof på

Virksomt stof

0,005%

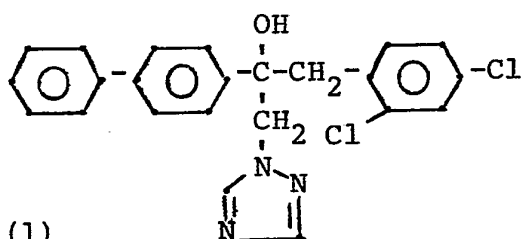
10



75

(C) (Kendt)

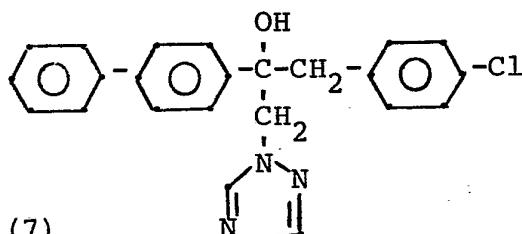
15



12

(1)

20

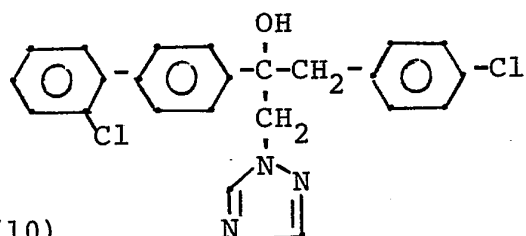


10

25

(7)

30



25

(10)

0

Tabel B₂

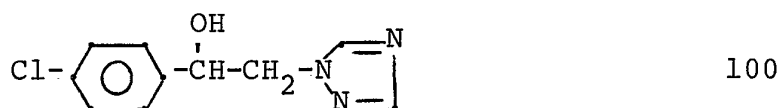
Erysiphe-forsøg (agurker) / protektivt

5

Angreb i % ved en koncentration af virksomt stof på
0,0005%

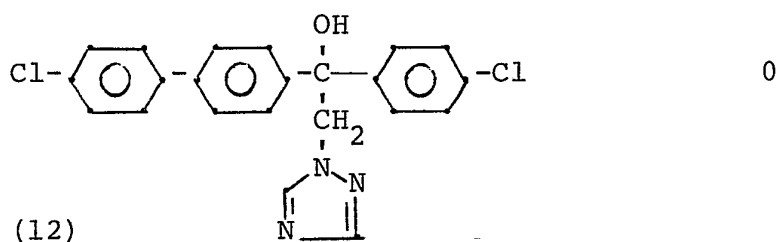
Virksomt stof

10

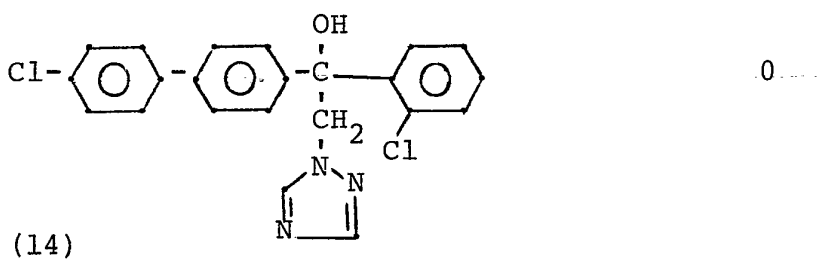


(D) (Kendt)

15

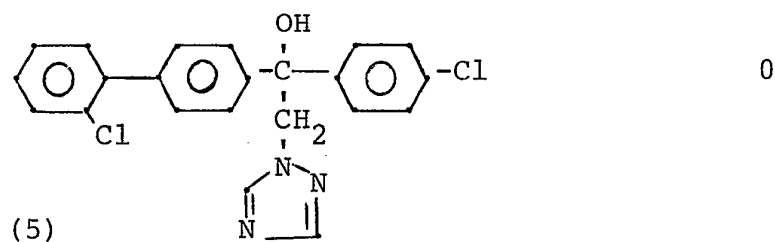


20



25

30



0

Eksempel C

Uromyces-forsøg (bønnerust) / protektivt.

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

5

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolylglycolether

Vand: 95,0 vægtdele.

10

Man blander den til opnåelse af den ønskede koncentration af virksomt stof i sprøjtevæsken nødvendige mængde virksomt stof med den angivne mængde af opløsningsmidlet og fortynder koncentratet med den angivne mængde vand, der indeholder de nævnte tilsætninger.

15

Med sprøjtevæsken sprøjter man unge bønneplanter, der befinder sig på det 2-bladede stadium, indtil drypvådhed. Planterne forbliver til tørring i 24 timer ved 20-22°C og en relativ luftfugtighed på 70% i væksthush. Derefter inokuleres de med en vandig uredosporesuspension af bønnerustfremkalderen (*Uromyces phaseoli*) og inkuberes i 24 timer i et mørkt fugtigt kammer ved 20-22°C og 100%'s relativ luftfugtighed.

20

Planterne anbringes derpå under intensiv belysning i 9 dage ved 20-22°C og en relativ luftfugtighed på 70-80% i et væksthush.

25

10 dage efter inokuleringen bestemmes angrebet på planterne. De opnåede bonitetsværdier omregnes til procent angreb. 0% betyder intet angreb, og 100% betyder, at planterne er angrebet totalt.

30

Ved dette forsøg viser f.eks. de følgende forbindelser en særdeles god virkning, der er tydeligt overlegen i forhold til virkningen af den fra teknikkens stude kendte forbindelse (E): forbindelserne ifølge fremstillings-eksemplerne nr. 12, 14 og 5, jfr. den følgende tabel C.

0

Tabel C

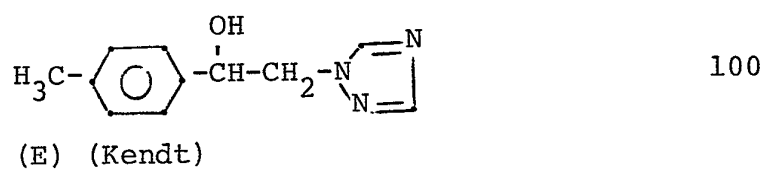
Uromyces-forsøg / protektivt

Angreb i % ved en koncentration af virksomt stof på
0,001%

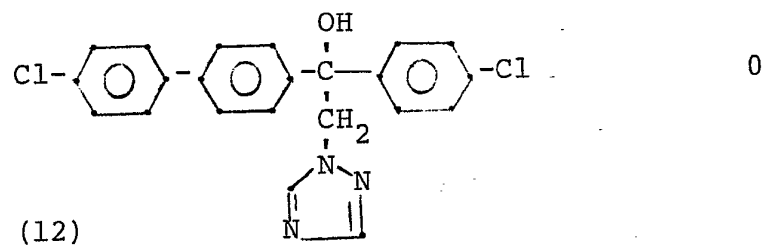
5

Virksomt stof

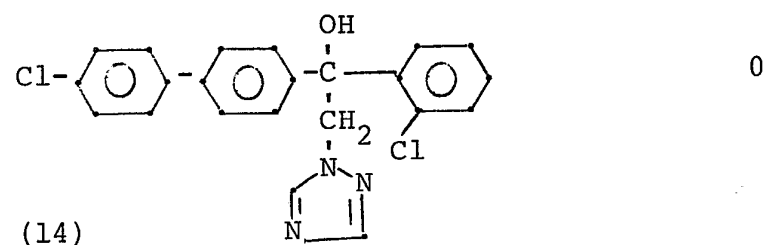
10



15

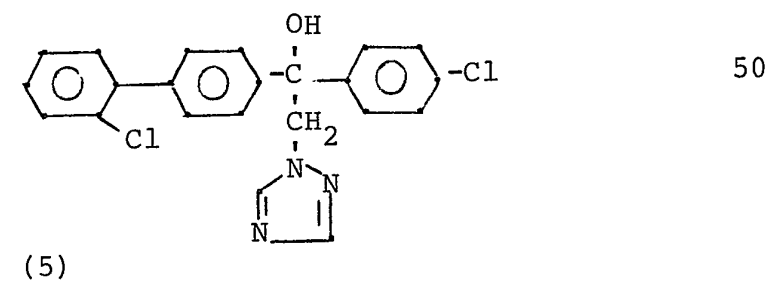


20



25

30



0

Eksempel D

Spirebehandlingsforsøg / kornmeldug / protektivt
(bladødelæggende mykose).

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof optager man 0,25 vægtdele virksomt stof i 25 vægtdele dimethylformamid og 0,06 vægtdele emulgator (alkylarylpolyglycolether), og der tilsættes 975 vægtdele vand. Koncentratet fortyndes med vand til den ønskede slutkoncentration i sprøjtepræparatet.

10

Til afprøvning af den protektive virkning sprøjter man énbladede unge bygplanter af sorten Amsel dugvåde med præparatet af det virksomme stof. Efter tørring bestøves bygplanterne med sporer af *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

15

Efter 6 dages opholdstid for planterne ved en temperatur på 21-22°C og en luftfugtighed på 80-90% bedømmes angrebet på planterne med meldugblegner. Angrebsgraden udtrykkes i procent af angrebet på de ubehandlede kontrolplanter. Herved betyder 0% intet angreb og 100% samme angrebsgrad som ved de ubehandlede kontrolplanter. Jo mindre meldugangrebet er, desto mere aktivt er det virksomme stof.

20

Ved dette forsøg viser f.eks. de følgende forbindelser en særdeles god virkning, der er tydeligt overlegen i forhold til virkningen af de fra teknikkens stude kendte forbindelser (D) og (F): forbindelserne ifølge fremstillingseksemplerne nr. 1, 3, 7, 10, 12, 14 og 5, jfr. den følgende tabel D.

25

0

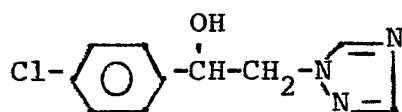
Tabel D

Spirebehandlingsforsøg / kornmeldug / protektivt

5

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæsken i vægtprocent	Angreb i % af de ubehand- lede kontroller
---------------	---	---

10

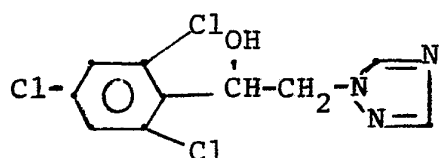


0,025

100

(D) (Kendt)

15



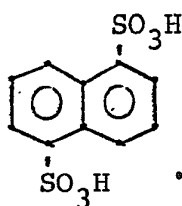
0,025

100

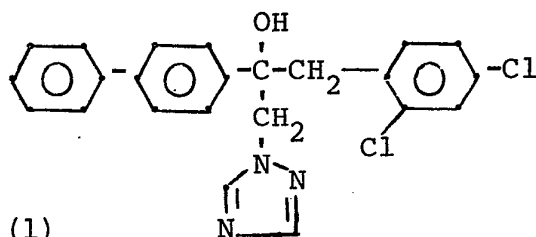
20

(F)
(Kendt)

x 1/2



25

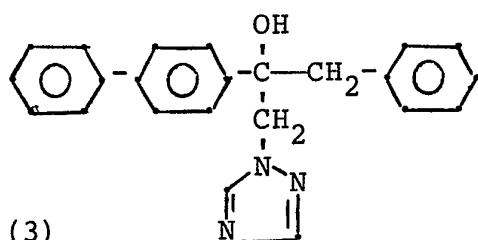


0,025

0,0

(1)

30



0,025

3,8

35

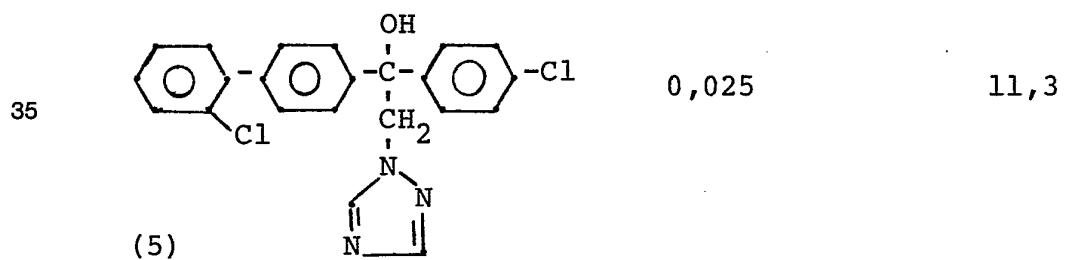
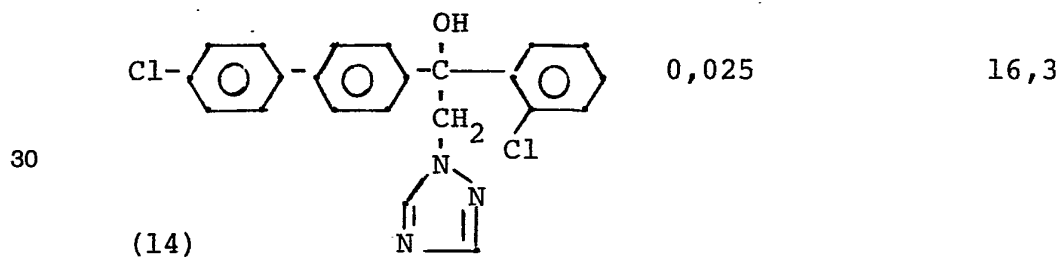
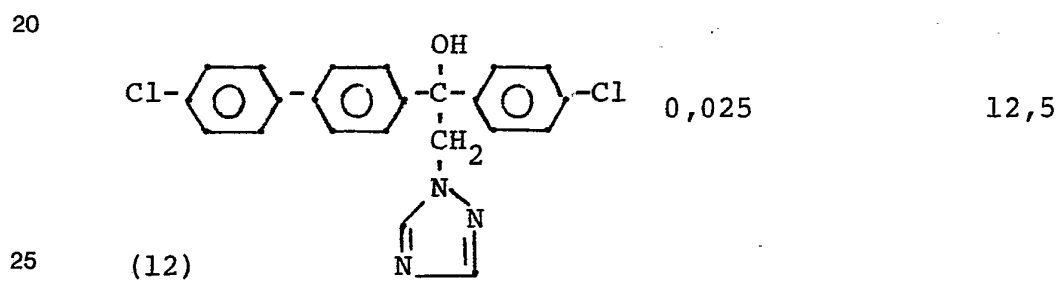
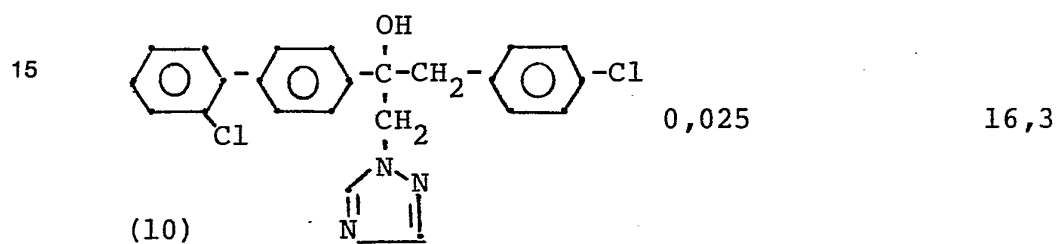
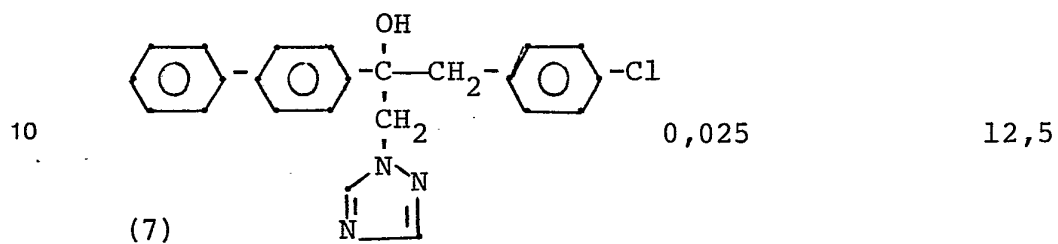
(3)

0

Tabel D (fortsat)

Spirebehandlingsforsøg / kornmeldug / protektivt

5	Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæsken i vægtprocent	Angreb i % af de ubehand- lede kontroller
---	---------------	---	---



0

Eksempel E

Spirebehandlingsforsøg / kornrust / protektivt
(bladødelæggende mykose).

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof optager man 0,25 vægtdele virksomt stof i 25 vægtdele dimethylformamid og 0,06 vægtdele emulgator (alkylarylpolyglycolether), og der tilsættes 975 vægtdele vand. Koncentratet fortyndes med vand til den ønskede slutkoncentration i sprøjtepræparatet.

10

Til afprøvning af den protektive virkning inokulerer man énbladede unge hvedeplanter af sorten Michigan Amber med en uredosporesuspension af *Puccinia recondita* i 0,1% vandagar. Efter tørring af sporesuspensionen sprøjtes hvedeplanterne dugfugtige med præparatet af det aktive stof og anbringes til inkubering i 24 timer ved ca. 20°C og 100% luftfugtighed i et væksthhus.

15

Efter 10 dages opholdstid for planterne ved en temperatur på 20°C og en luftfugtighed på 80-90% bedømmes angrebet på planterne med rustblegn. Angrebsgraden udtrykkes i procent af angrebet på de ubehandlede kontrolplanter. Herved betyder 0% intet angreb og 100% samme angrebsgrad som ved de ubehandlede kontrolplanter. Jo mindre rustangrebet er, desto mere aktivt er det virksomme stof.

20

Ved dette forsøg viser f.eks. de følgende forbindelser en særdeles god virkning, der er tydeligt overlegen i forhold til virkningen af den fra teknikens stade kendte forbindelse (D): forbindelserne ifølge fremstillingseksemplerne nr. 8, 12, 14 og 5, jfr. den følgende tabel E.

25

0

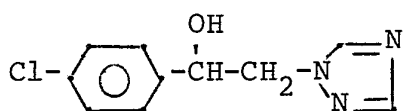
Tabel E

Spirebehandlingsforsøg / kornrust / protektivt

5

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæsken i vægtprocent	Angreb i % af de ubehand- lede kontroller
---------------	---	---

10

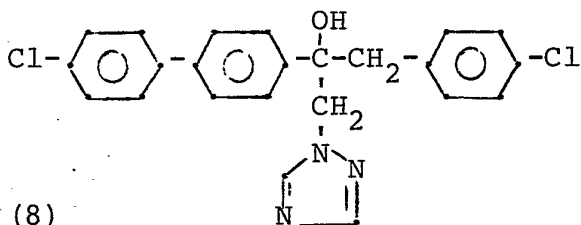


0,025

83,3

(D) (Kendt)

15

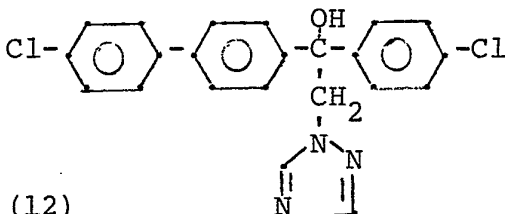


0,025

3,8

(8)

20

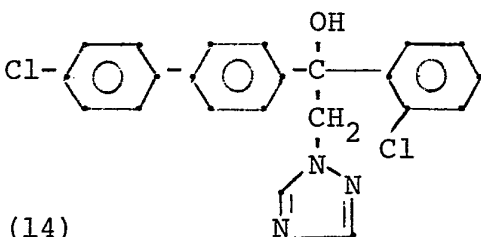


0,025

0,0

(12)

25



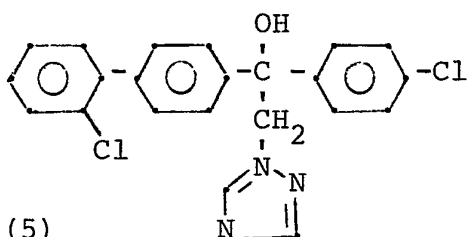
0,025

0,0

30

(14)

35



0,025

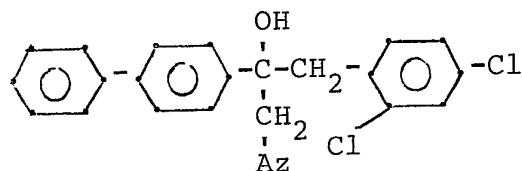
16,3

(5)

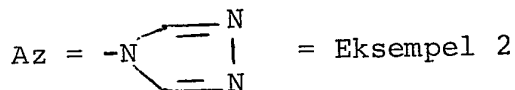
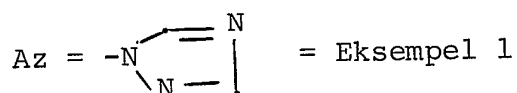
0

FremstillingseksemplerEksempel 1 og 2

5



10



15

(Fremgangsmåde b)

20

Til en opløsning af 3,5 g (0,065 mol) natriummethylat i 18 ml methylalkohol sættes der 7,6 g (0,11 mol) 1,2,4-triazol. Derpå tildryppes der en opløsning af 19,5 g (0,05 mol) 2-(4-biphenyl)-3-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-propan-2-ol i 38 ml dimethylformamid, og der opvarmes til 70°C i 90 minutter. Opløsningsmidlerne fjernes i vakuum på en rotationsfordamper, og remanensen sammenrøres med vand. De fremkomne krystaller vaskes med diethylether og omkrystalliseres fra acetonitril. Der fås 2,2 gram 2-(4-biphenyl)-1-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-4-yl)-propan-2-ol med smp. 260°C.

25

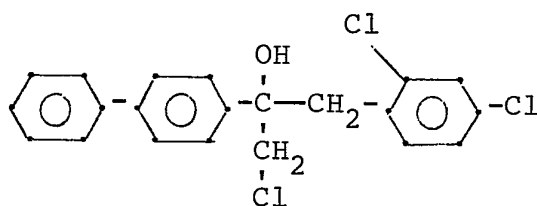
30

Acetonitril-opløsningen (moderluden) inddampes, og de fremkomne krystaller vaskes med diethylether og eddikeester. Der fås 6,5 g 2-(4-biphenyl)-1-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol med smp. 124°C.

0

Fremstilling af udgangsproduktet

5



10

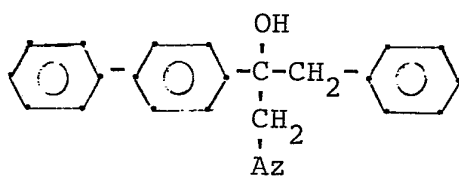
15

20

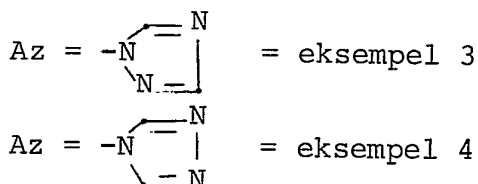
Til opløsning af 0,6 mol 2,4-dichlorbenzylmagnesiumchlorid, fremstillet ud fra 15,9 g (0,65 mol) magnesium og 117,3 g (0,6 mol) 2,4-dichlorbenzylchlorid i 300 ml ether, sættes der portionsvis 69,3 g (0,3 mol) 4-phenylphenacylchlorid. Derefter hældes reaktionsblandingen ud i en vandig ammoniumchloridopløsning, og etherfasen skilles fra, vaskes med vand, tørres med natriumsulfat og indampes. Den tilbageblivende olie ekstraheres med petroleumsether, og petroleumsetheropløsningen indampes. Krystallerne skilles fra ved filtrering og tørres. Der fås 62 g (53% af det teoretiske) 2-(4-biphenyl)-3-chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-propan-2-ol med smp. 84°C.

Eksempel 3 og 4

25



30



(Fremgangsmåde b)

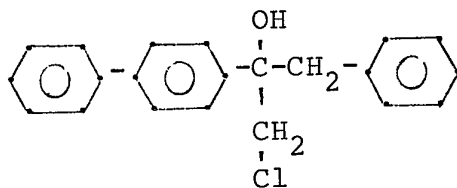
0

Til en opløsning af 17,9 g (0,33 mol) natriummethylat i 90 ml methylalkohol sættes der 38,3 g (0,56 mol) 1,2,4-triazol. Der tildryppes derpå en opløsning af 82 g (0,254 mol) 2-(4-biphenylyl)-3-chlor-1-phenyl-propan-2-ol i 191 ml dimethylformamid og opvarmes til 60°C i 90 minutter. Opløsningsmidlerne fjernes i vakuum på en rotationsfordamper, og remanensen opløses i methylenchlorid og vaskes med vand. Methylenchloridopløsningen tørres med natriumsulfat, filtreres og koncentrerer i vakuum. Den fremkomne olie fraskilles chromatografisk. Der fås 13,8 g 2-(4-biphenylyl)-1-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol med smp. 124°C og 2,7 g 2-(4-biphenylyl)-1-phenyl-3-(1,2,4-triazol-4-yl)-propan-2-ol med smp. 246°C.

15

Fremstilling af udgangsproduktet

20



25

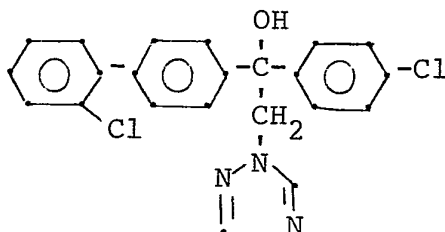
Til en opløsning af benzylmagnesiumchlorid, der er fremstillet ud fra 24,3 g (1 mol) magnesium og 115 ml (1 mol) benzylchlorid i 150 ml diethylether, sættes der portionsvis 115,3 g (0,5 mol) 4-phenylphenacylchlorid. Reaktionsblandingen opvarmes i 90 minutter under tilbagesvaling og hældes derpå ud i en vandig opløsning af ammoniumchlorid. Den fraskilte etherfase vaskes med vand, tørres med natriumsulfat og inddampes. Den tilbageblivende olie bringes til krystallisation ved sammenrøring med petroleumsether. Der fås 50 g (31% af det teoretiske) 2-(4-biphenylyl)-3-chlor-1-phenyl-propan-2-ol med smp. 96°C.

30

0

Eksempel 5

5



10

(Fremgangsmåde b)

15

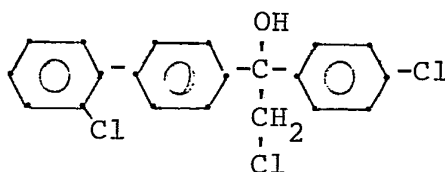
20

Til en opløsning af 7,02 g (0,13 mol) natriummethyl-
 at i 36 ml methylalkohol sættes der 14,96 g (0,22 mol)
 triazol. Derpå tildryppes der en opløsning af 40 g
 (0,1 mol) 1-(2'-chlor-4-biphenyl)-2-chlor-1-(4-chlor-
 phenyl)-ethanol i 75 ml dimethylformamid, og der opvarmes
 i 3 timer til 70°C. Reaktionsblandingen koncentrerer i
 vakuum ved afdestillation af opløsningsmidlerne, og rema-
 nensen sammenrøres med vand. De tilbageblivende krystaller
 vaskes med acetonitril og omkrystalliseres. Der fås 16,2 g
 (40% af det teoretiske) 1-(2'-chlor-4-biphenyl)-1-
 -(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol med smp.
 190°C.

25

Fremstilling af udgangsproduktet

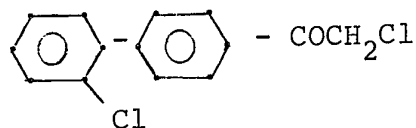
30



35

Ud fra 10,69 g (0,44 mol) magnesium, 76,6 g
 (0,4 mol) 4-bromchlorbenzen og 53 g (0,2 mol) 4-(2-chlor-
 phenyl)-phenacylchlorid fås der analogt med eksempel 1
 75 g 1-(2'-chlor-4-biphenyl)-2-chlor-1-(4-chlorphenyl)-
 ethanol.

0



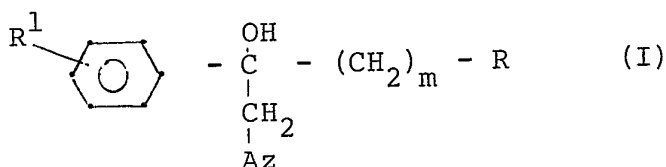
5

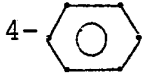
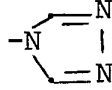
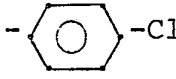
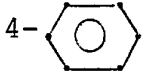
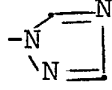
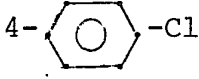
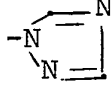
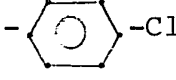
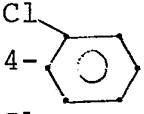
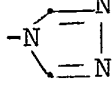
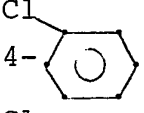
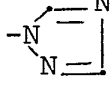
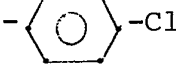
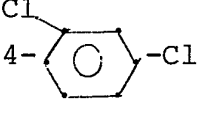
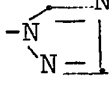
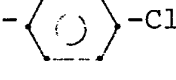
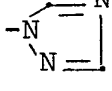
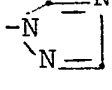
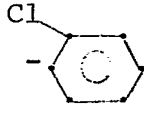
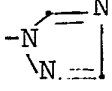
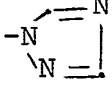
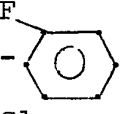
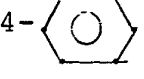
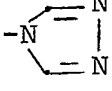
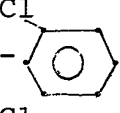
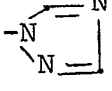
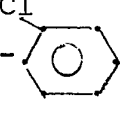
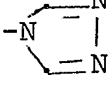
I en opløsning af 377 g (2 mol) 2-chlor-biphenyl i 160 ml (2 mol) chloracetylchlorid og 1000 ml methylenchlorid indføres der portionsvis 293,7 g (2,2 mol) aluminiumchlorid. Efter 18 timer hældes reaktionsblandingen ud på is og saltsyre. Den organiske fase skilles fra, vaskes, tørres med natriumsulfat og koncentrerer i vakuum ved afdestillation af opløsningsmidlet. Den tilbageblivende olie renses ved destillation. Der fås 478,7 g (90% af det teoretiske) 4-(2-chlorphenyl)-phenacylchlorid med smp. 47°C.

15

Analogt med eksemplerne 1-5 kan der fremstilles følgende forbindelser med den almene formel:

20



0	Eks. nr.	R	R ¹	Az	m	Smp. (°C) eller brydningsindeks
5	6				1	250
	7				1	104
	8				1	144
10	9				1	175
	10				1	n _D ²⁰ : 1,5992
15	11				1	160
	12				0	189
20	13				0	217
	14				0	144
25	15				0	164
	16				0	170
30	17				0	160
	18				0	250

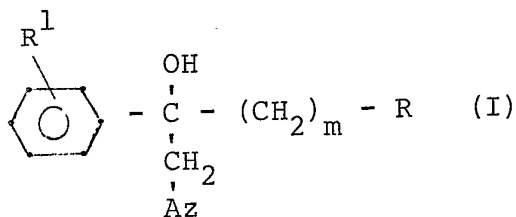
0

P a t e n t k r a v.

5

1. Fungicidt middel indeholdende mindst én hydroxyalkyl-triazol, k e n d e t e g n e t ved, at denne har den almene formel

10



15

i hvilken Az betyder triazolyl, R betyder eventuelt halogensubstitueret phenyl, R^1 betyder eventuelt halogensubstitueret phenyl, og m betyder 0 eller 1, eller er et fysiologisk tåleligt syreadditionssalt deraf.

2. Anvendelse af hydroxyalkyl-triazoler med den almene formel I ifølge krav 1 eller fysiologisk tålelige syreadditionssalte deraf til bekæmpelse af svampe.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2935/75 (patent nr. 138601)