



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142411

DANMARK



(51) Int. Cl.³ C 07 D 233/60
A 01 N 43/50

(21) Ansøgning nr. 3497/74 (22) Indleveret den 28. jun. 1974

(24) Løbedag 28. jun. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggeskriftet offentliggjort den 27. okt. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
30. jun. 1973, 2333354, DE

(71) BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, 509 Leverkusen, DE.

(72) Opfinder: Wolfgang Kraemer, Eckbusch 39-57, Wuppertal-1, DE: Karl Heinz Buechel, Bergerheide 62, Wuppertal-1, DE: Paul-Ernst Frohberger, Berta-Von-Suttnerstr. 24, Leverkusen, DE: Hans Scheinpflug, Am Thelenhof 15, Leverkusen, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

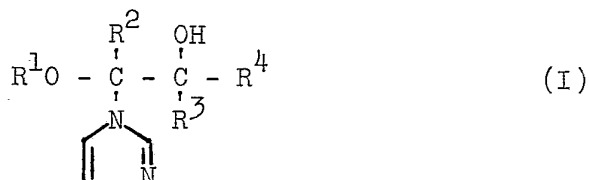
(54) Fungicidt virksomme imidazolderivater og salte deraf til anvendelse ved plantebeskyttelse og andre tekniske formål.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte fungicidt virksomme imidazolderivater og salte deraf med fysiologisk acceptable syrer.

Det er allerede kendt, at tritylimidazoler, såsom triphenylimidazol besidder en god fungicid virkning, jf. USA-patentskrift nr. 3.321.366. Især ved lavere anvendelsesmængder og -koncentrationer er virkningen af disse forbindelser imidlertid ikke altid helt tilfredsstillende.

Også fra DK-patentansøgning nr. 687/74 og fra DK-patentskrift nr. 133.847 kendes imidazolderivater med fungicid virkning. Disse forbindelsers virkning lader imidlertid en del tilbage at ønske, f.eks. i forbindelse med protektiv bekæmpelse af kornmeldug.

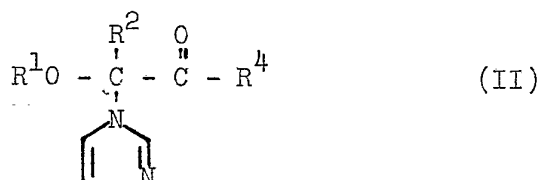
Det har nu vist sig, at de hidtil ukendte imidazolderivater og deres salte med fysiologisk acceptable syrer, hvilke imidazolderivater er ejendommelige ved, at de har den almene formel



i hvilken R^1 betyder phenyl, der eventuelt er substitueret med halogen, med alkyl med 1-4 carbonatomer og/eller med yderligere phenyl, R^2 betyder hydrogen eller phenyl, R^3 og R^4 betyder hydrogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller phenyl, idet grupperne R^3 og R^4 ikke begge kan betyde hydrogen, udviser stærke fungicide egenskaber.

Forbindelserne med formel (I) har to asymmetriske carbonatomer, og de kan derfor foreligge i såvel erythro- som threo-form, i begge tilfælde foreligger de fortrinsvis som racemater.

Man kan fremstille forbindelserne med formel (I), når man reducerer imidazol-derivater med formlen



i hvilken

R^1 , R^2 og R^4 har den ovenfor angivne betydning, enten

- a) med hydrogen i nærværelse af en katalysator og eventuelt i nærværelse af et polært opløsningsmiddel, eller
- b) med aluminium-isopropylat i nærværelse af et opløsningsmiddel, eller
- c) med komplekse hydrider eventuelt i nærværelse af et polært opløsningsmiddel, eller
- d) med formamidinsulfinsyre og alkalimetahydroxid eventuelt i nærværelse af et polært opløsningsmiddel, eller når man
- e) i nærværelse af et indifferent opløsningsmiddel omsætter imidazol-derivater med formel (II) med metalorganiske forbindelser med formel



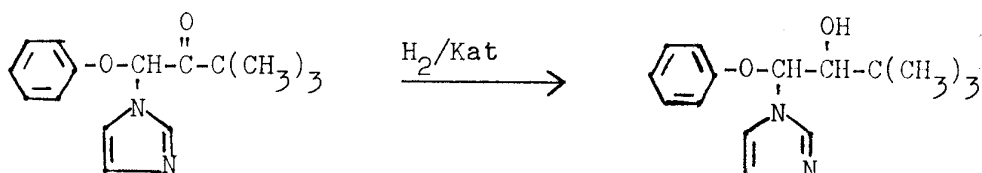
i hvilken

R^3 har den ovenfor angivne betydning, og

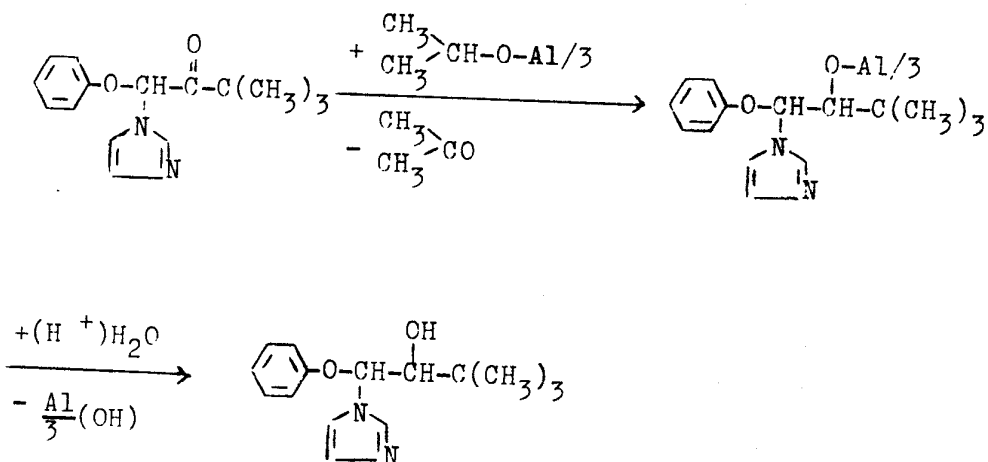
Me betyder et alkalimetall eller gruppen $X-Mg$, hvor X betyder chlor, brom eller iod.

Overraskende udviser de her omhandlede aktive forbindelser en kendeligt større fungicid virkning end den kendte triphenylimidazol, der er den i kemisk henseende nærmest stående aktive forbindelse. De her omhandlede aktive forbindelser repræsenterer således en berigelse af teknikken.

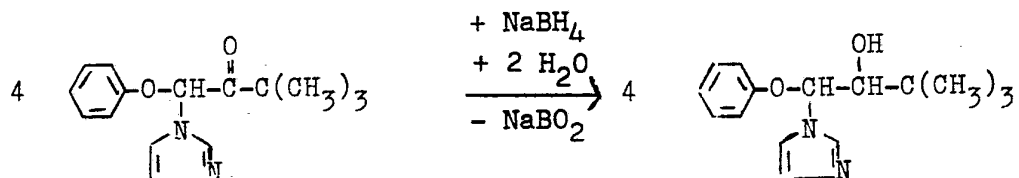
Hvis man som udgangsforbindelser anvender 1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethylbutan-2-on og hydrogen, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema (fremgangsmådevariant a):



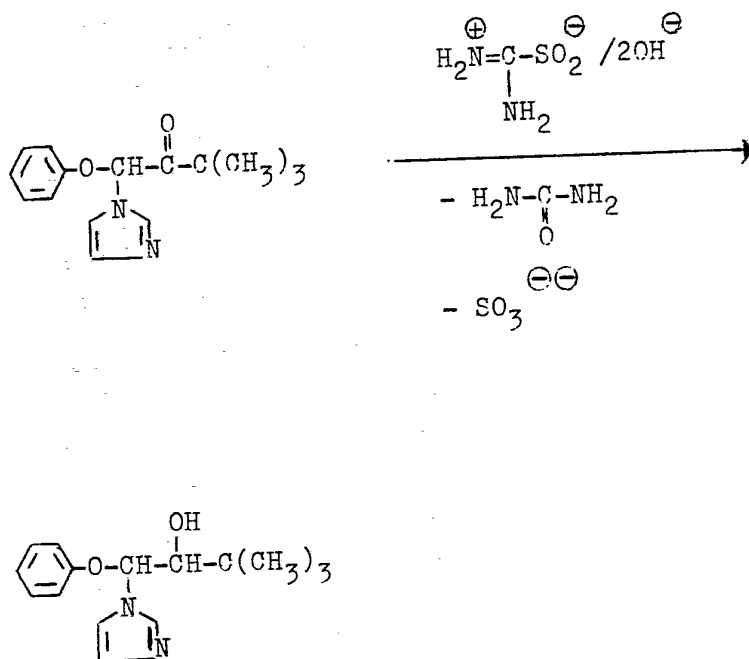
Hvis man som udgangsforbindelser anvender 1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethylbutan-2-on og aluminiumisopropylat, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema (fremgangsmådevariant b):



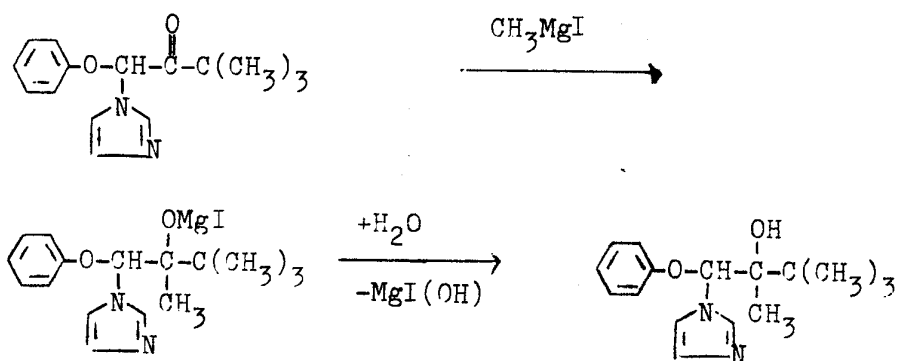
Hvis man som udgangsforbindelser anvender 1-phenoxy-1-imidazolyl-3,3-dimethylbutan-2-on og natriumborhydrid, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema (fremgangs-mådevariant c):



Hvis man som udgangsforbindelser anvender 1-phenoxy-1-imidazolyl-3,3-dimethylbutan-2-on og formamidinsulfinsyre, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema (fremgangs-mådevariant d):



Hvis man som udgangsforbindelser anvender 1-phenoxy-1-imidazolyl-3,3-dimethylbutan-2-on og methylmagnesiumiodid, kan reaktionsforløbet gengives ved følgende formelskema (fremgangs-mådevariant e):



De ifølge opfindelsen anvendelige imidazolderivater med formel (II) er kendte, jf. tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.105.490.

På tale som salte af forbindelserne med formel (I) kommer salte med fysiologisk acceptable syrer. Hertil hører fortrinsvis hydrogenhalogenidsyrerne, såsom hydrogenchloridsyre og hydrogenbromidsyre, især hydrogenchloridsyre, phosphorsyre, mono og divalente carboxylsyre og hydroxycarboxylsyre, såsom eddikesyre, maleinsyre, ravsyre, fumarsyre, vinsyre, citronsyre, salicylsyre, sorbinsyre, mælkesyre og 1,5-naphthalen-disulfonsyre.

På tale som fortyndingsmidler til den her omhandlede omsætning ifølge fremgangsmådevariant (a) kommer polære organiske opløsningsmidler. Hertil hører fortrinsvis alkoholer såsom methanol og ethanol, samt nitriler, såsom acetonitril. Omsætningen gennemføres i nærværelse af en katalysator. Der anvendes fortrinsvis ædelmetal-, ædelmetaloxid- (eller ædelmetalhydroxid-) eller Raney-katalysatorer, især platin, platinoxid og nikkel. Reaktionstemperaturerne kan varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejder man mellem 20 og 50°C, fortrinsvis ved 20-40°C. Omsætningen kan gennemføres ved normalt tryk men også ved forhøjet tryk (1-2 ato). Ved omsætningen ifølge variant a) anvendes pr. 1 mol forbindelse med formel (II) ca. 1 mol hydrogen og 0,1 mol katalysator. Til isolering af forbindelserne frafiltreres katalysatoren, hvorefter filtratet befries for opløsningsmiddel, hvorpå de fremkomne produkter med formel (I) renses ved omkrystallisation. Om ønsket kan saltene af forbindelserne ifølge opfindelsen udvindes på gængs måde.

Hvis man arbejder ifølge variant (b), kan man som fortyndingsmiddel til den her omhandlede omsætning fortrinsvis anvende alkoholer såsom isopropanol, eller indifferente carbonhydrider, såsom benzen. Også her kan reaktionstemperaturerne varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejder man mellem 20 og 120°C, fortrinsvis ved 50-100°C. Ved gennemføringen af omsætningen anvender man pr. 1 mol af forbindelsen med formel (II) ca. 1-2 mol aluminiumisopropylat. Til isolering af forbindelserne med formel (I) fjernes det overskydende opløsningsmiddel ved destillation i vakuum, og den dannede aluminiumforbindelse sønderdeles med fortyndet svovlsyre eller natriumhydroxidopløsning. Den yderligere oparbejdning foregår på gængs måde.

Hvis man arbejder ifølge variant (c), kan man som fortyndingsmiddel til denne omsætning anvende polære organiske opløsningsmidler. Hertil hører fortrinsvis alkoholer, såsom methanol, ethanol, butanol, isopropanol og ethere, såsom diethylether eller tetrahydrofuran. Omsætningen gennemføres sædvanligvis ved 0-30°C, fortrinsvis ved 0-20°C. Herved anvender man pr. 1 mol af forbindelsen med formel (II) ca. 1 mol af et komplekst hydrid, såsom natriumborhydrid eller lithiualuminiumhydrid. Til isolering af forbindelserne med formel (I) optages remanensen i fortyndet saltsyre, som derpå indstilles alkalisk og ekstraheres med et organisk opløsningsmiddel. Den yderligere oparbejdning foregår på gængs måde.

På tale som fortyndingsmiddel ved den her omhandlede omsætning ifølge variant (d) kommer polære organiske opløsningsmidler, fortrinsvis alkoholer såsom methanol og ethanol, men også vand. Reaktionstemperaturerne kan også her varieres inden for et større område. Man arbejder ved temperaturer mellem 20 og 100°C, fortrinsvis ved 50-100°C. Ved gennemføringen af reaktionen anvender man pr. 1 mol af forbindelsen med formel (II) ca. 1-3 mol formamidinsulfonsyre og 2-3 mol alkalimetahydroxid. Til isolering af slutproduktet befries reaktionsblandingen for opløsningsmiddel, og remanensen ekstraheres med vand og organiske opløsningsmidler. Der oparbejdes og renses på gængs måde, eventuelt fremstilles saltet.

Ved den her omhandlede omsætning ifølge variant (e) fås forbindelser med den almene formel (I), i hvilke R^3 ikke betyder hydrogen. I modsætning hertil er omsætningerne ifølge variant (a)-(d) reduktionsreaktioner, og de herved dannede forbindelser med formel (I) er sekundære alkoholer, i hvilket R^3 altid kun betyder hydrogen.

Til omsætning ifølge variant (e) kræves metalorganiske forbindelser med formel (III) til imidazol-derivaterne med formel (II).

Me i formel (III) betyder fortrinsvis lithium, natrium samt den såkaldte "Grignard-gruppe" Mg-X, hvor X betyder chlor, brom og iod. De metalorganiske forbindelser med formel (III) er alment kendte, en sammenfatning og oversigt over talrige litteratursteder findes f.eks. i G.E.Coates "Organo-Metallic Compounds", 2. udgave, Methuen and Co., London (1960).

Til den her omhandlede omsætning ifølge variant (e) anvendes fortrinsvis ether, såsom diethylether og dibutylether som opløsningsmiddel. Reaktionstemperaturerne kan varieres mellem 0 og 80°C, fortrinsvis mellem 30 og 60°C. Ved gennemføringen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen ifølge variant (e) anvendes pr. 1 mol af forbindelsen med formel (II) ca. 1 mol metalorganisk forbindelse med formel (III). Oparbejdningen af den ved den metalorganiske reaktion dannede blanding foregår på gængs måde.

De her omhandlede aktive forbindelser har en stærk fungitoksisk virkning. De beskadiger ikke kulturplanterne i de koncentrationer, der er nødvendige til bekæmpelse af svampe. Af disse grunde er de egnede til anvendelse som plantebeskyttelsesmiddel til bekæmpelse af svampe. Fungitoksiske midler inden for plantebeskyttelsen anvendes til bekæmpelse af archimyceter, phycomyceter, ascomyceter, basidiomyceter og Fungi imperfecti.

De her omhandlede aktive forbindelser har et særdeles bredt virkningsspektrum og kan anvendes mod parasitiske svampe, der angriber plantedele over jorden, eller som angriber planterne fra jorden, samt mod frøoverførbare sygdomsfremkaldere.

En særlig god virkning udøver forbindelserne ifølge opfindelsen mod parasitiske svampe på overjordiske plantedele, såsom Erysiphe-arter, Podosphaera-arter, Venturia-arter samt mod Piricularia- og Pellicularia-arter.

Det skal fremhæves, at de her omhandlede aktive forbindelser ikke kun udviser en protektiv virkning, men også er kurativt virksomme, dvs., at de kan anvendes efter infektion. Endvidere skal der henvises til forbindelsernes systemiske virkning. Man kan således beskytte planterne mod svampeangreb, idet man fører den aktive forbindelse til plantedelene over jorden via jorden eller via plante- eller såsædsmateriale. Som plantebeskyttelsesmiddel kan de her omhandlede aktive forbindelser anvendes til såsædsbehandling samt til behandling af plantedele, der befinder sig over jorden.

De her omhandlede forbindelser tåles godt af planterne. De besidder kun en ringe toksicitet for varmblodede dyr, og på grund af deres ringe lugt og gode fordragelighed for den menneskelige hud er de ikke ubehagelige at arbejde med.

De her omhandlede aktive forbindelser kan overføres i de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, puddere, pastaer og granulater. Disse fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de aktive forbindelser med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler, under tryk stående fortættede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler. Når der anvendes vand som strækkemiddel, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. På tale som flydende opløsningsmidler kommer først og fremmest: aromater, såsom xylene, toluen, benzen eller alkyl-naphthalener, chlorerede aromatiske eller aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylene eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan, eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt deres ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med fortættede gasformige strækkemidler eller bærestoffer menes sådanne væsker, der er gasformige ved normal temperatur og under normalt tryk, f.eks. aerosol-drivgasser, såsom halogencarbonhydrider, f.eks. Freon. På tale som faste bærestoffer kommer naturlige stenmelarter, såsom kaoliner, lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit og diatoméjord, og syntetiske stenmelarter, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På tale som emulgerings- og/eller skumdannelsesmidler kommer ikke-ionogene og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyreestere, polyoxyethylen-fedtalkoholethere, f.eks. alkylaryl-polyglycol-ether, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt æggehvidehydrolysater. På tale som dispergeringsmidler kommer f.eks. lignin, sulfitaffaldslud og methylcellulose.

I præparaterne kan de her omhandlede aktive forbindelser foreligge i blanding med andre aktive forbindelser, såsom fungicider, insecticider, acaricider, nematodicider, herbicider, midler mod fugleangreb, vækststoffer, plantenæringsstoffer samt jordstruktur-forbedrende midler.

Præparaterne indeholder almindeligvis mellem 1 og 95 vægtprocent aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 5 og 90.

De aktive forbindelser kan anvendes som sådanne, i form af deres præparater eller i de derud fra ved yderligere fortynding fremstillede anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, pastaer og granualter. Anvendelsen foregår på gængs måde, f.eks. ved udhældning, sprøjtning, udspreddning, forstøvning, udstrøning, tørbejdsning, fugtighedsbejdsning, vådbejdsning, opslæmningsbejdsning eller inkrusteringsbejdsning.

Ved anvendelse som bladfungicider, kan koncentrationerne af de aktive forbindelser i præparaterne varieres inden for et større område. De ligger sædvanligvis mellem 0,1 og 0,00001 vægtprocent, fortrinsvis mellem 0,05 og 0,0001%.

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

De her omhandlede aktive forbindelser udviser desuden en plantevækstregulerende virkning.

De mangesidede anvendelsesmuligheder fremgår af nedenstående eksempler.

Eksempel A

Erysiphe-forsøg/systemisk.

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Dispergeringsmiddel: 0,3 vægtdele alkylarylpolglycolether

Vand: 95 vægtdele

Den til den ønskede koncentration af aktiv forbindelse nødvendige mængde aktiv forbindelse i udhældningsvæsken blandes med den angivne mængde opløsningsmiddel, og koncentratet fortyndes med den angivne mængde vand, der indeholder de nævnte tilsætninger.

I enhedsjord fremdrevne agurkeplanter på 1. til 2. blandstadium overhældes i løbet af en uge 3 gange med 20 ml af overhældningsvæsken med den angivne mængde koncentration af aktiv forbindelse henført til 100 ml jord.

De således behandlede planter podes efter behandlingen med konidier af svampen Erysiphe cichoracearum. Derpå anbringes planterne ved 23-24°C og en relativ luftfugtighed på 70% i et drivhus. Efter 12 dages forløb bestemmes angrebet på agurkeplanterne i procent af ubehandlede, men ligeledes podede kontrolplanter.

0% betyder intet angreb, og 100% betyder, at angrebet er netop så stort som hos kontrolplanterne.

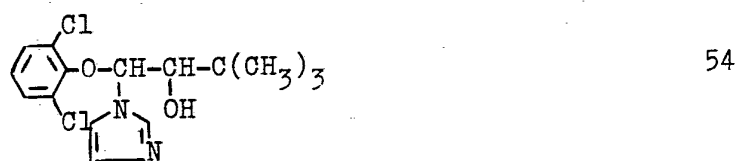
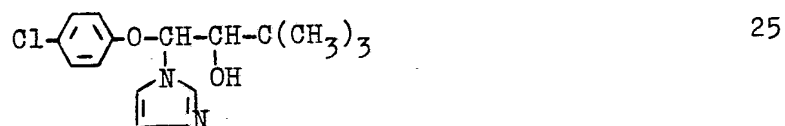
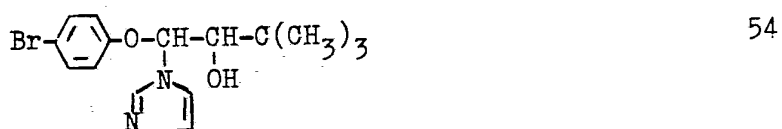
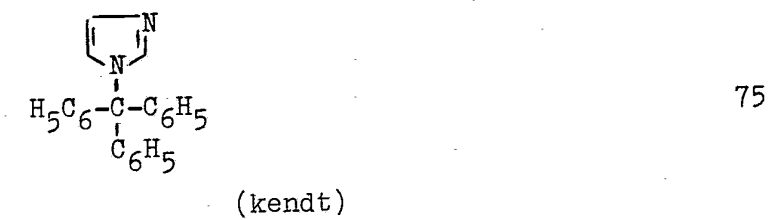
Aktive forbindelser, koncentrationer af aktiv forbindelse og resultater fremgår af efterfølgende tabel I.

Tabel I

Erysiphe-forsøg/systemisk.

Aktiv forbindelse

Angreb i % af angrebet på
 ubehandlede kontroller ved en
 konc. af aktiv forb. på 100 ppm

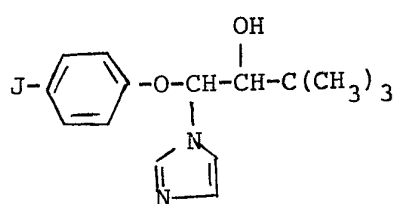


Tabel I (fortsat)

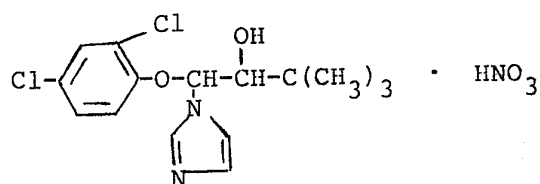
Erysiphe-forsøg (agurker)/Systemisk

Aktiv forbindelse

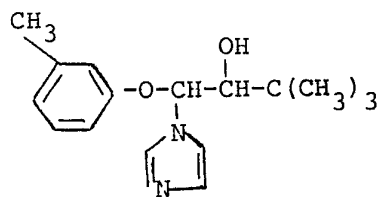
Angreb i % ved en koncentration af aktiv forbindelse på 100 ppm



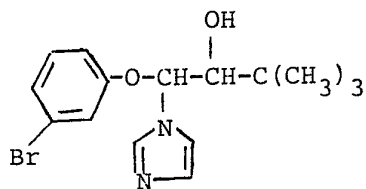
21



0



41



15

Eksempel B

Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/protektiv
(bladødelæggende mykose)

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktiv forbindelse optages 0,25 vægtdele aktiv forbindelse i 25 vægtdele dimethylformamid og 0,06 vægtdele alkylarylpolyglycolether, og der tilsættes 975 vægtdele vand. Koncentratet fortyndes med vand til den ønskede slutkoncentration for sprøjtevæsken.

Til afprøvning for protektiv virkning besprøjtes unge bygplanter på etbladsstadiet af sorten Amsel dugvåde med præparatet af aktiv forbindelse. Efter tørring pudres de unge bygplanter med sporer af *Erysiphe graminis* var hordei.

Efter at planterne i 6 dage har opholdt sig ved en temperatur på 21-22°C og en luftfugtighed på 80-90%, bedømmes planternes besætning af meldugblegner. Angrebsgraden udtrykkes i procent af angrebet på ubehandlede kontrolplanter. 0% betyder intet angreb og 100% den samme angrebsgrad som ved de ubehandlede kontroller. Den aktive forbindelse er desto mere aktiv, jo ringere rustangrebet er.

Aktive forbindelser, koncentrationer af aktiv forbindelse i sprøjtevæsken og angrebsgraderne fremgår af nedenstående tabel II:

Tabel II

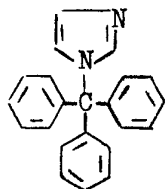
Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/protektiv

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktiv forb. i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de ubehandlede kon- troller
-------------------	--	---

ubehandlet

-

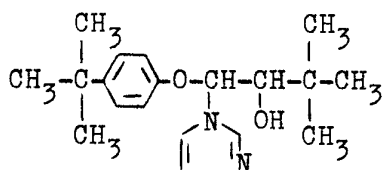
100,0



(kendt)

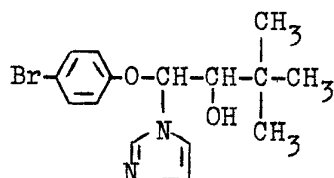
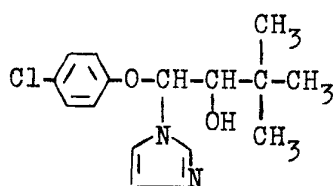
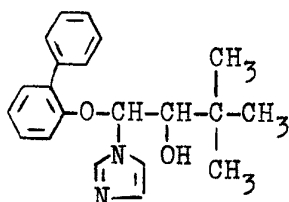
0,001

100,0



0,001

33,8

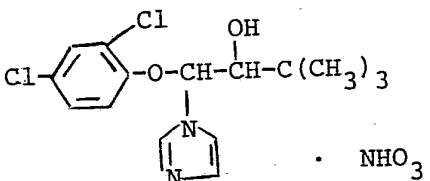
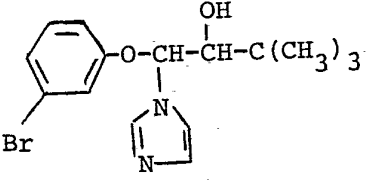
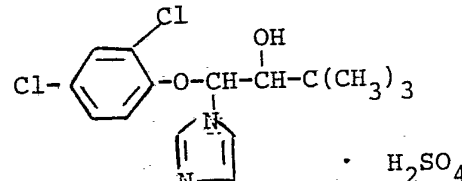
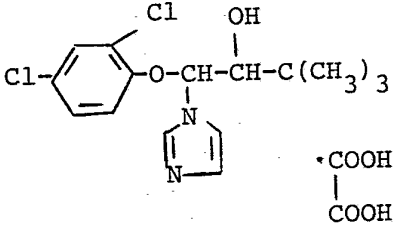
0,001
0,00050,0
41,30,001
0,000510,0
41,3

0,001

25,0

Tabel II (fortsat)

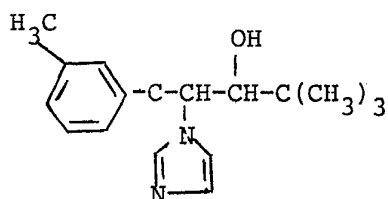
Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/protektiv

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktiv forb. i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de ubehandlede kon- troller
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1O[C@@H](C1=CN=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem> $\cdot \text{NHO}_3$	0,001 0,0005 0,00025 0,0001	6,3 12,5 33,8 66,3
 <chem>Brc1ccc(O[C@@H](C1=CN=CN=C1)C(O)C(C)(C)C)cc1</chem>	0,001 0,0001	0,0 33,8
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1O[C@@H](C1=CN=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem> $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	0,001 0,0005 0,00025 0,0001	0,0 0,0 5,0 28,8
 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1O[C@@H](C1=CN=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem> $\cdot \text{COOH}$ $\quad \quad \quad \text{COOH}$	0,001 0,0005 0,00025 0,0001	0,0 0,0 0,0 66,3

Tabel II (fortsat)

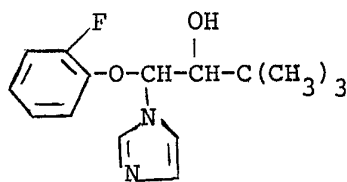
Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/protektiv

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktiv forb. i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de ubehandlede kon- troller
-------------------	--	---



0,001

42,5



0,001
0,0005
0,00025

0,0
25,0
25,0

Eksempel C

Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/kurativ
(bladødelæggende mykose)

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktiv forbindelse optages 0,25 vægtdele aktiv forbindelse i 25 vægtdele dimethylformamid og 0,06 vægtdele alkylarylpolyglycolether, og der tilsættes 975 vægtdele vand. Koncentratet fortyndes med vand til den ønskede slutkoncentration for sprøjtevæsken.

Til afprøvning for kurativ virkning går man frem på tilsvarende måde som i eksempel B, men i omvendt rækkefølge. Behandlingen af de unge bygplanter på etbladsstadiet med præparatet af aktiv forbindelse sker 48 timer efter podningen, når infektionen allerede er manifest.

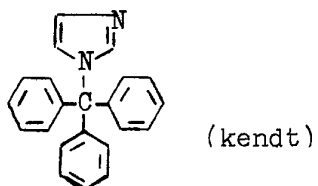
Efter at planterne i 6 dage har opholdt sig ved en temperatur på 21-22°C og en luftfugtighed på 80-90%, bedømmes planternes besætning af meldugblegner. Angrebsgraden udtrykkes i procent af angrebet på ubehandlede kontrolplanter. 0% betyder intet angreb, og 100% den samme angrebsgrad som ved de ubehandlede kontroller. Den aktive forbindelse er desto mere aktiv, jo ringere rustangrebet er.

Aktive forbindelser, koncentrationer af aktiv forbindelse i sprøjtevæsken og angrebsgraderne fremgår af nedenstående tabel III.

Tabel III

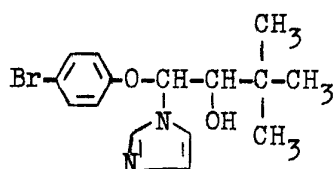
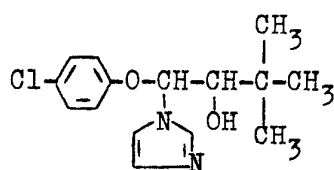
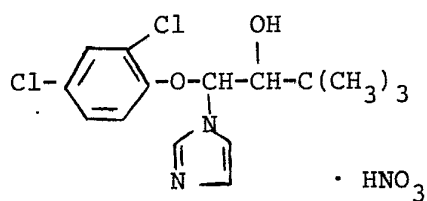
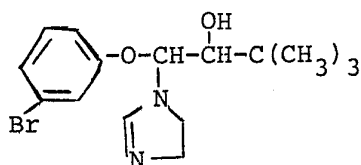
Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/kurativ

Aktiv forbindelse	Konc. af aktiv forb. i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de ubehandlede kon- troller
-------------------	---	---



0,01

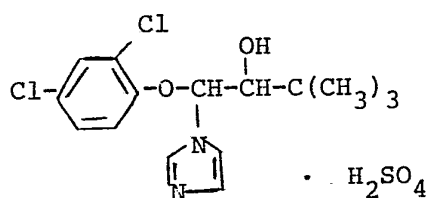
87,5

0,01
0,0010,0
0,00,01
0,0010,0
6,30,01
0,0050,0
0,00,01
0,005
0,0025
0,0010,0
0,0
0,0
0,0

Tabel III fortsat

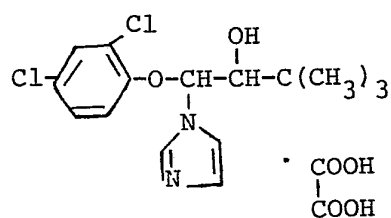
Spiringsbehandlingsforsøg/kornmeldug/kurativ

Aktiv forbindelse	Konc. af aktiv forb. i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de ubehandlede kon- troller
-------------------	---	---



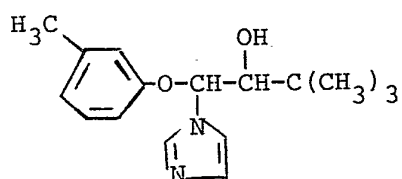
0,01
0,005
0,0025

0,0
0,0
0,0



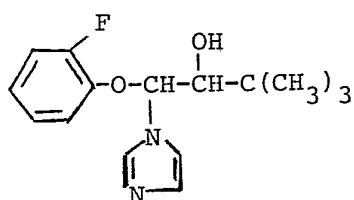
0,1
0,005
0,0025

0,0
0,0
0,0



0,01
0,005

0,0
18,8



0,01
0,001
0,0005

0,0
0,0
33,8

Eksempel D

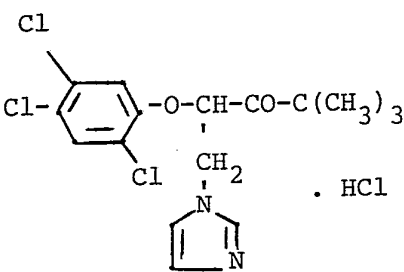
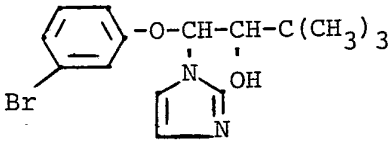
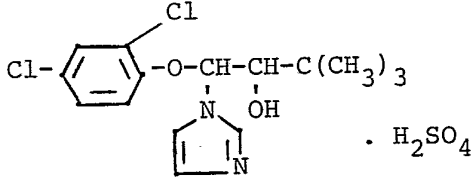
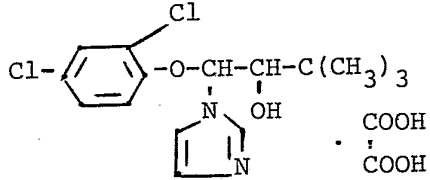
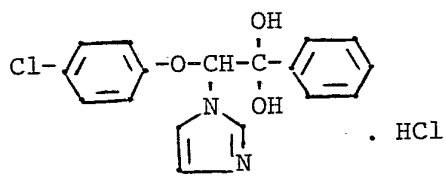
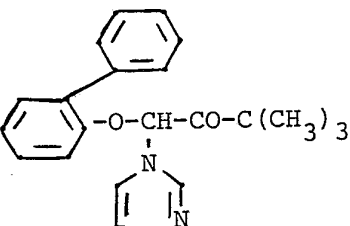
Fremgangsmåden ifølge eksempel B gentages, idet der som sammenligningsforbindelser anvendes forbindelser, som er kendte fra DK-patentansøgning nr. 687/74 og fra DK-patentskrift nr. 133.847. Resultaterne fremgår af tabel IV, hvor forbindelserne A, B og C er kendte fra nævnte patentansøgning, forbindelserne G, H og I fra nævnte patentskrift, medens forbindelserne D, E, F og J er aktive forbindelser ifølge opfindelsen.

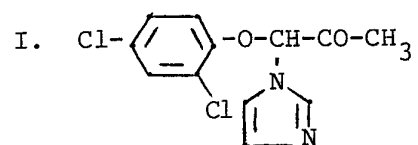
Tabel IV

Spirebehandlingsforsøg/kornmeldug/protektiv.

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktiv forbindelse i sprøjtevæsken i vægt-%	Angreb i % af de behandlede kontroller
Ingen	-	100
A. <chem>Clc1ccc(cc1)OCH(CCN2C=CC=C2)C(=O)C(C)(C)C</chem>	0,001	83,8
B. <chem>Clc1ccc(cc1)OCH(CCN2C=CC=C2)C(=O)C(C)(C)C</chem> . HCl	0,001	75,0

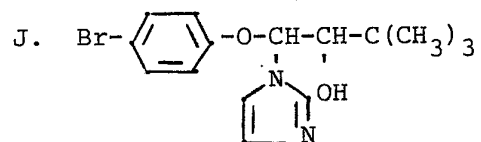
Tabel IV (fortsat)

C.	 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1OC(CCN1C=CN=C1)C(=O)C(C)(C)C</chem>	0,001	100
D.	 <chem>BrC1=CC=CC=C1OC(CCN1C=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem>	0,001	0,0
E.	 <chem>Clc1ccccc1OC(CCN1C=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem>	0,001	0,0
F.	 <chem>Clc1ccccc1OC(CCN1C=CN=C1)C(O)C(C)(C)C</chem>	0,001	0,0
G.	 <chem>Clc1ccccc1OC(CCN1C=CN=C1)C(O)(O)c2ccccc2</chem>	0,001	100
H.	 <chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2OC(CCN1C=CN=C1)C(=O)C(C)(C)C</chem>	0,001	100



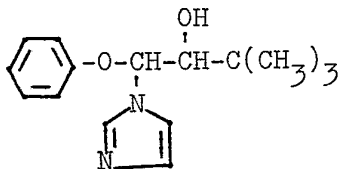
0,001

100



0,001

0,0

Kemiske fremstillingseksemplerEksempel 1Metode 1a

25,8 g (0,1 mol) 1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethyl-2-butan-2-on opløses i 250 ml methanol, og til denne opløsning sættes under omrøring og tilbagesvalingskøling ved 5-10°C portionsvis 5,9 g (0,15 mol) natriumborhydrid. Efter 15 timers omrøring ved stuetemperatur tilsættes 20 ml koncentreret saltsyre, og der omrøres i endnu 15 timer ved stuetemperatur, hvorefter reaktionsblandingen udhældes i 300 ml mættet natriumhydrogencarbonatopløsning. Der ekstraheres to gange, hver gang med 100 ml methylenchlorid, og den organiske fase vaskes to gange, hver gang med 100 ml vand. Derpå tørres over natriumsulfat, hvorefter opløsningsmidlet afdestilleres i vandstrålevakuum. Remanensen udrides med 30 ml petroleumsether. Der fås 21,6 g (83% af det teoretiske) 1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethyl-2-hydroxy-butan med et smeltepunkt 99-105°C (blanding af erythro- og threo-form).

Metode 1b

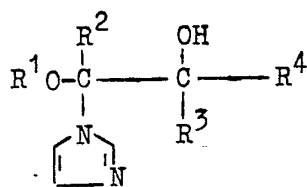
12,3 g (0,048 mol) 1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethyl-2-butan-2-on opløses i 50 ml vandfri ether. Denne opløsning dryppes til en suspension af 2,6 g (0,07 mol) lithiumaluminiumhydrid i 80 ml vandfri ether. Derpå opvarmes reaktionsblandingen 1 time under tilbagesvaling, hvorefter den får lov at henstå natten over. Til sønderdeling af overskydende lithiumaluminiumhydrid tilsættes reaktionsblandingen derpå vand. Vandet tilsættes dråbevis og under isafkøling. Derpå udhældes blandingen i en 20% 's kold natriumhydroxidopløsning, hvorefter der ekstraheres to gange med 100 ml ether. Den organiske fase tørres over natriumsulfat, og opløsningsmidlet afdestilleres i vakuum. Den fremkomne olie opkoges med petroleumsether, hvorved den krystalliserer. Det udfældede materiale frafiltreres i varm tilstand.

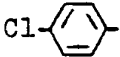
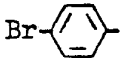
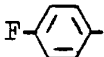
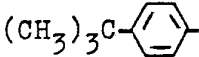
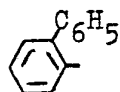
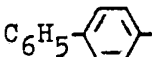
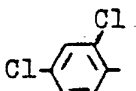
Der fås 1,6 g (13% af det teoretiske) erythro-1-phenoxy-1-
-imidazolyl-(1)-2-hydroxy-3,3-dimethyl-butan med smeltepunkt 125°C.

Filtratet afkøles. Herved fås atter et udfældet materiale,
som frafiltreres. Af denne fraktion fås 1,4 g (11% af det teoretiske)
threo-1-phenoxy-1-imidazolyl-(1)-2-hydroxy-3,3-dimethyl-butan med
et smeltepunkt 106-107°C.

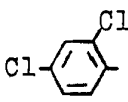
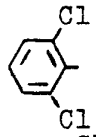
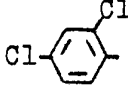
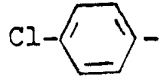
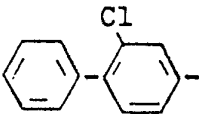
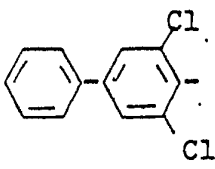
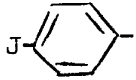
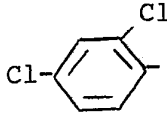
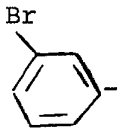
På analog måde kan man fremstille de i nedenstående tabel I
anførte forbindelser:

Tabel V

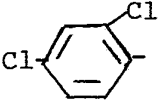
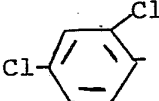
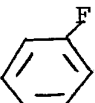
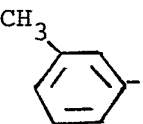
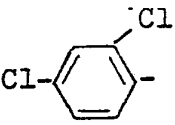
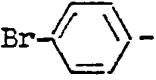
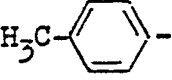
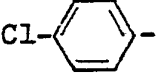


Eksempel nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Smeltepunkt (°C)
2		H	H	C(CH ₃) ₃	116
3		H	H	C(CH ₃) ₃	145-147
4		H	H	C(CH ₃) ₃	173-174
5		H	H	C(CH ₃) ₃	103-105
6		H	H	C(CH ₃) ₃	145-150
7		H	H	C(CH ₃) ₃	127-129
8		H	H	C(CH ₃) ₃	136-148
9		H	H	C(CH ₃) ₃	101-109

Tabel v (fortsat)

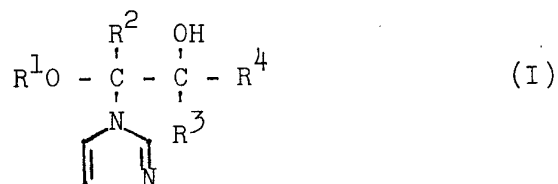
Eksempel nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Smeltepunkt (°C)
10		H	H	C(CH ₃) ₃	Hydrochlo- rid 190-210
11		H	H	C(CH ₃) ₃	95-102
12			H	C(CH ₃) ₃	159-160
13		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	162-163°C
14		H	H	C(CH ₃) ₃	89- 95°C
15		H	H	C(CH ₃) ₃	110-113°C
16		H	H	C(CH ₃) ₃	192-194°C
17		H	H	C(CH ₃) ₃	nitrat 154-155
18		H	H	C(CH ₃) ₃	125-127

Tabel V (fortsat)

Eksempel nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Smeltepunkt (°C)
19		H	H	C(CH ₃) ₃	Sulfat 142
20		H	H	C(CH ₃) ₃	Oxalat 147-153 (sønderdeling)
21		H	H	C(CH ₃) ₃	118-130
22		H	H	C(CH ₃) ₃	92-94
23		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	163
24		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	140-146
25		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	164
26		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	145-151
27		H		CH ₃	144-146

P a t e n t k r a v

Fungicidit virksomme imidazolderivater samt disses salte med fysiologisk acceptable syrer til anvendelse ved plantebeskyttelse og andre tekniske formål, k e n d e t e g n e t ved, at imidazolderivaterne har den almene formel



i hvilken R^1 betyder phenyl, der eventuelt er substitueret med halogen, med alkyl med 1-4 carbonatomer og/eller med yderligere phenyl, R^2 betyder hydrogen eller phenyl, R^3 og R^4 betyder hydrogen, alkyl med 1-4 carbonatomer eller phenyl, idet grupperne R^3 eller R^4 ikke begge kan betyde hydrogen.

Fremdragne publikationer:

Danske patentansøgninger nr. 687/74, 2716/74 (patent nr. 133847).