(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144156 B

(21) Ansøgning nr. 92/80
(22) Indleveringsdag 9. jan. 1980
(24) Løbedag 17. nov. 1975
(41) Alm. tilgængelig 9. jan. 1980
(44) Fremlagt 28. dec. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 5171/75
(30) Prioritet 18. nov. 1974, 524587, US 9. okt. 1975, 620989, US

(51) Int.Cl.³ A 01 N 43/64
// C 07 D 405/06
C 07 D 409/14

(71) Ansøger JANSSEN PHARMACEUTICA N.V., Beerse, BE.

(72) Opfinder Gustaaf Van Reet, BE: Jan Heeres, BE: Lourens Wals, BE.

(74) Fuldmægtig Th. Ostenfeld Patentbureau A/S.

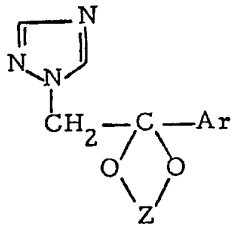
(54) Fungicid til anvendelse ved plantebeskyttelse.

Den foreliggende opfindelse angår et fungicid til anvendelse ved plantebeskyttelse indeholdende et inert bærermateriale og som aktiv bestanddel en hidtil ukendt 1-(β-aryl)ethyl-1H-1,2,4-triazolketal.

I U.S.A. patentskrift nr. 3.575.999 er beskrevet 1-(β-aryl)ethylimidazolketaler med bl.a. anti-fungale egenskaber, og i U.S.A. patentskrift nr. 3.755.349 er beskrevet 1-benzylimidazoler og 1-benzyl-1,2,4-triazoler med anti-mykotiske egenskaber. Fungiciderne ifølge den foreliggende opfindelse udmærker sig ved at besidde et bredere aktivitetsspektrum end midler på basis af de således kendte forbindelser.

Fungicidet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at 1-(β-aryl)-ethyl-1H-1,2,4-triazolketalen har den almene formel:

DK 144156 B



(I)

hvori

Z betegner en alkylengruppe med formlen:

$-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-\underset{H_3C}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-$ eller $-CH_2-\underset{alkyl}{CH}-$

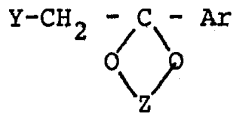
hvori alkylgruppen har fra 1 til 10 carbonatomer, og

Ar betegner phenyl, substitueret phenyl, thienyl, halogenthienyl, naphthyl eller fluorenyl,hvori "substitueret phenyl" betyder en phenylgruppe, hvorpå der er substitueret fra 1 til 3 substituenter udvalgt uafhængigt fra gruppen bestående af halogen, C_1 -C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkyloxy, cyano og nitro eller syreadditionssalte deraf .

Som anvendt i det foregående under definitionen af Z skal udtrykket "alkyl" omfatte ligekædede og forgrenede carbonhydridgrupper med fra 1 til 10 carbonatomer, som f.eks. methyl, ethyl, 1-methylethyl, propyl, 1,1-dimethylethyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, eller decyl. Som anvendt under definitionen af Ar kan C_1-C_6 alkyl være ligekædede eller forgrenede carbonhydridgrupper med fra 1 til 6 carbonatomer, som f.eks. methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1,1-dimethylethyl, pentyl eller hexyl, og udtrykket "halogen" er generisk for halogenatomer med atomvægt mindre end 127, d.v.s. fluor, chlor, brom og iod.

På grund af særlig høj aktivitet over for visse phytopatogene fungi er foretrukne fungicider ifølge opfindelsen sådanne, hvori den aktive bestanddel er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol eller syreadditionssalte deraf.

Ketalerne med formlen (I)opnås let ved, at man omsætter 1H-1,2,4-triazol (II), som forud er omdannet til et metalsalt deraf, som f.eks. ved behandling med et alkalimetalalkoxid, fortrinsvis natriummethoxid, med et halogenid med formlen (III)

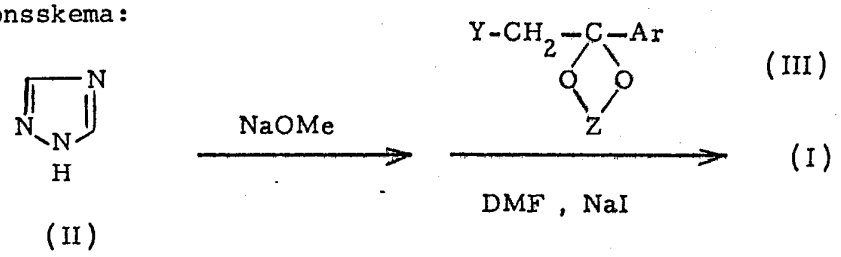


(III)

hvori Ar og Z har de foran anførte betydninger, og Y betegner halogen, fortrinsvis brom. Omsætningen af 1H-1,2,4-triazol (II) med (III) udføres fortrinsvis i et passende polært for reaktionen inert organisk opløsningsmiddel, som f.eks. N,N-dimethylformamid, N,N-dimethylacetamid, acetonitril eller benzonitril. Sådanne opløsningsmidler kan anvendes i kombination med andre for reaktionen inerte organiske opløsningsmidler, som f.eks. benzen, methylbenzen, dimethylbenzen og lignende. Når Y betegner brom eller chlor, er det passende at tilsætte et alkalimetaliodid, som f.eks. natrium- eller kaliumiodid. Noget forhøjede temperaturer er passende for at forøge reaktionshastigheden og mest foretrukket udføres reaktionen ved reaktionsblandingens tilbagesvalingstemperatur.

Den resulterende ketal med formlen (I) isoleres dernæst fra reaktionsblandingen på konventionel måde, og renses om ønsket yderligere i henhold til sædvanlige rensningsmetoder, som f.eks. krystallisation, ekstraktion, triturering eller kromatografering.

Den foregående fremgangsmåde er yderligere belyst ved følgende reaktionsskema:



De således opnåede forbindelser med formlen (I) på baseform kan omdannes til deres syreadditionssalte ved omsætning med en passende syre, som f. eks. en uorganisk syre, såsom hydrogenhalogenidsyre, d.v.s. hydrogenchlorid-, hydrogenbromid- eller hydrogeniodidsyre, svovl-, salpeter- eller thiocyansyre, en phosphorsyre, en organisk syre, såsom eddike-, propion-, hydroxyeddike-, α-hydroxypropion-2-oxopropion-, oxal-, malon-, rav-, malein-, fumar-, æble-, vin-, 2-hydroxy-1,2,3-propan-tricarboxyl-, benzoe-, 3-phenylpropion-, α-hydroxybenzeneddike-, methansulfon-, ethansulfon-, hydroxyethansulfon-, 4-methylbenzensulfon-, α-hydroxybenzoe-, 4-amino-2-hydroxybenzoe-, 2-phenoxybenzoe- eller 2-acetyloxybenzoesyre. Saltene kan igen omdannes til de tilsvarende frie baser på sædvanlig måde, f.eks. ved omsætning med base, såsom natrium-, eller kaliumhydroxid.

Udgangsmaterialerne med formlen (III), hvoraf et antal er kendte forbindelser, kan fremstilles i henhold til kendte metoder. Forbindelser, hvori Z betegner $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ eller $-CH_2-CH_2-CH_2-$ og fremgangsmåder til fremstilling deraf er beskrevet i U.S.A. patent nr. 3.575.999. I almindelighed kan forbindelserne med formlen (III) fremstilles ved ketalisering af en passende keton med formlen (IV), hvori Ar og Y har de foran anførte betydninger, med en passende diol med formlen (V) i henhold til kendte ketaliseringsmetoder, som er beskrevet i litteraturen [se f.eks. Synthesis, 1974 (1), 23].

Ifølge en foretrukket fremgangsmåde tilbagesvales begge reaktanter sammen i adskillige timer med azeotrop vandfjernelse i et passende organisk opløsningsmiddel, fortrinsvis i nærværelse af en simpel alkohol, f.eks. ethanol, propanol, butanol eller pentanol, og i nærværelse af en passende stærk syre, som f.eks. 4-methylbenzensulfonsyre. Egnede organiske opløsningsmidler, som kan anvendes, omfatter derfor f.eks. aromatiske carbonhydrider, såsom benzen, methylbenzen, dimethylbenzen og lignende og mættede carbonhydrider, såsom cyclohexan.

$$\underset{(IV)}{Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2Y} + \underset{(V)}{HO-Z-OH} \xrightarrow[\text{butanol, benzen}]{\text{4-methylbenzensulfonsyre}} (III)$$

Ketonerne med formlen (IV) er alment kendte, og kan fremstilles i henhold til i og for sig kendte metoder.

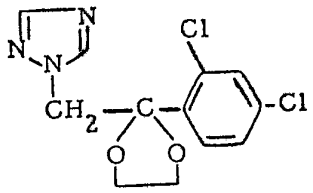
Af formel (I) fremgår det klart, at flere af forbindelserne, der indgår i fungicidet ifølge den foreliggende opfindelse, indeholder asymmetriske carbonatomer i strukturen, og de kan derfor eksistere i forskellige stereokemiske optisk isomere former. Mere specielt er, når der er en alkylgruppe til stede i 4-stillingen af dioxolankernen, det carbonatom, hvortil den er knyttet,og carbonatomet i 2-stillingen af dioxolankernen asymmetriske. De stereokemiske optiske isomere af forbindelserne med formlen (I) kan skilles og isoleres i henhold til i og for sig kendte metoder. Disse isoemere falder inden for opfindelsens rammer.

Fungiciderne ifølge opfindelsen er meget aktive over for en lang række forskellige fungi, som f. eks. dem, der er årsag til forekomsten af meldug på forskellige plantearter, f. eks. Erysiphe graminis, Erysiphe polygoni, Erysiphe cichoracearum, Erisyphe poly-

phaga, Podosphaera leuchotricha, Sphaerotheca pannosa, Sphaerotheca mors-uvae eller Uncinula necator og andre fungi, som f.eks. Venturia inaequalis, Colletotrichum lindemuthianum, Fusarium oxysporum, Alternaria tenuis, Thielaviopsis basicola, Helminthosporium gramineum eller Penicillium digitatum.

De er særligt værdifulde som følge af deres profylaktiske, såvel som kurative og systemiske virkning. Deres kraftige antifungale virkning overfor phytopathogene fungi er nærmere belyst ved hjælp af de i nedenstående forsøg refererede resultater.

I en række af disse forsøg anvendtes forbindelsen 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, (I-a), som er repræsentativ for forbindelserne med formlen (I).



(I-a)

A. Profylaktisk virkning af forbindelser med formlen (I) overfor Erysiphe cichoracearum på agurk ved foliar behandling.

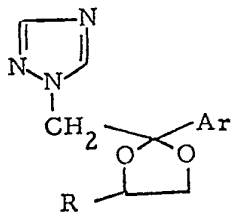
Unge agurkeplanter, ca. 10 dage gamle, sprøjtedes med en vandig opløsning indeholdende 250, 100 eller 10 dpm af forbindelsen, som skulle testes, mens kontrolplanter ikke behandledes. Efter tørring af planterne foretoges kunstig inficering med sporer af Erysiphe cichoracearum ved let gnidning af planterne med et kraftigt inficeret blad. Den 15. dag efter kunstig inficering vurderedes graden af fungalt angreb ved at tælle antallet af pletter pr. plante. Resultaterne, som er anført i tabel I er middelværdier for to planter, og de er udtrykt i henhold til følgende pointsystem.

0 = 0 pletter pr. plante
1 = 1-5 pletter pr. plante

2 = 6-10 pletter pr. plante

3 = mere end 10 pletter pr. plante

TABEL I: Profylaktisk virkning af forbindelser (I) overfor Erysiphe cichoracearum på agurkeplanter ved foliar behandling.



Ar	R	Base eller saltform	Antifungal pointværdi 250 dpm	100 dpm	10 dpm
2,4-$(Cl)_2$-C_6H_3	H	base	-	0	0
C_6H_5	H	base	-	3	-
4-NO_2-C_6H_4	H	base	0	-	-
3-Cl-C_6H_4	H	base	-	2	-
2-Cl-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	-	0	-
4-Br-C_6H_4	H	base	0	-	-
2-Br-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	-	2	-
3-OCH_3-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	1	-	-
2-CH_3-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	0	-	-
4-F-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	0	-	-
4-CH_3-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	0	-	-
4-Cl-C_6H_4	H	$(COOH)_2,H_2O$	-	0	-
2-naphthyl	H	$(COOH)_2$	0	-	-
2,5-$(Cl)_2$-C_6H_3	H	$(COOH)_2$	-	0	-
4-CN-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	0	-	-
3,4-$(Cl)_2$-C_6H_3	H	$(COOH)_2$	-	3	-
2-OCH_3-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	1	-	-
2-thienyl	H	$(COOH)_2$	-	2	-
2-fluorenyl	H	base	0	-	-
5-Cl-2-thienyl	H	base	-	2	-
3-Br,4-CH_3-C_6H_3	H	base	0	-	-
2-CH_3,4-Br-C_6H_3	H	base	-	2	-
2-CH_3,4-Cl-C_6H_3	H	base	0	-	-
3-Br-C_6H_4	H	base	2	-	-
4-I-C_6H_4	H	$(COOH)_2$	0	-	-

Tabel I (fortsat)

Ar	R	Base eller saltform	Antifungal pointværdi 250 dpm	100 dpm	10 dpm
$3,5-(Cl)_2-C_6H_3$	H	$(COOH)_2$	-	2	-
$2,3-(Cl)_2-C_6H_3$	H	$(COOH)_2$	0	-	-
$3-NO_2-C_6H_4$	H	base	1	-	-
$2,4-(Br)_2-C_6H_3$	H	$(COOH)_2$	-	1	-
$2,4,5-(Cl)_3-C_6H_2$	H	$(COOH)_2$	0	-	-
$2-Cl,4-OCH_3C_6H_3$	H	$(COOH)_2$	-	2	-
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	CH_3	HNO_3	0	-	-
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	C_2H_5	HNO_3	-	0	0
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_3H_7	HNO_3	-	0	0
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_4H_9	$11/2(COOH)_2$	-	2	-
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_5H_{11}	HNO_3	-	0	0
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_6H_{13}	HNO_3	0	-	-
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_7H_{15}	HNO_3	-	2	-
$2,4-(Cl)_2-C_6H_3$	nC_8H_{17}	HNO_3	0	-	-

A.1. Profylaktisk virkning overfor Erysiphe polyphaga på agurker ved foliar behandling.

Unge agurkeplanter på étbladsstadiet sprøjtedes med en vandig opløsning indeholdende 500, 250 eller 125 dpm af (I-a), mens kontrolplanterne ikke behandledes. Kunstig inficering med sporer af Erysiphe polyphaga foretoges ved let gnidning af planterne med et kraftigt inficeret blad på 4., 6. eller 8. dagen efter behandling. Den 18. og 34. dag efter behandlingen bestemtes procenten af bladoverflader, som var angrebet af svampen separat for de inficerede blade og for de nydannede blade. Resultaterne, som er gengivet i tabel I.1 er middelværdier for 5 planter, og er udtrykt i procent angreb i forhold til ubehandlet.

TABEL I.1: Profylaktisk virkning på (I-a) overfor Erysiphe polyphaga på agurk ved foliar behandling

Vurderingstidspunkt	18 dage efter behandling						34 dage efter behandling					
Inficeret på anført dag efter behandling	4		6		8		4		6		8	
Inficerede blade (a) eller nydannede blade (b)	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Koncentration af (I-a) i sprøjteopløsning												
Ubehandlede	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500 dpm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
250 dpm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
125 dpm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B. Profylaktisk virkning overfor Erysiphe graminis på byg ved jordbehandling.

Bygplanter behandledes ved vanding med 100 ml pr. plante af en vandig opløsning indeholdende 1000, 100 eller 10 dpm af (I-a). Kontrolplanter modtog samme volumen af opløsningen uden (I-a). Naturlig infektion, som normalt forekommer, når planterne holdes i drivhus i nærheden af inficerede planter vurderedes 16 dage efter behandlingen ved tælling af antallet af pletter på bladede. For hvert objekt anvendtes 5 planter, og resultaterne i tabel II er middelværdier udtrykt i procent angreb sammenlignet med kontrolplanterne.

TABEL II: Profylaktisk virkning af (I-a) overfor Erysiphe graminis på byg ved jordbehandling.

Dosis i mg (I-a) pr. plante	% angreb i forhold til kontrol
Kontrol	100
100 mg	0
10 mg	0
1 mg	53

C. Kurativ virkning overfor Erysiphe graminis på byg ved bladbehandling.

Bygplanter angrebet af Erysiphe graminis sprøjtedes med en vandig opløsning indeholdende (I-a) i den anførte koncentration. På 16. dagen efter behandlingen bestemtes antallet af pletter pr. plante. Pr. objekt anvendtes 5 planter, og resultaterne, som er anført i tabel III er

middelværdier udtrykt i procent angreb i forhold til kontrol.

TABEL III: Kurativ virkning af (I-a) overfor Erysiphe graminis på byg ved bladbehandling.

Koncentration af (I-a) i sprøjteopløsning	% angreb i forhold til kontrol
0	100
1000 dpm	0
100 dpm	1,5
10 dpm	25

D. Profylaktisk virkning af (I-a) overfor Podosphaera leuchotricha på æblestiklinger ved sprøjtning.

Et år gamle æblestiklinger sprøjtedes med en vandig opløsning indeholdende (I-a) i den angivne koncentration. Planterne inficeredes kunstigt som beskrevet i forsøg "A" med sporer af Podosphaera leuchotricha 1 dag efter behandling og inkuberedes i 36 timer. Graden af fungalt angreb vurderedes 25 dage efter behandlingen ved tælling af antallet af pletter. Pr. objekt anvendtes 2 planter, og resultaterne, som er anført i tabel IV, er middelværdier udtrykt i procent angreb i forhold til kontrol.

TABEL IV: Profylaktisk virkning af (I-a) overfor Podosphaera leucotricha på æblestiklinger ved sprøjtning.

Koncentration af (I-a) i sprøjteopløsning	% angreb i forhold til kontrol
0	100
100 dpm	0
10 dpm	6

E. Aktivitet overfor Thielaviopsis sp.

Skiver af kartoffel og porre, 5 mm tykke, dyppedes i en vandig testopløsning indeholdende (I-a) i den anførte koncentration. Efter dypning anbragtes skiverne på filtrerpapir i en stor formstofbakke, og bakken dækkedes med glas. Kunstig inficering foretoges på behandlingsdagen ved sprøjtning af skiverne med en koncentreret suspension af sporer af Thielaviopsis sp., og skiverne inkuberedes ved stuetemperatur.

Svampevækst på skiverne vurderedes 6 dage efter behandling ved at skønne den af svampen angrebne overflade. Resultaterne, som er anført

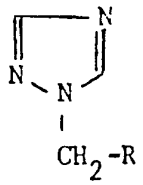
i tabel V, er udtrykt i procent angreb i forhold til kontrollen.

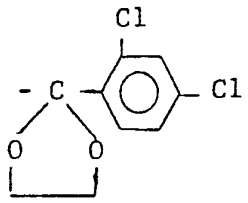
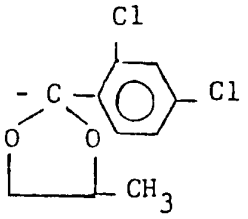
TABEL V: Aktivitet af (I-a) overfor Thielaviopsis sp.

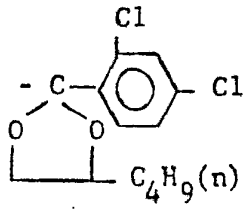
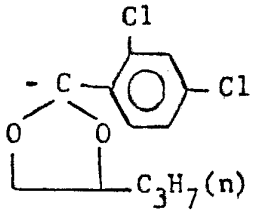
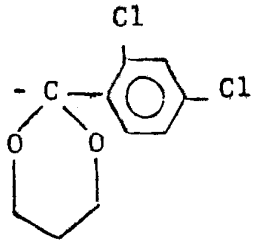
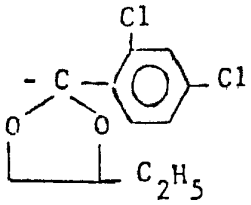
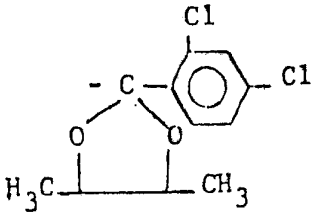
Koncentration af (I-a) i testopløsningen i dpm.	% angreb sammenlignet med kontrol	
	Kartoffel	Porre
0	100	100
1000	0	0
100	0	0
10	0	42,8
1	11	100

SAMMENLIGNINGSFORSØG

Fungicider ifølge opfindelsen indeholdende forbindelserne

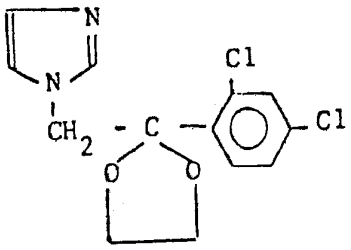


Nr.	R
1	
2	

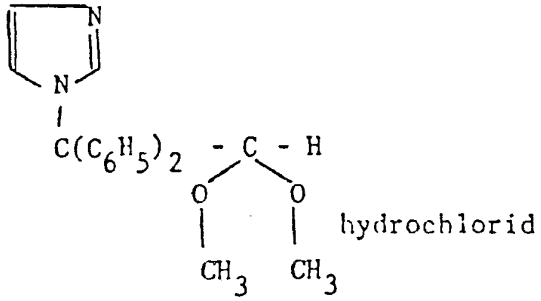
Nr.	R
3	
4	
5	
6	
7	

sammenlignedes med forbindelsen:

A



ifølge USA patentskrift nr. 3.575.999 og forbindelsen

B 

ifølge USA patentskrift nr. 3.755.349 med hensyn til fungicid aktivitet.

Testmetoder

1. Virkning mod Puccinia triticina på hvedeplanter (Residual beskyttelsesvirkning)

6 dage gamle hvedeplanter sprøjtedes våddryppende med et substrat (indeholdende 600, 200, 60 og 20 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel.

24 timer senere inficeredes de behandlede planter ensartet med en sommerspore-suspension af svampen. Efter inkubation i 48 timer ved 95 - 100% relativ fugtighed og ca. 20°C anbragtes de inficerede planter i et drivhus ved ca. 22°C. Antallet og størrelsen af de inficerede områder tjente som kriterium til vurdering af testforbindelsens aktivitet. Hvedeplanter, som var behandlet med forbindelser nr. 1 til 7, var en smule kortere end de, som var behandlet med sammenligningsforbindelser A og B samt de ubehandlede kontrolplanter.

2. Virkning mod Venturia inaequalis på æbletræsstiklinger

(Residual beskyttelsesvirkning)

Æblestiklinger med nye skud på 10 - 20 cm længde sprøjtedes med en spray-emulsion (indeholdende 600, 200 og 60 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel. Efter 24 timer inficeredes de behandlede planter med en konidiospore-suspension af svampen. Planterne inkuberedes dernæst i 5 dage ved 90 - 100% relativ fugtighed og overførtes i yderligere 10 dage til et drivhus ved 20 - 24°C. En vurdering af skurv-angreb foretoges 15 dage efter, at planterne var blevet inficerede.

3. Virkning på Cercospora arachidicola på jordnødplanter

(Residual beskyttelsesvirkning)

Jordnødplanter, der var 10 til 15 cm høje, sprøjtedes med et spray-substrat (indeholdende 200, 60, 20 og 6 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel og inficeredes 48 timer senere med en konidia-suspension af svampen. De inficerede planter inkuberedes i 24 timer ved ca. 21°C

og høj fugtighed og anbragtes derefter i et drivhus indtil forekomst af de typiske bladpletter. Vurderingen af den fungicide virkning baseret på antallet og størrelsen af pletterne foretoges 12 dage efter infektionen.

4. Virkning mod Erysiphe graminis på bygplanter (Residual beskyttelsesvirkning)

Bygplanter af ca. 8 cm højde sprøjtedes med en spray-emulsion (indeholdende 200, 60, 20, 6 og 2 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel. Efter 48 timer pudredes de behandlede planter med konidiosporer af svampen. De inficerede bygplanter opbevaredes i et drivhus ved ca. 22°C, og svampeangrebet vurderedes efter 10 dage.

5. Virkning mod Puccinia triticina på hvedeplanter (Systemisk virkning)

5 dage gamle hvedeplanter vandedes med et substrat (60, 20 og 6 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel. Man drog omsorg for, at substratet ikke kom i kontakt med plantens luftdele. Efter 48 timer inficeredes de behandlede planter ensartet med en sommerspore-suspension af svampen. Eter inkubation i 48 timer ved 95 - 100% relativ fugtighed og ca. 20°C anbragtes de inficerede planter i et drivhus ved ca. 22°C. Antallet og størrelsen af de inficerede områder tjente som kriterium til vurdering af aktiviteten af testforbindelsen. Hvedeplanter, som var behandlet med forbindelserne nr. 1 til 7 var en smule kortere end de, der var behandlet med sammenlignings-forbindelserne A og B samt de ubehandlede kontrolplanter.

6. Virkning mod Erysiphe graminis på bygplanter (Systemisk virkning)

8 cm høje bygplanter vandedes med et substrat (60, 20, 6 og 2 ppm aktiv bestanddel) fremstillet ud fra et befugteligt pulver af den aktive bestanddel. Efter 48 timer pudredes de behandlede planter med konidiosporer af svampen. De inficerede bygplanter anbragtes i et drivhus ved ca. 22°C, og svampeangrebet vurderedes efter 10 dage.

Forsøgsresultater

De opnåede resultater fremgår af tabel VIII nedenfor, hvor koncentrationen af den aktive bestanddel er givet i ppm (600 ppm = 0,06% aktiv bestanddel),
i forsøg 1-4 (residual aktivitet) med hensyn til testsubstrat og i forsøg 5-6 (systemisk aktivitet) med hensyn til jordvolumen.

Aktiviteten er udtrykt som det procentuelle angreb i sammenligning med ubehandlede kontrolplanter (= 100%). Det procentuelle angreb falder i et af følgende fire områder:

0 = 0 - 5 % angreb
1 = 5 - 20 % angreb
2 = 20 - 50 % angreb
3 = 50 -100 % angreb (forbindelsen inaktiv)

Hvert forsøg blev foretaget 2 gange.

Forbindelse nr.	Puccinia residual				Venturia residual			Cercospora residual				Erysiphe residual					Puccinia systemisk			Erysiphe systemisk			
	600	200	60	20	600	200	60	200	60	20	6	200	60	20	6	2	60	20	6	60	20	6	2
1	0	1	0	0	0	1	3	0	2	3	2	0	0	1	2	3	0	2	3	0	0	1	2
	0	1	1	0	1	1	3	0	2	3	2	0	0	1	2	3	0	2	3	0	0	1	3
2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	1	2	0	0	1	0	1	1	2
	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	2	0	0	1	1	2	0	0	2	0	1	1	2
3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	2	3	0	1	1	2
	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2	2	3	0	1	2	3
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	1	1
	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	2	0	0	1	1
5	0	0	2	3	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	1	2
	0	1	2	3	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	1	2	0	1	1	0	0	1	2
6	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	1	0	1	2	3
	0	2	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	1	0	1	2	3
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1
	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	2
A	1	2	2	1	1	1	3	1	1	2	1	0	0	1	2	3	0	3	3	0	1	2	3
	2	2	3	2	1	2	3	1	1	2	1	0	0	1	2	3	1	3	3	0	1	2	3
B	1	1	2	3	3	3	3	2	3	3	2	0	1	1	2	3	1	1	3	2	3	3	3
	1	2	2	3	3	3	3	2	3	3	2	0	1	1	2	3	1	2	3	2	3	3	3

De omhandlede fungicider kan anvendes i passende opløsningsmidler eller fortyndingsmidler i form af emulsioner, suspensioner, dispersioner eller salver, på passende faste eller halvfaste bæresubstanser i ordinære eller syntetiske sæber, detergenter eller dispersionsmedier, om ønsket sammen med andre forbindelser med arachnicide, insekticide, ovicide, fungicide eller baktericide virkninger eller sammen med inaktive additiver.

Faste bæresubstanser, som er egnet til fremstilling af præparater på pulverform, omfatter forskellige inerte, porøse og pulverformige fordelingsmidler af uorganisk eller organisk natur, som f.eks. tricalciumphosphat, calciumcarbonat i form af tildannet kridt eller formalet limsten, kaolin, bolus,bentonit, talkum, kieselguhr og borsyre; pulveriseret kork, savsmuld og andre fine pulverformige materialer af vegetabilsk oprindelse er også egnede bærersubstanser.

Den aktive bestanddel blandes med disse bærersubstanser, f.eks. ved at formales dermed. Alternativt imprægneres det inerte bærestof med en opløsning af den aktive komponent i et let flygtigt opløsningsmiddel, og opløsningsmidlet elimineres dernæst ved opvarmning eller ved filtrering under sugning ved reduceret tryk. Ved tilsætning af befugtnings- og/eller dispergeringsmidler kan sådanne pulverformige præparater også gøres let befugtelige med vand, således at suspensioner opnås.

Inerte opløsningsmidler, som anvendes til fremstilling af flydende præparater, bør fortrinsvis ikke være let brændbare og bør såvidt muligt være lugtløse og såvidt muligt ikke toxiske for varmblodede dyr eller planter i de relevante omgivelser. Egnede opløsningsmidler til dette formål er højtkogende olier, f.eks. af vegetabilsk oprindelse eller lavere kogende opløsningsmidler med et flammepunkt på mindst 30°C, som f.eks. polyethylenglycol, isopropanol, dimethylsulfoxid, hydrogenerede naphthalener og alkylerede naphthalener. Det er naturligvis også muligt at anvende blandinger af opløsningsmidler. Opløsninger kan fremstilles på den sædvanlige måde, om nødvendigt med bistand af opløsningsfremmende midler. Andre flydende former, som kan anvendes, består af emulsioner eller suspensioner af den aktive forbindelse i vand eller egnede inerte opløsningsmidler eller koncentrater til fremstilling af sådanne emulsioner, der kan indstilles direkte på den ønskede koncentration. Til dette formål kan den aktive bestanddel f.eks. blandes med et dispergerings- eller emulgeringsmiddel. Den aktive bestanddel kan også opløses eller dispergeres i et passende inert opløsningsmiddel, og samtidig eller senere blandes med et dispergerings- eller emulgeringsmiddel.

Det er også muligt at anvende halvfaste bærersubstanser af en cremet salve, pastanatur eller voksagtig natur, hvori den aktive komponent kan inkorporeres om nødvendigt ved hjælp af opløsningsfremmende midler og/eller emulgeringsmidler. Vaseline og andre cremegrundlag er eksempler på halvfaste bærersubstanser.

Endvidere er det muligt at anvende den aktive komponent i form af aerosoler. Til dette formål opløses eller dispergeres den aktive komponent om nødvendigt ved hjælp af passende inerte opløsningsmidler, som bærervæsker, såsom difluordichlormethan, der ved atmosfærisk tryk koger ved en temperatur under stuetemperatur eller i andre flygtige opløsningsmidler. På denne måde opnås opløsninger under tryk, der ved udsprøjtning danner aerosoler, som er særligt egnede til kontrol eller bekæmpelse af fungi og bakterier, f.eks. i lukkede kamre og lagerlokaler og til påføring på vegetation til udryddelse eller hindring af infektioner af fungi eller bakterier.

De omhandlede forbindelser og præparater deraf kan påføres ved hjælp af konventionelle metoder. F. eks. kan et svampeangreb eller et materiale, der skal behandles eller beskyttes mod angreb af svampe, behandles med de omhandlede midler ved pudring, stænkning, sprøjtning, børstning, dypning, smøring, imprægnering eller på andre egnede måder.

Når de aktive forbindelser anvendes i kombination med egnede bærere, f.eks. i opløsning, suspension, pudder, salve, emulsion og lignende former, iagttages en høj aktivitet over et meget stort fortyndingsområde. F.eks. har det vist sig, at koncentrationer af den aktive bestanddel varierende fra 0,1 til 10 vægtprocent baseret på vægten af det anvendte præparat er effektive til bekæmpelse af fungi. Naturligvis kan højere koncentrationer også anvendes, hvis det er ønskeligt i en given situation.

Fremstillingen af de aktive bestanddele og mellemprodukter dertil belyses nærmere i de følgende eksempler. Medmindre andet er anført, er alle dele vægtdele.

Eksempel 1

En omrørt og afkølet (0°C) opløsning af 30 dele 1-(4-amino-2-methoxyphenyl)ethanon i 360 dele koncentreret saltsyre, 75 dele vand og 30 dele eddikesyre diazoteres med en opløsning af 17,25 dele natriumnitrit i 200 dele vand. Efter omrøring i 30 minutter ved 0°C hældes det hele på en opløsning af 30 dele kobber(I)chlorid i 240 dele koncentreret saltsyre under omrøring. Blandingen opvarmes i 1 time ved 60°C.

Efter afkøling til stuetemperatur ekstraheres produktet to gange med 2,2'-oxybispropan. De forenede ekstrakter vaskes i rækkefølge med vand, fortyndet natriumhydroxidopløsning og igen to gange med vand, tørres, filtreres og inddampes til dannelse af 28 dele (76%) 1-(4-chlor-2-methoxy phenyl)ethanon, smeltepunkt 55°C.

Eksempel 2

Til en omrørt blanding af 78,8 dele 2-brom-1-(4-brom-2-methylphenyl)-1-ethanon og 200 dele butanol sættes 3 dele 4-methylbenzensulfonsyre og 225 dele benzen. Dernæst tilsættes dråbevis 33,5 dele 1,2-ethandiol. Når dette er sket, fortsættes omrøringen natten over ved tilbagesvalingstemperatur med vand-separator. Reaktionsblandingen inddampes, og remanensen opløses i 2,2'-oxybispropan. Opløsningen omrøres med 15 dele koncentreret natriumhydroxidopløsning. Lagene skilles, og den vandige fase ekstraheres med 2,2'-oxybispropan. De forenede organiske lag vaskes med vand (til neutralisation), tørres, filtreres og inddampes. Den faste remanens krystalliseres fra methanol til dannelse af 30,5 dele 2-(brommethyl)-2-(4-brom-2-methylphenyl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 86°C.

Eksempel 3

Ved anvendelse af fremgangsmåden i eksempel 2 og anvendelse af en ækvivalent mængde af en passende 1-aryl-2-brom-1-ethanon i stedet for den der anvendte 2-brom-1-(4-brom-2-methylphenyl)-1-ethanon fremstilles følgende 2-aryl-2-brommethyl-1,3-dioxolaner:

4-[2-(brommethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]benzonitril, smeltepunkt 92,4°C,

2-(brommethyl)-2-(2-naphthalenyl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 64°C.

Eksempel 4

57 dele 1-(5-chlor-2-thienyl)-1-ethanon opløses i 220 dele 1,2-ethandiol ved 50°C. Under omrøring tilsættes dråbevis i løbet af et tidsrum af 1 time 64 dele brom, uden ydre opvarmning. Efter omrøring i 1 time ved stuetemperatur tilsættes 4 dele 4-methylbenzensulfonsyre og 360 dele benzen. Det hele omrøres og tilbagesvales natten over med vand-separator. Reaktionsblandingen inddampes, og remanensen opsamles i 2,2'-oxybispropan. Den resulterende opløsning vaskes i rækkefølge en gang med fortyndet natriumhydroxidopløsning og tre gange med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen destilleres til dannelse af 73,3 dele (64,5%) 2-(brommethyl)-2-(5-chlor-2-thienyl)-1,3-dioxolan, kogepunkt 125-127°C ved 0,1 mm tryk.

Eksempel 5

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 4 og under anvendelse af en ækvivalent mængde af en passende 1-aryl-1-ethanon i stedet for den der anvendte 1-(5-chlor-2-thienyl)-1-ethanon fremstilles følgende 2-aryl-2-(brommethyl)-1,3-dioxolaner:

2-(brommethyl)-2-(9H-fluoren-2-yl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 90°C,

2-(brommethyl)-2-(3-brom-4-methylphenyl)-1,3-dioxolan, kogepunkt 126-130°C ved 0,1 mm tryk,

2-(brommethyl)-2-(4-iodphenyl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 74°C,

2-(brommethyl)-2-(4-chlor-2-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 110°C, og

2-(brommethyl)-2-(2,4-dibromphenyl)-1,3-dioxolan, smeltepunkt 96°C.

Eksempel 6

A. Til en omrørt opløsning af 2,3 dele natrium i 120 dele methanol sættes 6,9 dele 1H-1,2,4-triazol i 150 dele dimethylformamid. Methanolen fjernes ved normalt tryk til en indre temperatur på 130°C. Dernæst tilsættes 25 dele 2-(brommethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan. Reaktionsblandingen omrøres og tilbagesvales i 3 timer. Den henstår til afkøling til stuetemperatur og hældes på vand. Det udfældede produkt frafiltreres og krystalliseres fra diisopropylether (aktiveret trækul), til dannelse af 12 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl] 1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 109,9°C.

B. 6 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol omdannes til nitratsaltet i 2,2'-oxybispropan. Efter afkøling frafiltreres saltet og krystalliseres to gange fra 2-propanon til dannelse af 3 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 172,7°C.

C. 6 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol omdannes til sulfatsaltet i 2,2'-oxybispropan. Det dannede sulfatsalt frafiltreres og krystalliseres fra 2-propanol. Produktet frafiltreres og omkrystalliseres fra ethanol (aktiveret trækul) til dannelse efter tørring af 6 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,sulfat, smeltepunkt 207,1°C.

Eksempel 7

Til en omrørt opløsning af 2,3 dele natrium i 80 dele methanol sættes 6,9 dele 1H-1,2,4-triazol og 2 dele natriumiodid i 100 dele N,N-dimethylformamid. Methanolen fjernes ved normalt tryk til en indre

temperatur på 130°C. Dernæst tilsættes 34,4 dele 2-(brommethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan, og det hele omrøres og tilbagesvales i 3 timer. Reaktionsblandingen hældes på vand, og produktet ekstraheres to gange med diisopropylether. Ekstrakten vaskes med vand, og et overskud af koncentreret salpetersyre tilsættes. Det rå nitratsalt frafiltreres og krystalliseres fra en blanding af 2-propanol og diisopropylether til dannelse af 15 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 137,8°C.

Eksempel 8

Til en omrørt natriummethoxidopløsning fremstillet ud fra 2,8 dele natrium i 48 dele methanol sættes 8,3 dele 1H-1,2,4-triazol. Efter omrøring i 30 minutter ved stuetemperatur tilsættes 135 dele N,N-dimethylformamid, og methanolen afdampes. Dernæst tilsættes en blanding af 24,3 dele 2-(brommethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan og 3 dele kaliumiodid, og det hele omrøres og tilbagesvales i 3 timer. Reaktionsblandingen afkøles til stuetemperatur og hældes på vand. Ved skrabning udfælder produktet. Det suges fra, vaskes med vand, tørres og krystalliseres fra en blanding af ethanol og 2,2'-oxybispropan (1:5 efter volumen) til dannelse af 10,9 dele (43,7%) 1-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 127,3°C.

Eksempel 9

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 8 og ved anvendelse af en ækvivalent mængde af en passende 2-aryl-2-(brommethyl)-1,3-dioxolan i stedet for den der anvendte 2-(brommethyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan opnås følgende 1,2,4-triazoler:

1-[2-(4-nitrophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 160,1°C.

1-[2-(3-chlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 113,9°C,

1-[2-(4-bromphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 135,9°C,

1-[2-(3-methylphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 105,4°C,

1-[2-(3-bromphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 115,4°C, og

1-[2-(3-nitrophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 154,1°C.

Eksempel 10

Til en omrørt natriummethoxidopløsning fremstillet ud fra 1,6 dele natrium i 48 dele methanol sættes 4,9 dele 1H-1,2,4-triazol. Efter omrøring i 1 time ved stuetemperatur tilsættes 135 dele N,N-dimethylformamid. Methanolen afdestilleres ved normalt tryk til en indre temperatur på 130°C. Dernæst tilsættes successivt 17,4 dele 2-(brommethyl)-2-(2,3,4-trichlorphenyl)-1,3-dioxolan og 3 dele kaliumiodid. Det hele omrøres og tilbagesvales natten over. Efter afkøling til stuetemperatur hældes reaktionsblandingen på vand. Ved skrabning udfælder produktet, som frafiltreres og vaskes med vand. Produktet, opløst i trichlormethan, renses ved søjlekromatografi over silicagel under anvendelse af en blanding af trichlormethan og 5% methanol som elueringsmiddel. De rene fraktioner opsamles og elueringsmidlet afdampes. Remanensen krystalliseres fra en blanding af 2,2'-oxybispropan og methanol (9:1 efter volumen) til dannelse af 9,3 dele (55,5%) 1-[2-(2,3,4-trichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 181,4°C.

Eksempel 11

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 10 og under anvendelse af ækvivalente mængder af de passende udgangsmaterialer fremstilles følgende:

1-[2-(9H-fluoren-2-yl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 186,8°C,

1-[2-(5-chlor-2-thienyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 117,4°C,

1-[2-(3-brom-4-methylphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 120,7°C,

1-[2-(4-brom-2-methylphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 148,1°C, og

1-[2-(4-chlor-2-methylphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, smeltepunkt 147,9°C.

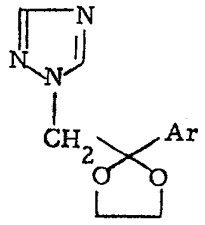
Eksempel 12

Til en omrørt natriummethoxidopløsning fremstillet ud fra 2,8 dele natrium i 56 dele methanol sættes en blanding af 8,3 dele 1H-1,2,4-triazol og 135 dele N,N-dimethylformamid. Methanolen fjernes ved normalt tryk, til en indre temperatur på 130°C er nået. Dernæst tilsættes 27,8 dele 2-(brommethyl)-2-(2-chlorphenyl)-1,3-dioxolan og 3 dele kaliumiodid. Det hele omrøres og tilbagesvales i 6 timer. Reaktionsblandingen får lov at afkøle til stuetemperatur, hældes på vand, og

produktet ekstraheres tre gange med 1,1'-oxybisethan. De forenede ekstrakter vaskes to gange med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen omdannes til ethandioatsalt i 4-methyl-2-pentanon. Saltet frafiltreres og omkrystalliseres fra 4-methyl-2-pentanon til opnåelse af 16 dele 1-[2-(2-chlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 156,5°C.

Eksempel 13

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 12 og under anvendelse af ækvivalente mængder af de passende udgangsmaterialer fremstilles følgende 1,2,4-triazolethandioatsalte:



Ar	Syresalt	Smeltepunkt
2-Br-C_6H_4	$(COOH)_2$	172,1°C
3-OCH_3-C_6H_4	$(COOH)_2$	155,6°C
2-CH_3-C_6H_4	$(COOH)_2$	177,1°C
4-F-C_6H_4	$(COOH)_2$	185,5°C
4-CH_3-C_6H_4	$(COOH)_2$	151,2°C
4-Cl-C_6H_4	$(COOH)_2$, H_2O	169,1°C
4-OCH_3-C_6H_4	$(COOH)_2$	187,1°C
2-naphthalenyl	$(COOH)_2$	175°C
2,5-$(Cl)_2$-C_6H_3	$(COOH)_2$	173,7°C
4-CN-C_6H_4	$(COOH)_2$	186,3°C
3,4-$(Cl)_2$-C_6H_3	$(COOH)_2$	182,2°C
2-thienyl	$(COOH)_2$	144,5°C
2,4-$(Br)_2$-C_6H_3	$(COOH)_2$	190,3°C

Eksempel 14

Til en omrørt natriummethoxidopløsning fremstillet ud fra 2,3 dele natrium i 48 dele methanol sættes 6,9 dele 1H-1,2,4-triazol. Efter omrøring i 30 minutter ved stuetemperatur tilsættes 135 dele N,N-dimethylformamid. Methanolen afdestilleres ved normalt tryk til en indre temperatur på 130°C. Dernæst tilsættes successivt 3 dele kaliumiodid og 16,4 dele 2-(brommethyl)-2-(o-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan. Det

hele omrøres og tilbagesvales i 18 timer. Efter afkøling til stuetemperatur, hældes reaktionsblandingen på vand, og den resulterende opløsning ekstraheres tre gange med trichlormethan. De forenede ekstrakter vaskes fire gange med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen renses ved søjlekromatografi over silicagel under anvendelse af en blanding af trichlormethan og 5% methanol som elueringsmiddel. De rene fraktioner opsamles og elueringsmidlet afdampes. Remanensen omdannes til ethandioatsaltet i 4-methyl-2-pentanon. Saltet frafiltreres og omkrystalliseres fra en blanding af 2-propanon og 2,2'-oxybispropan (2:1 efter volumen), hvilket giver 5,5 dele (26%) 1-[2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 166,4°C.

Eksempel 15

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 14 og under anvendelse af ækvivalente mængder af et passende udgangsmateriale fremstilles følgende 1,2,4-triazolethandioatsalte:

1-[2-(4-iodphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 169,8°C,

1-[2-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 204,4°C,

1-[2-(2,3-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 188,4°C,

1-[2-(4-chlor-2-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 173,2°C,

1-[2-(2,4,5-trichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 178,4°C, og

1-[2-(2-chlor-4-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolethandioat, smeltepunkt 188,2°C.

Eksempel 16

Til en omrørt blanding af 9,5 dele 1H-1,2,4-triazol og 225 dele N,N-dimethylformamid sættes portionsvis 4,2 dele af en 78% natriumhydriddispersion. Efter omrøring indtil opskumningen ophører, tilsættes 16 dele 2-(brommethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan, og omrøringen fortsættes i 5 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Reaktionsblandingen afkøles og hældes på vand. Produktet ekstraheres tre gange med 2,2'-oxybispropan. De forenede ekstrakter vaskes med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen renses ved søjlekromatografi over silicagel under anvendelse af en blanding af trichlormethan og 2% methanol som elueringsmiddel. Den første fraktion opsamles, og elue-

ringsmidlet afdampes. Remanensen omdannes til nitratsaltet i 2,2'-oxybispropan. Saltet frafiltreres og krystalliseres fra en blanding af 2-propanon og petroleumsether til dannelse af 8,2 dele (45%) 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 132,6°C.

Eksempel 17

Til en omrørt natriummethoxidopløsning fremstillet ud fra 3,8 dele natrium i 40 dele methanol sættes 11,5 dele 1H-1,2,4-triazol og 225 dele N,N-dimethylformamid. Methanolen afdestilleres, indtil en indre temperatur på 150°C. Efter tilsætning af 19 dele 2-(brommethyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan omrøres det hele og tilbagesvales i 4 timer. Reaktionsblandingen afkøles og hældes på vand. Produktet ekstraheres tre gange med 2,2'-oxybispropan. De forenede ekstrakter vaskes med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen renses ved søjlekromatografi over silicagel under anvendelse af en blanding af trichlormethan og 2% methanol som elueringsmiddel. Den første fraktion opsamles, og elueringsmidlet afdampes. Remanensen omdannes til nitratsaltet i 2,2'-oxybispropan. Saltet frafiltreres og omkrystalliseres fra en blanding af 4-methyl-2-pentanon og 2,2'-oxybispropan, hvilket givet 10,5 dele (49%) 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 119,8°C.

Eksempel 18

Analogt med fremgangsmåden i eksempel 17 og under anvendelse af ækvivalente mængder af et passende udgangsmateriale fremstilles følgende 1,2,4-triazolsyreadditionssalte:

1-[4-butyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolsesquiethandioat, smeltepunkt 111,6°C,

1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 130,3°C,

1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-hexyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 106,2°C,

1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-heptyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 96,8°C, og

1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-octyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,nitrat, smeltepunkt 110,6°C.

Eksempel 19

En blanding af 1,7 dele 1,3-propandiol, 1 del 4-methylbenzensulfonsyre og 90 dele methylbenzen omrøres og tilbagesvales i 30 minut-

ter med vand-separator. Dernæst tilsættes 7,1 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-2,2-dimethoxyethyl]-1H-1,2,4-triazol-4-methylbenzensulfonat, og omrøring ved tilbagesvaling fortsættes i 4 timer. Reaktionsblandingen afkøles, fortyndes med 1,1'-oxybisethan, og det hele vaskes med en fortyndet opløsning af natriumhydroxid og med vand. En koncentreret salpetersyreopløsning tilsættes, hvorefter nitratsaltet udfældes. Det frafiltreres og udkrystalliseres fra en blanding af 2-propanol og 2,2'-oxybispropan til dannelse af 2,2 dele (39%) 1-[2-2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, nitrat; smeltepunkt 143,1°C.

Eksempel 20

En blanding af 1,8 dele 2,3-butandiol, 1 del 4-methylbenzensulfonsyre og 90 dele methylbenzen destilleres azeotropt til tørhed (1 time). Dernæst tilsættes 7,1 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-2,2-dimethoxyethyl]-1H-1,2,4-triazol-4-methylbenzensulfonat, og der omrøres ca. 16 timer ved tilbagesvalingstemperatur. Reaktionsblandingen afkøles og fortyndes med en natriumhydroxidopløsning. Produktet ekstraheres med 1,1'-oxybispropan. Ekstrakten vaskes med vand, tørres, filtreres og inddampes. Remanensen omdannes til nitratsaltet i 2,2'-oxybispropan. Saltet frafiltreres og udkrystalliseres fra en blanding af acetonitril og 2,2'-oxybispropan. Produktet frafiltreres og tørres til opnåelse af 4,6 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, mononitrat; smeltepunkt 125°C.

Eksempel 21.

Præparaterne ifølge opfindelsen anvendes i de former, som er sædvanlige til kontrol af svampe, f.eks. som suspensioner, puddere eller opløsninger. Dette belyses nærmere nedenfor, hvor alle dele er vægtdele, medmindre andet er anført.

(1) SUSPENSION:

1 kg	...	1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,
2 l	...	teknisk xylen,
350 ml	...	overfladeaktivt middel,
vand	...	fortynd til ønsket koncentration af aktiv bestanddel.

1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolen danner en stabil vandig suspension, når den opløses i xylenen og emulgeres ved hjælp af det overfladeaktive middel.

(2) PUDDER:

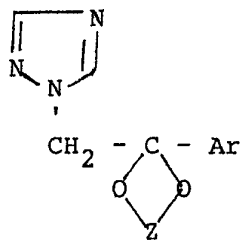
20 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol findeles med 360 dele talkum på en kuglemølle, hvorefter 8 dele olein tilsættes og findelingen fortsættes, og endelig blandes blandingen med 4 dele læsket kalk. Det dannede pulver kan udsprøjtes tilfredsstillende og har god afhæsionskraft. Det kan anvendes til pudring eller til plantebeskyttelsesformål.

(3) OPLØSNING:

5 dele 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol opløses i 95 dele alkyleret naphthalen og anvendes som en spray til behandling af fungusinficerede subjekter eller på vægge, gulve eller andre objekter for at hindre infektion af fungi.

PATENTKRAV

1. Fungicid til anvendelse ved plantebeskyttelse indeholdende et inert bærermateriale og som aktiv bestanddel en 1-(β-aryl)ethyl-1H-1,2,4-triazolketal, KENDETEGNET ved, den almene formel:



eller syreadditionssalte deraf, hvori:

Z betegner en alkylengruppe med formlen: $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$ eller $-CH_2-CH(alkyl)-$, hvori alkylgruppen har 1-10 carbonatomer, og

Ar betegner phenyl, substitueret phenyl, thienyl, halogenthienyl, naphthyl eller fluorenyl, hvori "substitueret phenyl" betyder en phenylgruppe med 1-3 substituenter udvalgt uafhængigt fra gruppen bestående af halogen, (C_{1-6})alkyl, (C_{1-6})alkyloxy, cyano eller nitro.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol eller syreadditionssalte deraf.

3. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol eller syreadditionssalte deraf.

4. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol eller syreadditionssalte deraf.

5. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den aktive bestanddel er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol eller syreadditionssalte deraf.

Fremdragne publikationer:
USA patenter nr. 3575999, 3755349.

Langkjær København