(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 163507 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0541/85

(51) Int.Cl.5 C 07 D 233/60
A 01 N 43/50

(22) Indleveringsdag: 06 feb 1985

(24) Løbedag: 13 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 06 feb 1985

(44) Fremlagt: 09 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 2130/81

(30) Prioritet: 16 maj 1980 DE 3018866 19 feb 1981 DE 3106076

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Graham *Holmwood; DE, Karl Heinz *Buechel; DE, Klaus *Luerssen; DE, Paul-Ernst *Frohberger; DE, Wilhelm *Brandes; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) 1-Hydroxyethyl-imidazol-derivater, plantevækstregulerende og fungicide midler indeholdende disse, fremgangsmåde til fremstilling af derivaterne samt deres anvendelse som plantevækstregulatorer og fungicider

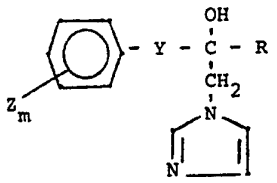
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 3540/78 og 3754/78 (freml.skrift nr. 157363)
DK freml. skrift nr. 140140
US pat. nr. 4123542

541-85

(57) Sammendrag

1-Hydroxyethyl-imidazol-derivater med den almene formel



(I)

hvor R betyder alkyl med 1-4 carbonatomer, eventuelt med alkyl med 1 eller 2 carbonatomer substitueret cycloalkyl med 3-7 carbonatomer eller betyder eventuelt med halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer og/eller halogenalkyl med 1 eller 2 carbonatomer og 1-5 halogenatomer substitueret phenyl, Y betyder grupperingerne $-OCH_2-$ eller $-CH_2-CH_2-$, Z betyder halogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, cycloalkyl med 5-7 carbonatomer, alkoxy med 1-4 carbonatomer, alkylthio med 1-4 carbonatomer, halogenalkyl med 1 eller 2 carbonatomer

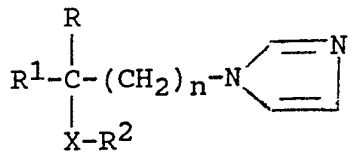
fortsættes

DK 163507 B

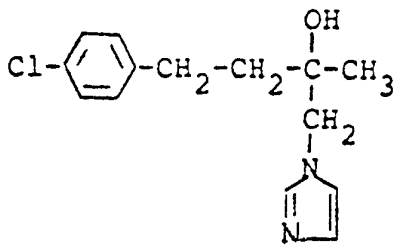
og 1-5 halogenatomer, halogenalkoxy med 1 eller 2 carbonatomer og 1-5 halogenatomer, halogenalkylthio med 1 eller 2 carbonatomer og 1-5 halogenatomer, eventuelt med halogen og/eller alkyl med 1-4 carbonatomer substitueret phenyl, eventuelt med halogen og/eller alkyl med 1-4 carbonatomer substitueret phenoxy, eventuelt med halogen og/eller alkyl med 1-4 carbonatomer substitueret phenylalkyl med 1 eller 2 carbonatomer i alkyldelen, eller betyder eventuelt med halogen og/eller alkyl med 1-4 carbonatomer substitueret phenylalkoxy med 1 eller 2 carbonatomer i alkoxydelen, og m betyder tallene 0, 1, 2 eller 3, samt syreadditionssaltene og metalsaltkomplekserne heraf er anvendelige som plantevækstregulatorer og fungicider.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte 1-hydroxyethyl-imidazol-derivater, plantevækstregulerende og fungicide midler indeholdende disse, en fremgangsmåde til fremstilling af derivaterne samt deres anvendelse som plantevækstregulatorer og fungicider.

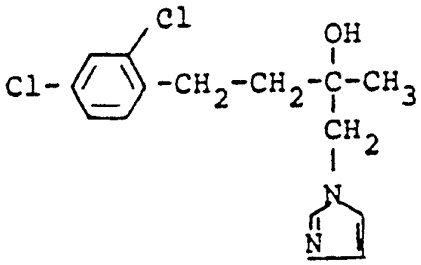
Det er allerede kendt, jf. US patentskrift nr. 4.123.542, at derivater af N-alkyl-imidazoler med følgende generelle struktur:



f.eks forbindelserne

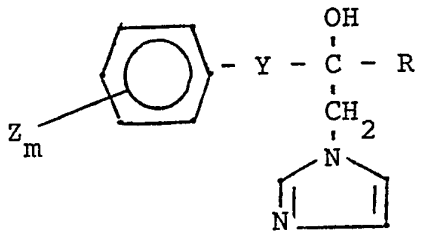


og



udviser fungicid virkning.

Der er nu tilvejebragt hidtil ukendte 1-hydroxyethyl--imidazol-derivater, som er ejendommelige ved, at de har den almene formel



(I)

hvori

R betyder tert.butyl, cyclopentyl, der eventuelt er substitueret med methyl, eller phenyl, der eventuelt er substitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor, methyl eller trifluormethyl,

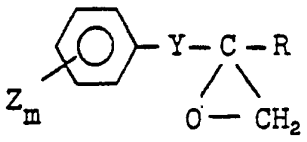
Z betyder fluor, chlor, brom, methyl, tert.butyl, cyclohexyl, methoxy, methylthio, trifluormethyl, trifluormethoxy, tri-

fluormethylthio eller betyder phenyl, phenoxy, benzyl eller benzyloxy, der eventuelt er substitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor og/eller methyl,
m betyder tallene 0, 1 eller 2, og
Y betyder grupperne $-CH_2-CH_2-$ eller $-O-CH_2-$, idet, når der er tale om gruppen $-O-CH_2-$, oxygenatomet er bundet til phenylgruppen,
eller er syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser deraf.

Forbindelserne med formlen (I) besidder et asymmetrisk carbonatom og kan derfor forekomme i de to optiske isomerformer. Den foreliggende opfindelse angår både isomerblandingerne og de enkelte isomere.

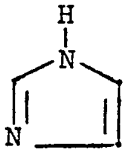
Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formlen I, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 2's kendetegnende del angivne.

Således fås 1-hydroxyethyl-imidazol-derivaterne med formlen (I), når oxiraner med formlen



(II)

hvor R, Y, Z og m har den ovenfor anførte betydning, omsættes med imidazol med formlen



(III)

i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt i nærværelse af en base, og eventuelt derefter en syre eller et metalsalt adderes til de fremkomne forbindelser med formlen (I).

Opfindelsen angår endvidere anvendelsen af 1-hydroxyethyl-imidazol-derivaterne med formlen I som plantevækstregulatorer og fungicider som angivet i krav 4 og 5.

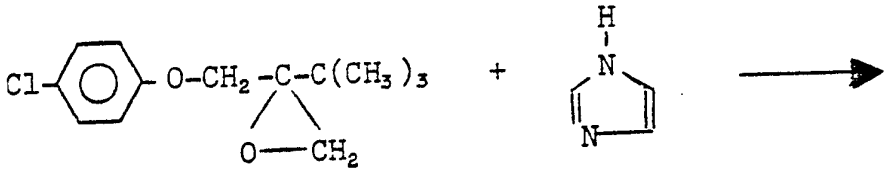
Endelig angår opfindelsen plantevækstregulerende og

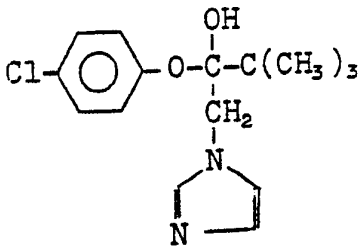
fungicide midler og fremstilling af disse som defineret i krav 3 og 6.

Det har vist sig, at de hidtil ukendte 1-hydroxyethyl-imidazol-derivater med formlen (I) besidder stærke plantevækstregulerende og stærke fungicide egenskaber.

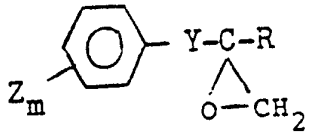
Overraskende udviser de her omhandlede 1-hydroxy--imidazol-derivater med formlen (I) en tydeligt bedre plantevækstregulerende og fungicid virkning end de ovennævnte kendte forbindelser. De her omhandlede virksomme stoffer udgør således en berigelse af teknikken.

Såfremt der eksempelvis som udgangsstoffer anvendes 2-(4-chlorphenoxy-methyl)-2-tert.butyl-oxiran og imidazol, kan den her omhandlede fremgangsmådes forløb gengives ved følgende formelskema





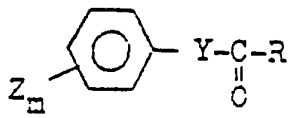
Oxiranerne med formlen



(II)

hvor R, Y, Z og m har den ovenfor angivne betydning, er hidtil ukendte.

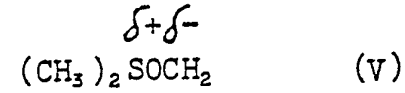
Oxiranerne med formlen (II) kan fremstilles, idet man omsætter ketoner med formlen



(IV)

hvor R, Y, Z og m har den ovenfor anførte betydning, enten

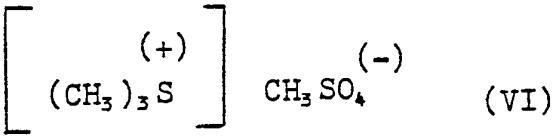
α) med dimethyloxosulfonium-methylid med formlen



(V)

i nærværelse af et fortyndingsmiddel, eller

β) med trimethylsulfonium-methylsulfat med formlen



(VI)

i nærværelse af et indifferent organisk opløsningsmiddel samt i nærværelse af en base.

De ved fremstillingen af oxiranerne med formlen (II) som udgangsstoffer nødvendige ketoner med formlen (IV) er kendte, jfr. DE-PS 2201.063, DE-OS 2705.678, DE-OS 2.737.489, Tetrahedron 31, 3 (1975) og Chemical Abstracts 84, 73 906 n, eller kan fremstilles ifølge i princippet kendte fremgangsmåder.

Det ved fremgangsmådevariant (α) nødvendige dimethyloxosulfonium-methylid med formlen (V) er ligeledes kendt, jfr. J. Amer. Chem. Soc. 87, 1363-1364 (1965). Det forarbejdes ved den ovenfor anførte omsætning i frisk tilberedt tilstand, idet det frembringes in situ ved omsætning af trimethyloxosulfonium-iodid med natriumhydrid eller natriumamid i nærværelse af et fortyndingsmiddel.

Det ved fremgangsmådevariant (β) nødvendige trimethylsulfonium-methylsulfat med formlen (VI) er ligeledes kendt, jfr. Heterocycles 8, 397 (1977). Det anvendes ligeledes ved den ovenfor anførte omsætning i frisk fremstillet tilstand,

idet det fremstilles ved omsætning af dimethylsulfid med dimethylsulfat in situ.

Ved variant (α) af fremgangsmåden til fremstilling af oxiranerne med formlen (II) kan der som fortyndingsmiddel fortrinsvis anvendes dimethylsulfoxid.

Reaktionstemperaturerne kan ved den ovenfor anførte fremgangsmådevariant (α) varieres inden for et større område. Almindeligvis arbejder man ved temperaturer mellem 20°C og 80°C.

Gennemførelsen af fremgangsmåden til fremstilling af oxiranerne med formlen (II) ifølge variant (α) og oparbejdningen af den ved denne syntese fremkommende reaktionsblanding sker ifølge gængse metoder, jfr. J. Amer. Chem. Soc. 87, 1363-1364 (1965).

Ved variant (β) til fremstilling af oxiranerne med formlen (II) anvendes fortrinsvis acetonitril som indifferent organisk opløsningsmiddel.

Som baser kan man ved fremgangsmådevariant (β) anvende stærke uorganiske eller organiske baser. Der anvendes fortrinsvis natriummethylat.

Reaktionstemperaturerne kan ved den ovenfor anførte fremgangsmådevariant (β) varieres inden for et bestemt område. Almindeligvis arbejdes der ved temperaturer mellem 0°C og 60°C, fortrinsvis ved stuetemperatur.

Gennemførelsen af fremgangsmåden til fremstilling af oxiranerne med formlen (II) ifølge variant (β) og oparbejdningen af det ved denne syntese fremkommende reaktionsprodukt sker ifølge gængse metoder, jfr. Heterocycles 8, 397 (1977).

Oxiranerne med formlen (II) kan ved den her omhandlede fremgangsmåde omsættes direkte videre eventuelt uden isolering.

På tale som fortyndingsmidler kommer til den her omhandlede omsætning alle indifferente organiske opløsningsmidler. Hertil hører fortrinsvis alkoholer, såsom ethanol og methoxyethanol, ketoner, såsom 2-butanon, nitriler, såsom acetonitril, estere, såsom ethylacetat, ethere, såsom dioxan, aromatiske carbonhydrider, såsom benzen og toluen, eller amider, såsom dimethylformamid.

I betragtning som baser kommer til den her omhandlede omsætning alle på gængs måde anvendelige uorganiske og organiske baser. Hertil hører fortrinsvis alkalimetalcarbonater, såsom natrium- og kaliumcarbonat, alkalimetalhydroxider, såsom natriumhydroxid, alkalimetalalkoholater, såsom natrium- og kalium--methylat, og -ethylat, alkalimetalhydrider, såsom natriumhydrid, samt lavere tertiære alkylaminer, cycloalkylaminer og aralkylaminer, såsom især triethylamin.

Reaktionstemperaturerne kan ved gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde varieres inden for et større område. Almindeligvis arbejdes der ved temperaturer mellem 0 og 200°C, fortrinsvis mellem 60 og 150°C.

Den her omhandlede omsætning kan eventuelt gennemføres under forhøjet tryk. Almindeligvis arbejdes der ved mellem 1 og 50 bar, fortrinsvis mellem 1 og 25 bar.

Ved gennemførelsen af den her omhandlede fremgangsmåde anvender man til 1 mol oxiran med formlen (II) fortrinsvis 1-2 mol imidazol og eventuelt 1-2 mol base. Isoleringen af slutprodukterne sker på almindelig gængs måde.

De ifølge den her omhandlede fremgangsmåde fremstillelige forbindelser med formlen (I) kan omdannes til syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser.

Til fremstilling af fysiologisk tålelige syreadditionssalte af forbindelserne med formlen (I) kommer fortrinsvis følgende syrer på tale: hydrogenhalogenidsyrer, såsom hydrogenchloridsyre og hydrogenbromidsyre, især hydrogenchloridsyre, desuden phosphorsyre, salpetersyre, svovlsyre, mono- og bifunktionelle carboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer, såsom eddikesyre, maleinsyre, ravsyre, fumarsyre, vinsyre, citronsyre, salicylsyre, sorbinsyre, mælkesyre, samt sulfonsyrer, såsom p-toluen--sulfonsyre og 1,5-naphthalendisulfonsyre.

Syreadditionssaltene af forbindelser med formlen (I) kan fås på enkel måde ifølge gængse saltdannelsesmetoder, f.eks. ved opløsning af en forbindelse med formlen (I) i et egnet indifferent opløsningsmiddel og tilsætning af syren, f.eks. hydrogenchloridsyre, og isoleres på kendt måde, f.eks. ved filtrering, og

eventuelt renses ved vaskning med et indifferent organisk opløsningsmiddel.

Til fremstilling af metalsaltkomplekser af forbindelserne med formlen (I) kommer fortrinsvis salte af metaller fra II.-IV. hovedgruppe og I. og II. samt IV. til VIII. sidegruppe i det periodiske system på tale, hvor kobber, zink, mangan, magnesium, tin jern og nikkel eksempelvis kan nævnes.

Som anioner af saltene kommer sådanne i betragtning, som fortrinsvis kan afledes af følgende syrer: hydrogenhalogenidsyrer, såsom hydrogenchloridsyre og hydrogenbromidsyre, desuden phosphorsyre, salpetersyre og svovlsyre.

Metalsaltkomplekserne af forbindelser med formlen (I) kan fremstilles på enkel måde ifølge gængse fremgangsmåder, f.eks. ved opløsning af metalsaltet i alkohol, f.eks. ethanol, og tilsætning heraf til forbindelsen med formlen (I). Man kan rense metalsaltkomplekser på kendt måde, f.eks. filtrering, isolering og eventuelt ved omkrystallisation.

De ifølge opfindelsen anvendelige virksomme stoffer griber ind i planternes metabolisme og kan derfor anvendes som vækstregulatorer.

For plantevækstregulatorers virkningsmåde gælder ifølge den hidtidige erfaring, at et virksomt stof også kan udøve flere forskelligartede virkninger på planter. Stoffernes virkninger afhænger først og fremmest af anvendelsestidspunktet, baseret på plantens udviklingsstadium, samt af de på planterne eller deres omgivelser udspredte mængder af virksomt stof og af anvendelsesmåden. I hvert tilfælde skal vækstregulatorer indvirke på kulturplanterne på bestemt, ønsket måde.

Plantevækstregulerende stoffer kan f.eks. anvendes til hæmning af planternes vegetative vækst. En sådan vækshæmning er bl.a. af økonomisk interesse ved græsarter, da man herved kan nedsætte hyppigheden af græsslåningen i prydhaver, park- og sportsanlæg, i vejrabatter, på flyvepladser eller i frugtplantager. Af betydning er også hæmningen af væksten af plante- og træagtig vegetation i vejrabatter og i nærheden af rørledninger eller højspændingsledninger eller ganske almindeligt i områder, hvor en stærk tilvækst af planterne er uønsket.

Vigtig er også anvendelsen af vækstregulatorer til hæmning af længdevæksten af korn. Herved formindsker eller afværger man fuldstændig faren for, at planterne knækker rundt "lejesæd" inden høsten. Desuden kan vækstregulatorer fremkalde en halmforstærkning ved korn, hvilken ligeledes modvirker lejesæd. Anvendelsen af vækstregulatorer til halmafkortning og halmforstærkning tillader, at der udspredes større gødningsmængder for at øge udbyttet, uden at der er nogen fare for, at kornet danner lejesæd.

En hæmning af den vegetative vækst muliggør ved mange kulturplanter en tættere tilplantning, således at der kan opnås merudbytter, baseret på grundarealet. En fordel ved de således opnåede mindre planter er også, at beplantningen lettere kan bearbejdes og høstes.

En hæmning af den vegetative vækst af planterne kan også føre til udbyttestigninger ved, at næringsstofferne og assimilationsprodukterne i stærkere grad kommer blomster- og frugtdannelsen til gode end de vegetative plantedele.

Med vækstregulatorer kan man også hyppigt opnå at fremme me den vegetative vækst. Dette er til stor nytte, når de vegetative plantedele skal høstes. Fremme af den vegetative vækst kan imidlertid også samtidigt føre til fremme af den generative vækst, ved at der dannes mere af assimilationsprodukterne, således at der kommer flere eller større frugter.

Udbyttestigninger kan i mange tilfælde opnås ved et indgreb i planternes stofskifte, uden at der er mærkbare ændringer i den vegetative vækst. Desuden kan man med vækstregulatorer opnå en ændret sammensætning af planterne, som igen kan føre til en kvalitetsforbedring af høstprodukterne. Således er det eksempelvis muligt at forhøje sukkerindholdet i sukkerroer, sukkerrør, ananas samt i citrusfrugter eller at øge proteinindholdet i soja eller korn. Eksempelvis er det også muligt at hæmme nedbrydningen af ønskelige indholdsstoffer, såsom sukker i sukkerroer eller sukkerrør, med vækstregulatorer før eller efter høsten. Desuden kan man påvirke produktionen eller strømmen af sekundære planteindholdsstoffer i positiv retning. Som eksempel kan nævnes stimuleringen af latexstrømmen hos gummitræer.

Under indflydelse af vækstregulatorer kan det komme til udvikling af parthenokarpe frugter. Desuden kan man påvirke blomsternes køn. Man kan også frembringe sterilitet hos pollen, hvilket har en stor betydning ved dyrkning og fremstilling af hybridsåsæd.

Ved anvendelse af vækstregulatorer kan man styre forgreningen af planterne. På den ene side kan man fremme udviklingen af sideskud ved brydning af apikaldominansen, hvilket kan være meget ønskeligt, især ved blomsterplantedyrkning, ligeledes i forbindelse med en vækstthæmning. På den anden side er det imidlertid også muligt at hæmme væksten af sideskuddene. Der er f.eks. stor interesse for denne virkning inden for tobaksdyrkningen eller ved tilplantningen af tomater.

Under indflydelse af vækstregulatorer kan bladbestanden på planterne styres således, at en afbladning af planterne opnås til et ønsket tidspunkt. En sådan afbladning spiller en stor rolle ved den mekaniske indhøstning af bomulden, men er imidlertid også af interesse i andre kulturer, såsom i vindyrkningen, til lettelse af høsten. En afbladning af planterne kan også gennemføres for at nedsætte planternes transpiration inden omplantningen.

Ligeledes kan man med vækstregulatorer styre frugtfaldet. På den ene side kan man forhindre et for tidligt frugtfald. På den anden side kan frugtfaldet eller endog afkastningen af blomsterne imidlertid også fremmes til en ønsket grad ("udtynding") for at bryde alternansen. Ved alternans forstår man den ejendommelighed hos nogle frugtarter, endogent betinget, at de yder meget forskellige udbytter fra år til år. Endelig er det muligt med vækstregulatorer at reducere de til frugtløsningen nødvendige kræfter på tidspunktet for høsten for at muliggøre en mekanisk indhøstning eller at lette en manuel indhøstning.

Med vækstregulatorer kan man desuden opnå en fremskyndelse eller også forhaling af høstproduktets modning før eller efter høsten. Dette er særligt fordelagtigt, fordi en optimal tilpasning til markedsbehovene herved lader sig tilvejebringe. Desuden kan vækstregulatorer i mange tilfælde forbedre frugt-

farvningen. Derudover kan man med vækstregulatorer desuden opnå en tidsmæssig koncentrering af modningen. Dermed er der skabt forudsætninger for, at man, f.eks. ved tobak, tomater eller kaffe, kan foretage en fuldstændig, mekanisk eller manuel indhøstning i én arbejdsgang.

Ved anvendelse af vækstregulatorer kan man desuden påvirke planternes frø- eller knophvile, således at planterne, såsom ananas eller blomsterplanter i gartnerier, spirer, vokser frem eller blomstrer på et tidspunkt, hvor de normalt ikke er rede hertil. En forhaling af udvoksningen af knopper eller spiringen af frø ved hjælp af vækstregulatorer kan være ønskelig i frostudsatte områder for at undgå beskadigelser ved sen frost.

Endelig kan der med vækstregulatorer induceres en resistens hos planterne mod frost, tørke eller højt saltindhold fra jorden. Herved bliver dyrkningen af planter mulig på områder, som normalt er uegnede hertil.

De virksomme stoffer ifølge opfindelsen udviser også en stærk mikrobiocid virkning, og kan i praksis anvendes til bekæmpelse af uønskede mikroorganismer. De virksomme stoffer er egnet til brug som plantebeskyttelsesmidler.

Fungicide midler inden for plantebeskyttelsen anvendes til bekæmpelse af Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes og Deuteromycetes.

Da de virksomme stoffer tåles godt af planter i de til bekæmpelse af plantesygdomme nødvendige koncentrationer, kan man foretage en behandling af de overjordiske plantedele, af plante- og såsædsmateriale og af jorden.

Som plantebeskyttelsesmidler kan man benytte de ifølge opfindelsen anvendelige virksomme stoffer med særligt godt resultat til bekæmpelse af sådanne svampe, som fremkalder ægte meldugsygdomme, således til bekæmpelse af Erysiphe-arter, f.eks. mod den, der fremkalder byg- eller kornmeldug (Erysiphe graminis).

Det skal især fremhæves, at de virksomme stoffer ifølge opfindelsen ikke kun udviser en protektiv virkning, men også

er systemisk virksomme. Således lykkes det at beskytte planter mod svampeangreb, når man tilfører det virksomme stof via jorden og roden eller via såsæden til plantens overjordiske dele.

De virksomme stoffer kan omdannes til de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, skum, pastaer, granulater, aerosoler, finindkapslinger i polymere stoffer og i omhylningsmasser til såsæd, samt ULV-præparater.

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de virksomme stoffer med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler, under tryk stående, fortættede gasser og/eller faste bærerstoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler. Såfremt der benyttes vand som strækkemiddel, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. På tale som flydende opløsningsmidler kommer først og fremmest aromater, såsom xylen, toluen, eller alkylnaphthalener, chlorerede aromater eller chlorerede, aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan, eller paraffiner, såsom jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt disses ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med fortættede, gasformige strækkemidler eller bærerstoffer menes sådanne væsker, som er gasformige ved normal temperatur og under normaltryk, f.eks. aerosol-drivgasser, såsom halogencarbonhydrider, samt butan, propan, nitrogen og carbondioxid. På tale som faste bærerstoffer kommer f.eks. naturlige stenmelarter, såsom kaoliner, lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjordarter, og syntetiske stenmelarter, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På tale som faste bærerstoffer for granulater kommer f.eks. brudte og fraktionerede, naturlige stenarter, såsom calcit, marmor, pimpsten, sepiolith, dolomit, samt syntetiske granulater fra

uorganiske og organiske melarter, samt granulater fra organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majskolber og tobaksstængler. På tale som emulgerings- og/eller skumdannende midler kommer f.eks. ikke-ionogene og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyreestere, polyoxyethylen-fedtalkoholethere, f.eks. alkylarylpolyglycol-ethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater, samt proteinhydrolysater. På tale som dispergeringsmidler kommer f.eks. lignin-sulfitaffaldslud-væsker og methylcellulose.

I præparaterne kan der anvendes klæbemidler, såsom carboxymethylcellulose, naturlige og syntetiske, pulveragtige, kornede eller latexformede polymere, såsom gummi arabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat.

Der kan anvendes farvestoffer, såsom uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid, ferrocyanblåt, og organiske farvestoffer, såsom alizarin-, azo-metalphthalocyaninfarvestoffer, og spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobalt, molybdæn og zink.

Præparaterne indeholder almindeligvis mellem 0,1 og 95 vægt% virksomt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

De virksomme stoffer ifølge opfindelsen kan foreligge i præparaterne i blanding med andre kendte virksomme stoffer, såsom fungicider, insecticider, acaricider og herbicider, samt i blandinger med gødningsstoffer og andre vækstregulatorer.

De virksomme stoffer kan anvendes som sådanne, i form af deres præparater eller de deraf tilberedte anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, emulgerbare koncentrater, emulsioner, skum, suspensioner, sprøjtepulvere, pastaer, opløselige pulvere, pudringsmidler og granulater. Anvendelsen sker på gængs måde, f.eks. ved overhældning, sprøjtning, stænkning, udstrøning, pudring, opskumning eller bestrygning. Det er desuden muligt at udsprede de virksomme stoffer ifølge "Ultra-Low--Volume"-fremgangsmåden, eller at injicere præparatet med de virksomme stoffer eller det virksomme stof selv i jorden. Planternes såsæd kan også behandles.

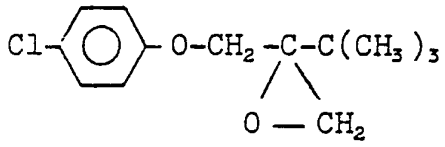
Ved anvendelse af de her omhandlede forbindelser som plantevækstregulatorer kan anvendelsesmængderne varieres inden for et større område. Almindeligvis anvendes der pr. ha jordareal 0,01-50 kg, fortrinsvis 0,05-10 kg virksomt stof.

Ved anvendelse af de her omhandlede stoffer som plantevækstregulatorer gælder, at anvendelsen sker inden for et foretrukket tidsrum, hvis nøjagtige afgrænsning retter sig efter de klimatiske og vegetative forhold.

Også ved anvendelse af de her omhandlede stoffer som fungicider kan anvendelsesmængden varieres inden for et større område afhængig af arten af anvendelsesmåden. Således ligger koncentrationen af virksomt stof ved behandling af plantedele i anvendelsesformerne almindeligvis mellem 1 og 0,0001 vægt%, fortrinsvis mellem 0,5 og 0,001%. Ved såsædsbehandling behøves der almindeligvis mængder af virksomt stof på 0,001-50 g pr. kg såsæd, fortrinsvis 0,01-10 g. Ved behandling af jorden er det nødvendigt med koncentrationer af virksomt stof på 0,00001-0,1 vægt%, fortrinsvis 0,0001-0,02% på virkestedet.

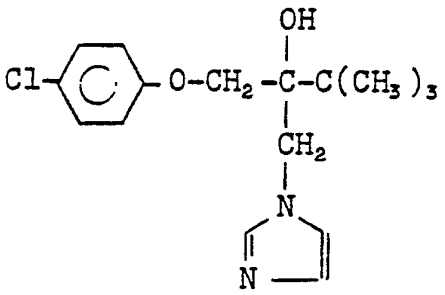
Fremstillingseksempler

Fremstilling af udgangsforbindelse

(II-1) 

Til en opløsning af 189 ml (2,0 mol) dimethylsulfat i 1200 ml absolut acetonitril sættes ved stuetemperatur en opløsning af 162 ml (2,2 mol) dimethylsulfid i 400 ml absolut acetonitril. Man lader reaktionsblandingen omrøre natten over ved stuetemperatur. Derefter tilsættes der 118,8 g (2,2 mol) natriummethylat. Derpå lader man omrøre i 30 minutter, hvorpå man i løbet af 30 minutter dråbevis tilsætter en opløsning af 272 g (1,2 mol) 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-butan-2-on i 600 ml absolut acetonitril. Man lader reaktionsblandingen efterrøre natten over. Derefter koncentreres der, remanensen fordeles mellem vand og ethylacetat, den organiske fase skilles fra, vaskes to gange med vand og én gang med mættet natriumchloridopløsning, tørres over natriumsulfat og koncentreres, hvorpå remanensen destilleres under formindsket tryk. Der dannes 242,4 g (84% af det teoretiske) 2-(4-chlorphenoxy-methyl)-2-tert.butyl-oxiran med et kogepunkt på 115-122°C/-0,003 mm Hg-søjle og med et smeltepunkt på 50-52°C.

Eksempel 1

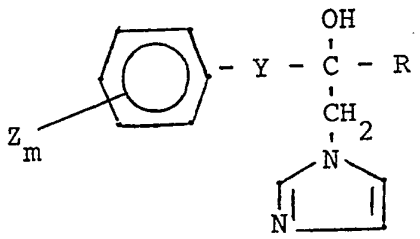
(I-1) 

Til 2,71 g (0,1178 mol) natrium i 250 ml absolut ethanol sættes 8,02 g (0,1178 mol) imidazol. I løbet af 30 minutter lader man ved stuetemperatur tildryppe en opløsning af 14,17 g (0,0589 mol) 2-(4-chlorphenoxy-methyl)-2-tert.butyl-

-oxiran i 100 ml ethanol. Derefter opvarmes reaktionsblandingen i 8 timer under tilbagesvaling og koncentreres, hvorpå remanensen optages i ether. Man ekstraherer tre gange med 1 N saltsyre, neutraliserer de forenede saltsyrefaser med natriumhydrogencarbonat og ekstraherer derefter med ethylacetat. Efter koncentrering og omkrystallisation fra cyclohexan dannes der 11,6 g (64% af det teoretiske) 2-(4-chlorphenoxy-methyl)-3,3-dimethyl-1-(imidazol-1-yl)-butan-2-ol med et smeltepunkt på 154-155°C.

På analog måde fås følgende forbindelser med den almene formel (I):

Tabel II

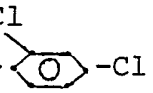
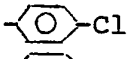
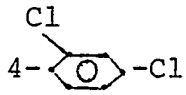


(I)

Eks. nr.	Z_m	Y	R	Smp. (°C)
2	2,4-Cl_2	-O-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	152-54
3	4-CH_3	-O-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	129-31
4	2-CH_3	-O-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	123-24
5	4-Cl,2-CH_3	-O-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	157-59
6	4-Cl	-CH_2-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	157,5-59,5
7	4-F	-CH_2-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	124-25
8	2-CH_3	-CH_2-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	94-99
9	4-Cl	-O-CH_2-		216-17 (x 1/2 NDS)*
10	2,4-Cl_2	-CH_2-CH_2-	-$C(CH_3)_3$	118-19
11	4-	-O-CH_2-	"	169-70,5
12	2-Cl	-O-CH_2-	"	122-24

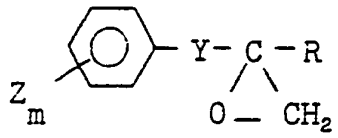
* NDS = 1,5-naphthalendisulfonsyre

Tabel II (fortsat)

13	4-Cl	$-O-CH_2-$		134-35,5
14	4-F	$-O-CH_2-$	$-C(CH_3)_3$	141-42
15	3-Cl	$-O-CH_2-$	"	124
16	2-Cl, 4-F	$-O-CH_2-$	"	137
17	4-CH_3	$-CH_2-CH_2-$	"	101-03
18		$-O-CH_2-$	"	174-76
19		$-O-CH_2-$		182
29		$-O-CH_2-$		118

Svarende til fremstillingen af udgangsforbindelsen II-1 fås følgende mellemprodukter emd den almene formel (II):

Tabel III



(II)

Eks. nr.	Z_m	Y	R	Kgp. (°C)/ mm Hg-søjle
II- 2	2,4-Cl_2	$-O-CH_2-$	$-C(CH_3)_3$	125-27/0,3
II- 3	4-CH_3	$-O-CH_2-$	"	85/0,07
II- 4	2-CH_3	$-O-CH_2-$	"	89/0,07
II- 5	4-Cl,2-CH_3	$-O-CH_2-$	"	114-17/0,33
II- 6	4-Cl	$-CH_2-CH_2-$	"	99-103/0,005
II- 7	2,4-Cl_2	$-CH_2-CH_2-$	"	79/0,004
II- 8	4-F	$-CH_2-CH_2-$	"	79-89/0,003
II- 9	4-CH_3	$-CH_2-CH_2-$	"	74-78/0,003
II-10	2-CH_3	$-CH_2-CH_2-$	"	95/0,005

De her omhandlede virksomme stoffers gode virkning fremgår af de følgende sammenligningseksempler.

Eksempel A

Stimulering af CO_2-assimilation hos sojabønner

Opløsningsmiddel: 30 vægtdele dimethylformamid.

Emulgator: 1 vægtdel polyoxyethylensorbitanmonolaurat.

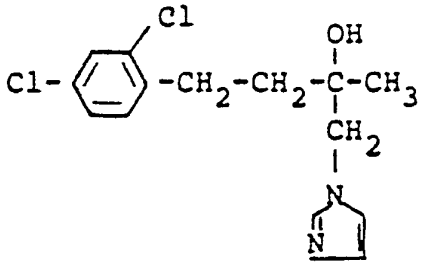
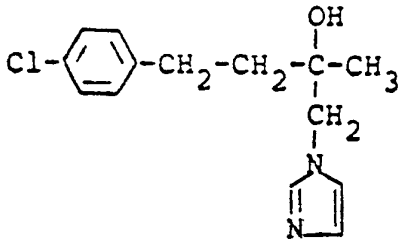
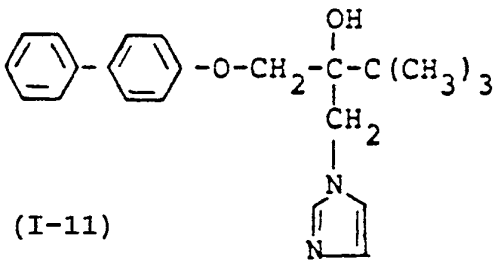
Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og blandingen fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Sojabønneplanter dyrkes i drivhus, indtil det første følgeblad er fuldstændig udfoldet. På dette stadium sprøjtes planterne med præparaterne af virksomt stof indtil dråbevådhed. Ved forsøget måles CO_2-assimilationen af planterne ved gængse metoder og udtrykkes i procent af CO_2-assimilationen hos kontrolplanter, som ikke er blevet behandlet med virksomme stoffer. 100% betyder en CO_2-assimilation svarende til assimilationen hos kontrolplanter.

De virksomme stoffer, koncentrationerne af virksomt stof og resultaterne fremgår af den følgende tabel A.

Tabel A

Stimulering af CO_2-assimilation hos sojabønner

Virksomt stof	Koncentration i %	CO_2-Assimilation i %
- (kontrol)	-	100
 (kendt fra US-A-4.123.542)	0,05	97
 (kendt fra US-A-4.123.542)	0,05	77
Ifølge opfindelsen:  (I-11)	0,05	109

Eksempel B

Erysiphe-forsøg (byg)/protektiv

Opløsningsmiddel: 100 vægtdele dimethylformamid.

Emulgator: 0,25 vægtdele alkylarylpolyglycolether.

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Til undersøgelse af den protektive virkning sprøjtes unge planter med præparatet af virksomt stof indtil dugfugtighed. Efter tørring af sprøjtebelægningen pudres planterne med sporer af Erysiphe graminis f. sp. hordei.

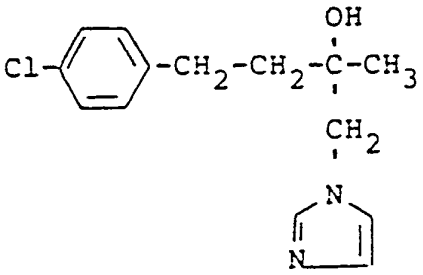
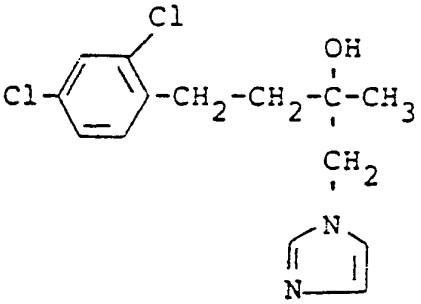
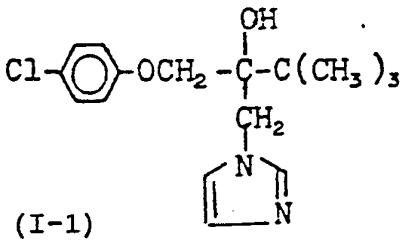
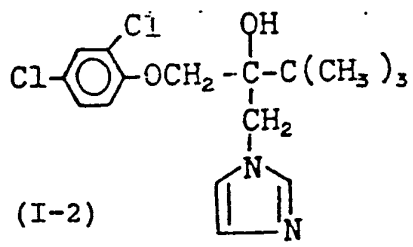
Planterne anbringes i et drivhus ved en temperatur på ca. 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 80% for at fremme udviklingen af meldugblegner.

Planterne vurderes 7 dage efter inokulationen.

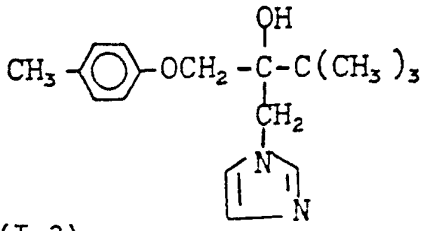
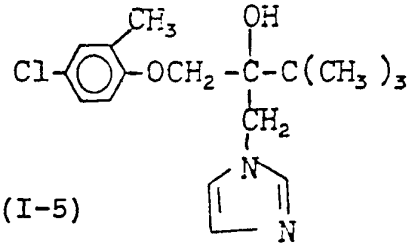
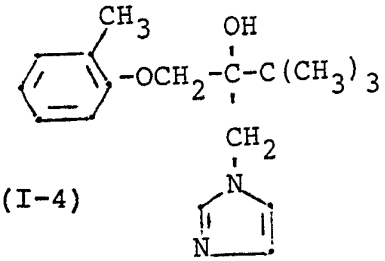
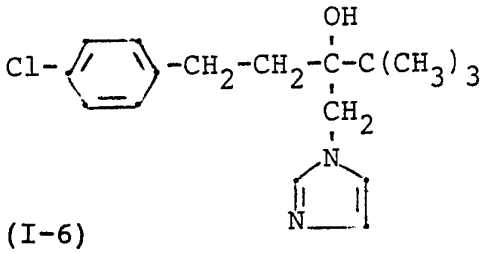
De virksomme stoffer, koncentrationerne af virksomt stof og resultaterne fremgår af den følgende tabel B.

Tabel B

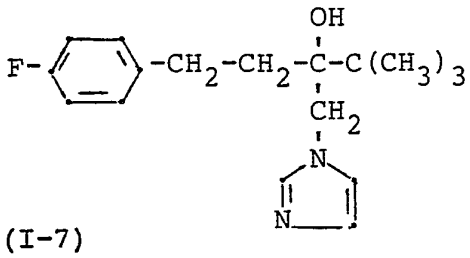
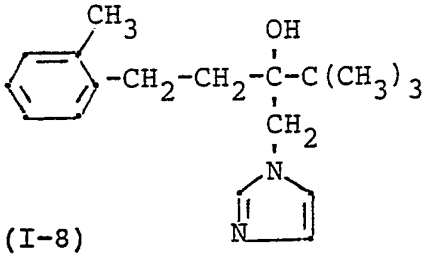
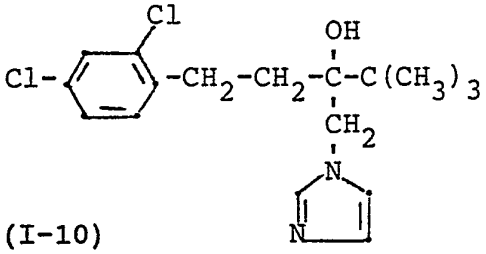
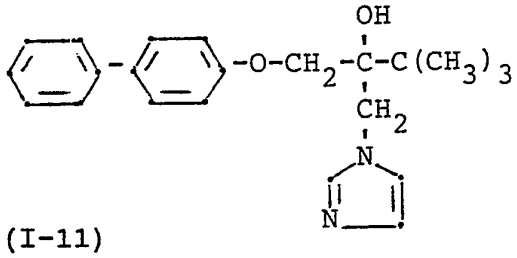
Erysiphe-forsøg (byg)/protektiv

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæske i vægt-%	Angrebsgrad i % af ubehandlet kontrol
Kendt: 	0,025	100
(kendt fra US-A-4.123.542)		
	0,025	100
(kendt fra US-A-4.123.542)		
Ifølge opfindelsen:		
 (I-1)	0,025	0,0
 (I-2)	0,025	0,0

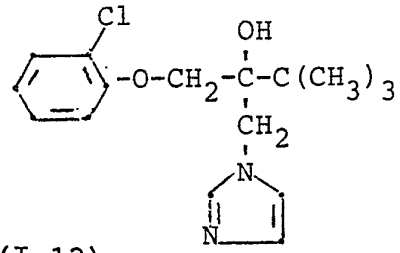
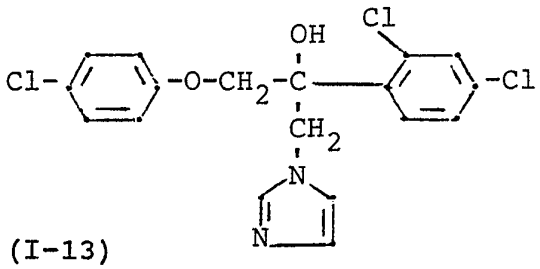
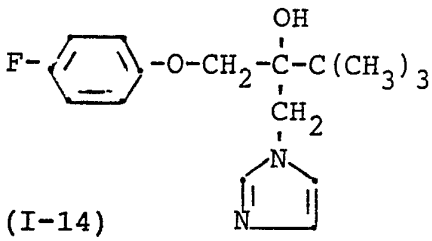
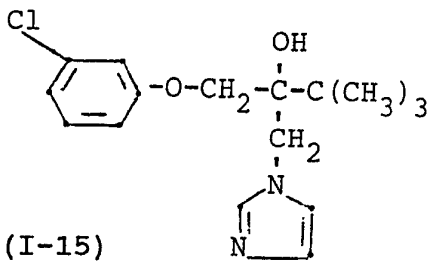
Tabel B (fortsat)

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæske i vægt-%	Angrebsgrad i % af ubehandlet kontrol
 (I-3)	0,025	0,0
 (I-5)	0,025	0,0
 (I-4)	0,025	0,0
 (I-6)	0,025	0,0

Tabel B (fortsat)

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæske i vægt-%	Angrebsgrad i % af ubehandlet kontrol
 (I-7)	0,025	0,0
 (I-8)	0,025	0,0
 (I-10)	0,025	0,0
 (I-11)	0,025	3,8

Tabel B (fortsat)

Virksomt stof	Koncentration af virksomt stof i sprøjtevæske i vægt-%	Angrebsgrad i % af ubehandlet kontrol
 (I-12)	0,025	0,0
 (I-13)	0,025	12,5
 (I-14)	0,025	0,0
 (I-15)	0,025	0,0

Eksempel C

Sphaerotheca-forsøg (agurk)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone.

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycolether.

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Til undersøgelse af den protektive virkning sprøjtes unge planter med præparatet af virksomt stof indtil dråbevådhed. Efter tørring af sprøjtebelægningen pudres planterne med konidier af svampen Sphaerotheca fuliginea.

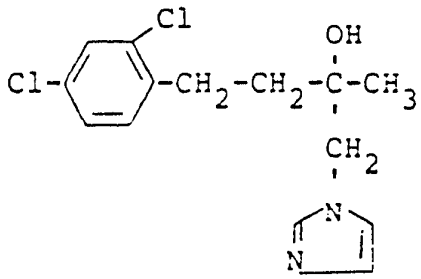
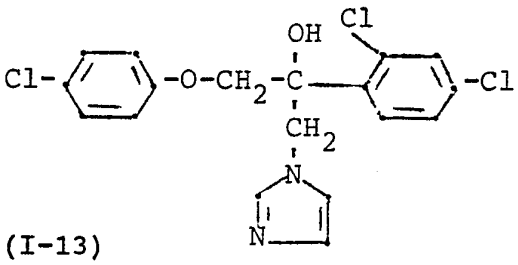
Planterne anbringes derefter i et drivhus ved 23-24°C og en relativ luftfugtighed på ca. 75%.

Vurderingen foretages 10 dage efter inokulationen.

De virksomme stoffer, koncentrationerne af virksomt stof og resultaterne fremgår af den følgende tabel C.

Tabel C

Sphaerotheca-forsøg (agurk)/protektiv

Virksomt stof	Angreb i % ved en koncentration af virksomt stof på 1 ppm
Kendt:  (kendt fra US-A-4.123.542)	100
Ifølge opfindelsen:  (I-13)	37

Eksempel D

Venturia-forsøg (æble)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone.

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycolether.

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Til undersøgelse af den protektive virkning sprøjtes unge planter med præparatet af et virksomt stof indtil dråbevådhed. Efter tørring af sprøjtebelægningen inokuleres planterne med en vandig konidiesuspension af organismen, der fremkalder æbleskurv (Venturia inaequalis), og hensættes derefter i et inkuberingskammer ved 20°C og 100% relativ luftfugtighed i 1 døgn.

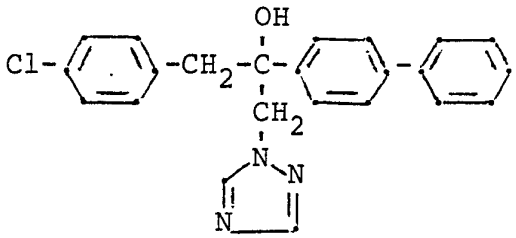
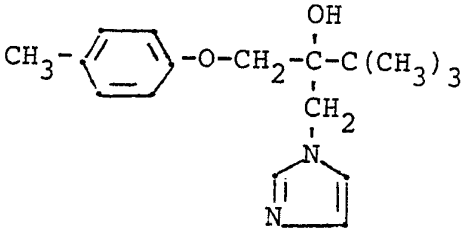
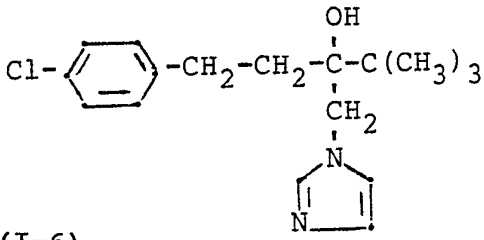
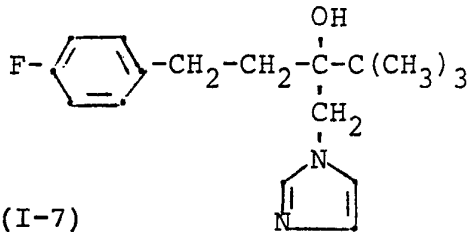
Planterne anbringes derefter i et drivhus ved 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 70%.

Vurderingen foretages 12 dage efter inokulationen.

De virksomme stoffer, koncentrationerne af virksomt stof og resultaterne fremgår af den følgende tabel D.

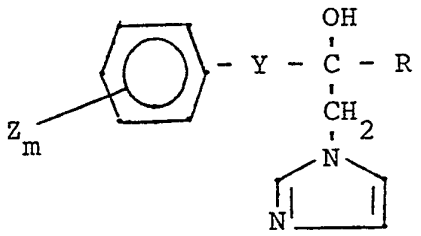
Tabel D

Venturia-forsøg (æble)/protektiv

Virksomt stof	Angreb i % ved en koncentration af virksomt stof på 100 ppm
Kendt fra US-A-4.381.306:	
	47
Ifølge opfindelsen:	
 (I-3)	25
 (I-6)	25
 (I-7)	10

Patentkrav.

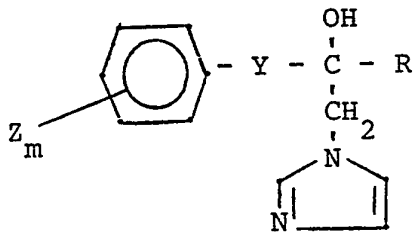
1. 1-Hydroxyethyl-imidazol-derivater, kendetegnet ved, at de har den almene formel



(I)

hvori
R betyder tert.butyl, cyclopentyl, der eventuelt er substitueret med methyl, eller phenyl, der eventuelt er substitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor, methyl eller trifluormethyl,
Z betyder fluor, chlor, brom, methyl, tert.butyl, cyclohexyl, methoxy, methylthio, trifluormethyl, trifluormethoxy, trifluormethylthio eller betyder phenyl, phenoxy, benzyl eller benzyloxy, der eventuelt er substitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor og/eller methyl,
m betyder tallene 0, 1 eller 2, og
Y betyder grupperne $-CH_2-CH_2-$ eller $-O-CH_2-$, idet, når der er tale om gruppen $-O-CH_2-$, oxygenatomet er bundet til phenylgruppen,
eller er syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser deraf.

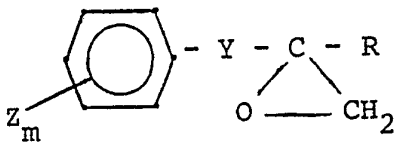
2. Fremgangsmåde til fremstilling af 1-hydroxyethyl--imidazol-derivater med formlen



(I)

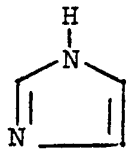
hvori
R betyder tert.butyl, cyclopentyl, der eventuelt er substitueret med methyl, eller phenyl, der eventuelt er sub-

stitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor, methyl eller trifluormethyl,
Z betyder fluor, chlor, brom, methyl, tert.butyl, cyclohexyl, methoxy, methylthio, trifluormethyl, trifluormethoxy, trifluormethylthio eller betyder phenyl, phenoxy, benzyl eller benzyloxy, der eventuelt er substitueret 1 eller 2 gange ens eller forskelligt med fluor, chlor og/eller methyl,
m betyder tallene 0, 1 eller 2, og
Y betyder grupperne $-CH_2-CH_2-$ eller $-O-CH_2-$, idet, når der er tale om gruppen $-O-CH_2-$, oxygenatomet er bundet til phenylgruppen,
eller syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser deraf,
k e n d e t e g n e t ved, at oxiraner med formlen



(II)

hvor R, Y, Z og m har den ovenfor anførte betydning, omsættes med imidazol med formlen



(III)

i nærværelse af et fortyndingsmiddel og eventuelt i nærværelse af en base, og eventuelt derefter en syre eller et metalsalt adderes til de fremkomne forbindelser med formlen (I).

3. Plantevækstregulerende og fungicidt middel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder mindst ét 1-hydroxyethyl-imidazol-derivat med den i krav 1 angivne formel (I) eller et syreadditionssalt eller metalsaltkompleks heraf.

4. Fremgangsmåde til regulering af plantevæksten samt til bekæmpelse af svampe, k e n d e t e g n e t ved, at man udspreder 1-hydroxyethyl-imidazol-derivater med den

i krav 1 angivne formel (I) eller syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser heraf på planterne og/eller deres omgivelser eller på svampene og/eller deres omgivelser.

5. Anvendelse af 1-hydroxyethyl-imidazol-derivater med den i krav 1 angivne formel (I) eller syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser heraf til regulering af plantevæksten eller til bekæmpelse af svampe.

6. Fremgangsmåde til fremstilling af plantevækstregulerende og fungicide midler, k e n d e t e g n e t ved, at man blander 1-hydroxyethyl-imidazol-derivater med den i krav 1 angivne formel (I) eller syreadditionssalte eller metalsaltkomplekser heraf med strækkemidler og/eller overfladeaktive stoffer.