

Brevet N°

8477

du 25 avril 1983

Titre délivré : 17 NOV 1983

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: SCHERING AKTIENGESellschaft BERLIN UND BERG- (1)
KAMEN, 170-178 Müllerstrasse, à 1000 BERLIN 65, Allemagne
Fédérale, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant (2)
en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-cinq avril 1983 quatre-vingt-trois (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

"1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile, Verfahren zur Herstellung (4)
dieser Verbindungen sowie diese enthaltende biozide Mittel".

2. la délégation de pouvoir, datée de BERLIN le 3 février 1983.

3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;

4. // planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 25 avril 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
voir au verso (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) Allemagne Fédérale
le 26 avril 1982 (No. P 32 16 301.0) (8)

au nom de la déposante (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, blé. Royal (10)

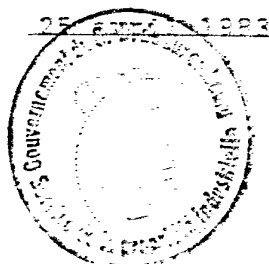
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p/d.

A. 63007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu d'être représenté par un agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 1, 12 ou 18 mois.

Carlo SKOTSCH, Kaiserin-Augusta-Allee 83, à 1000 BERLIN 10, Allemagne
Fédérale

- Dietrich BAUMERT, Schulzendorferstrasse 108 b, à 1000 BERLIN 28,
Allemagne Fédérale

- Hansjörg KRÄHMER, Fürsteddamm 10 a, à 1000 BERLIN 28, Allemagne Fédérale

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

der Patent/*Gbm.*/- Anmeldung

IN: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 26. April 1982



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN

Betr.: "1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile, Verfahren zur Herstell
dieser Verbindungen sowie diese enthaltende bioziide Mitt

Der Text enthält:

Eine Beschreibung: Seite 6 bis 46

gefolgt von :

Patentansprüchen : Seite 1 bis 5

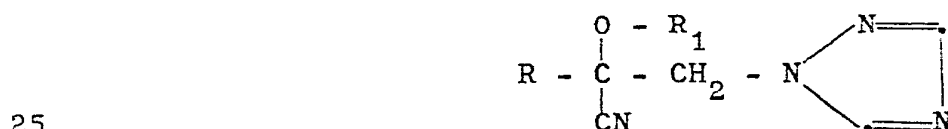


5 Die Erfindung betrifft neue 1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende biozide Mittel insbesondere mit fungizider Wirkung.

10 Imidazolyl-propionitrilderivate mit fungizider Wirkung sind bereits bekannt (DE-OS 26 04 047). Diese weisen jedoch ein relativ enges Wirkungsspektrum auf, was unbefriedigend ist.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Propionitrilderivate zu entwickeln, welche breit gefächerte Anwendungsmöglichkeiten insbesondere auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes eröffnen und ein breites fungizides Wirkungsspektrum aufweisen.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Imidazolylpropionitrile der allgemeinen Formel



in der

30 R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und

35 R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₃-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₈)-Alkynyl oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Phenylalkylrest bedeuten

und deren Säureadditionssalze mit anorganischen und organischen Säuren.

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind im weitesten Sinne
biozid wirksam, zeichnen sich jedoch insbesondere durch eine
fungizide Wirkung aus, worin sie überraschenderweise bekann-
te Wirkstoffe analoger Konstitution und Wirkungsrichtung
übertreffen.

10

Die fungizide Wirkung erstreckt sich überraschenderweise
gegen Pilze unterschiedlichster systematischer Stellung.
Bei der Behandlung oberirdischer Pflanzenteile schützen
sie gegen windbürtige Krankheitserreger. Gegen samenüber-
tragbare Krankheitserreger kann man die Verbindungen zur
15 Saatgutbehandlung einsetzen. Außerdem wirken diese syste-
misch, das heißt, sie werden von den Wurzeln der Pflanzen
zum Beispiel nach Einbringung bei der Saat aufgenommen,
werden in die oberirdischen Teile der Pflanze transportiert
20 und schützen diese gegen Krankheitserreger.

20

Als weitere Wirkungen sind zu nennen eine wuchsregulatori-
sche und eine bakterizide Wirkung.

25

Wegen des erkannten breiten Wirkungsspektrums eignen sich
die Verbindungen nicht nur zum Schutz von Kulturpflanzen,
sondern auch zum Materialschutz und zur Bekämpfung human-
pathogener und tierpathogener Mikroben, woraus sich breit
gefächerte Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

30

Je nach der speziellen Bedeutung der Substituenten ergeben
sich hierbei schwerpunktmäßige Anwendungsgebiete, bei denen
die Verbindungen herausragende Wirkungen entfalten. So kön-
nen diese jeweils als Fungizide, Pflanzenwachstumsregulato-
ren oder Bakterizide eingesetzt werden.

35

In den durch die allgemeine Formel I gezeichneten Verbindun-
gen können zum Beispiel bedeuten:

-8-

40/
Vorstand: Dr. Herbert Asmus, Dr. Christian Brunn, Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hähne, Karl Otto Mitherscheid, Dr. Horst Witze,
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Edward J. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheckkonto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl: 100 700 10
Berliner Handelsbank AG, Berlin, Konto-Nr. 105 7005 00, Bankleitzahl: 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5002, Bankleitzahl: 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank - , Berlin,
Konto-Nr. 14-302, Bankleitzahl: 100 222 00

- 5 R 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Jodphenyl, 3-Jodphenyl, 4-Jodphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Äthylphenyl, 10 3-Äthylphenyl, 4-Äthylphenyl, 2-Propylphenyl, 3-Propylphenyl, 4-Propylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 3-Isopropylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 2-Butylphenyl, 3-Butylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-sek-Butylphenyl, 3-sek.-Butylphenyl, 4-sek.-Butylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 3-tert.-Butylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 15 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Äthoxyphenyl, 3-Äthoxyphenyl, 4-Äthoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 3-Methylthiophenyl, 4-Methylthiophenyl, 2-Äthylthiophenyl, 3-Äthylthiophenyl, 4-Äthylthiophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 20 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Fluor-4-methoxyphenyl, 3-Chlor-5-nitrophenyl, 4-Chlor-2-fluorphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl, oder 2-Chlor-2-nitrophenyl und
- 25 R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Isopropyl, 2,2-Dimethylpropyl-1, 3,3-Dimethyl-butyl-2, (C₃-C₈)-Alkenyl, zum Beispiel 2-Buten-1-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Phenylalkyl, zum Beispiel Benzyl, 2-Fluorbenzyl, 3-Fluorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 2-Brombenzyl, 3-Brombenzyl, 4-Brombenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 2,6-Dichlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2-Nitrobenzyl, 3-Nitrobenzyl, 4-Nitrobenzyl, 2-Trifluormethylbenzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Äthoxybenzyl, 3-Äthoxybenzyl, 4-Äthoxybenzyl, 2-Propoxybenzyl, 3-Propoxybenzyl, 4-Propoxybenzyl, 2-Butoxybenzyl, 3-Butoxybenzyl, 4-Butoxybenzyl, 2-Methylthiobenzy, 3-Methylthio-

5 benzyl, 4-Methylthiobenzyl, 2-Äthylthiobenzyl, 3-Äthylthio-
benzyl, 4-Äthylthiobenzyl, 2-Butylthiobenzyl, 3-Butylthio-
benzyl, 4-Butylthiobenzyl.

10 Als anorganische und organische Säure zur Bildung der Säure-
additionssalze sind beispielsweise zu nennen, die Halogen-
wasserstoffsäure, wie zum Beispiel die Chlorwasserstoffsäure
und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Schwe-
felsäure, insbesondere Salpetersäure, mono- und bifunktio-
15 nelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel
Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Wein-
säure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure,
sowie Sulfonsäuren, wie zum Beispiel p-Toluolsulfonsäure
und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

20 Diese Säureadditionssalze können nach den üblichen Salzbil-
dungsverfahren, zum Beispiel durch Lösen einer Verbindung
der Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel und Hinzufü-
gen der Säure erhalten werden.

25 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch
eine fungizide Wirkung insbesondere diejenigen aus, bei de-
nen in der allgemeinen Formel I der Rest

30 R Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl,
2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl,
2-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl oder 2-Methylphenyl

und

35 R₁ Äthyl, Allyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder Hexyl
bedeuten.

- 5 Vorzugsweise sind hiervon solche Verbindungen zu nennen,
bei denen
R Phenyl, 4-Chlorphenyl oder 2-Methylphenyl und
R₁ Propyl, Isopropyl oder Butyl darstellen.
- 10 Von herausragender Wirkung sind die folgenden erfindungsge-
mäßten Verbindungen:
- 2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 15 2-Phenyl-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 2-(4-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 20 2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril
- 2-Hexyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 2-(4-Chlorphenyl)-2-propyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril
- 25 2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 30 2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril,
Hydronitrat
- 2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril, Hydronitrat
- 35 2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
itril,
- 2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 2-(2-Chlorphenyl)-2-butoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 40 2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitri

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen insbesondere fungizide Wirkungen, zeichnen sich aber gleichzeitig bei einer Reihe von Kulturpflanzen durch wachstumsregulatorische Effekte aus.

10 Je nach Pflanzenart und Aufwandmenge ergeben sich auch herbizide Effekte.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl qualitative und quantitative Veränderungen an Pflanzen als auch Veränderungen im Metabolismus der Pflanzen verursachen, sind sie
15 in die Klasse der Pflanzenwachstumsregulatoren einzustufen, die sich durch folgende Anwendungsmöglichkeiten auszeichnen:

Hemmung des vegetativen Wachstums bei holzigen und krautigen
20 Pflanzen zum Beispiel an Straßenrändern, Gleisanlagen u.a., um ein üppiges Wachstum zu unterbinden. Wuchshemmung beim Getreide, um das Lagern oder Umknicken zu unterbinden, bei Baumwolle zur Ertragserhöhung.

25 Beeinflussung der Verzweigung von vegetativen und generativen Organen bei Zier- oder Kulturpflanzen zur Vermehrung des Blütenansatzes oder bei Tabak und Tomate zur Hemmung von Seitentrieben.

30 Verbesserung der Fruchtqualität, zum Beispiel eine Zuckergehaltssteigerung beim Zuckerrohr, bei Zuckerrüben oder bei Obst, und eine gleichmäßigere Reife des Erntegutes, die zu höheren Erträgen führt.

35 Erhöhung der Widerstandskraft gegen klimatische Einflüsse wie Kälte und Trockenheit.

Beeinflussung des Latexflusses bei Gumpfpflanzen.

40

- 12 -

Formular-Nr.: 1439-9

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hanne - Karl Otto Mittelstenschneid - Dr. Horst W. Zier
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 53 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0051

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7006 00, Bankleitzahl 100 400
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

53 GC IV 42

5 Ausbildung parthenokarper Früchte, Pollensterilität und Geschlechtsbeeinflussung sind ebenfalls Anwendungsmöglichkeiten

10 Kontrolle der Keimung von Samen oder des Austriebs von Knospen.

Entlaubung oder Beeinflussung des Fruchtfalls zur Ernteerleichterung.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Beeinflussung des Wachstums von Beta-Rüben, zeigen aber auch bei Getreide, Soja und Baumwolle gewünschte wuchsregulatorische Effekte.

20 Die Aufwandmengen betragen je nach Anwendungsziel im allgemeinen von 0,05 bis 5 kg Wirkstoff/ha, gegebenenfalls können auch höhere Aufwandmengen eingesetzt werden.

25 Die Anwendungszeit richtet sich nach dem Anwendungsziel und den klimatischen Bedingungen.

30 Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Verbindungen breiter oder stärker wirksam als praxisbekannte Produkte gleicher Wirkungsrichtung.

Außer den vorbezeichneten Wirkungen entfalten die erfindungsgemäßen Verbindungen auch eine bakterizide Wirkung die weitere Anwendungsmöglichkeiten erlaubt.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

40

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Mannse - Karl Otto Mittelstentsch - Dr. Horst Witze
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eouard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 95 HRB 250 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postsparkonto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handelsgesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin, Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren
Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumit-
teln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen,
unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen,
beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Netz-,
10 Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser,
aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol,
Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd,
15 Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzen-
öle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel
Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkastein,
20 Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen:
zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylenalkylphenyl-
äther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehyd-
25 kondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzol-
sulfonsäuren und deren Salze.

Sofern die Wirkstoffe zur Saatgutbeizung Verwendung finden
sollen, können auch Farbstoffe zugemischt werden, um dem
30 gebeizten Saatgut eine deutlich sichtbare Färbung zu geben.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den ver-
schiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren.
Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichts-
35 prozent Wirkstoffe, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige
oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Ge-
wichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

40

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelscheid - Dr. Horst Wille
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 33 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 100 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-922, Bankleitzahl 100 202 00

-14-

5 Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen,
zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von
etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im so-
genannten "Low-Volume-" oder "Ultra-Low-Volume-Verfahren"
ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von soge-
10 nannten Mikrogranulaten.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die
folgenden Bestandteile eingesetzt:

15 A. Spritzpulver

a) 40 Gewichtsprozent Wirkstoff

25 Gewichtsprozent Tonmineralien

20 Gewichtsprozent Kieselsäure

10 Gewichtsprozent Zellpech

20 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis
einer Mischung des Calciumsalzes der Lig-
ninsulfonsäure mit Alkylphenolpolygly-
koläthern

25 b) 25 Gewichtsprozent Wirkstoff

60 Gewichtsprozent Kaolin

10 Gewichtsprozent Kieselsäure

30 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des
Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-
taurins und des Calciumsalzes der Lignin-
sulfonsäure

c) 10 Gewichtsprozent Wirkstoff

60 Gewichtsprozent Tonmineralien

35 15 Gewichtsprozent Kieselsäure

10 Gewichtsprozent Zellpech

40 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des
Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-
taurins und des Calciumsalzes der Lig-
ninsulfonsäure

5 B. Paste

45 Gewichtsprozent Wirkstoff

5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat

15 Gewichtsprozent Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylen-
oxid

10 2 Gewichtsprozent Spindelöl

10 Gewichtsprozent Polyäthylenglycol

23 Teile Wasser

C. Emulsionskonzentrat

15 25 Gewichtsprozent Wirkstoff

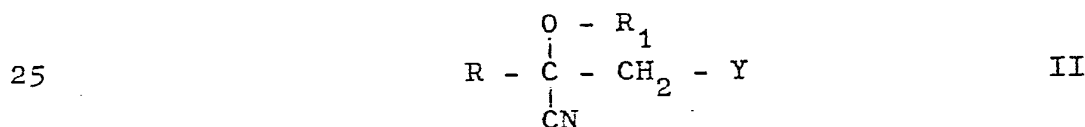
15 Gewichtsprozent Cyclohexanon

55 Gewichtsprozent Xylol

5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenylpolyoxyäthylen
oder Calciumdodecylbenzolsulfonat.

20

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Bei-
spiel herstellen, indem man Propionitrile der allgemeinen
Formel



mit 1,2,4-Triazol der Formel



35 oder dessen Alkaliverbindungen in Gegenwart eines Lösungs-
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt,
worin R und R₁ die oben genannte Bedeutung haben und Y Halo-
gen, oder den gegebenenfalls in der Seitenkette halogenier-
ten Alkylsulfonyloxy- oder Arylsulfonyloxy-Rest bedeuten.

40

-16-

5 Als Halogen ist beispielsweise zu nennen, Chlor, Brom oder Jod; als Alkylsulfonyloxy-Reste eignen sich zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl und die Trifluormethylsulfonyloxy-Gruppe und als Arylsulfonyloxy-Reste seien beispielsweise genannt die Benzylsulfonyloxy- und p-Toluolsulfonyloxy-Gruppen.

10

Die Reaktion kann sowohl mit einem Überschuß an 1,2,4-Triazol gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, als auch unter Zusatz einer starken Base, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumhydroxyd durchgeführt werden. Außerdem kann man 15 anstelle von 1,2,4-Triazol auch 1,2,4-Triazol-Alkalimetall verwenden.

20

Als Lösungsmittel eignen sich gegenüber den Reaktanden inerte Stoffe vorzugsweise polaren, aprotischen Charakters wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Tetramethyl-harnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Benzonitril, aber auch höher siedende aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Chlorbenzol oder Xylol.

25

Die Reaktionstemperatur kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt wird eine Temperatur zwischen 100°C und 200°C. Die Umsetzungen erfolgen unter Normal- oder Überdruck.

30

Die erfindungsgemäßigen 1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile sind im allgemeinen fast farb- und geruchlose Feststoffe. Die davon abgeleiteten Säureadditionssalze sind ebenfalls farb- und geruchlose, kristalline Verbindungen. Die freien Basen lösen sich schlecht in Wasser und mehr oder weniger gut in organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Alkoholen, Äthern oder chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Säureadditionssalze lösen sich zum Teil in Wasser und gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, niederen Alkoholen, Chloroform und Methylenchlorid.

35

40

-17-

- 5 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

BEISPIEL 1

2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril

- 10 Hydronitrat

Verbindung Nr. 2

- Zu in 50 ml trockenem DMF suspendiertem Natriumhydrid (0,55 Mol) gibt man unter Rühren und Kühlung 0,55 Mol
15 1,2,4-Triazol. Danach werden 0,11 Mol 2-Isopropoxy-3-methylsulfonyloxy-2-phenyl-propionitril in 50 ml DMF hinzugegeben und der Ansatz 1,5 Stunden bei 150 °C Badtemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird 3 mal mit 100 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen 2 mal mit Wasser gewaschen und
20 mit MgSO₄ getrocknet. Man rotiert den Äther im Vakuum ein, versetzt den Rückstand mit 50 ml Isopropanol und tropft unter Kühlung 6,8 ml Salpetersäure konz. unter Rühren ein. Nach Zusatz von 80 ml Äther wird noch 1/4 Stunde gerührt und dann abgesaugt. Man kristallisiert aus Isopropanol um.

- 25

Fp.: 185-189°C (Zersetzung)

Ausbeute: 15 g = 43 % der Theorie

- 30

DMF = Dimethylformamid

- 35

40 

5 BEISPIEL 2

2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril

Verbindung Nr. 3

10 g 2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propion-
10 itril, Hydronitrat werden in Methanol gelöst und mit 8 ml
32 %igem Ammoniakwasser versetzt. Man gibt auf Wasser, ex-
trahiert mit Essigsäureäthylester, trocknet über $MgSO_4$,
rotiert den Essigester im Vakuum ein, versetzt mit wenig
Essigester und Aktivkohle, kocht kurz auf, saugt ab und
15 rotiert wieder ein. Der so entstandene Feststoff ist ana-
lysenrein.

Fp.: 176-177°C

Ausbeute: 6,65 g = 83 % der Theorie

20

25 In analoger Weise lassen sich die folgenden erfindungsge-
mäßigen Verbindungen herstellen.

30

35

40

Formular-Nr.: 1493-B

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hanne - Karl Otto Mittelsteneid - Dr. Horst W. Ze.
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 253 u. AG Kamen HRB 3061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 85 03 11
Postfach-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7006 01, Bankleitzahl 100 400
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5	Nr.	Name der Verbindung	Physikalische Konstante
	1.	2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 159-62 ⁰ C (Z)
	4.	2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 58-62 ⁰ C
10	5.	2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 158-61 ⁰ C (Z)
	6.	2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n _D ⁴⁰ : 1,5121
	7.	2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 159-60 ⁰ C (Z)
15	8.	2-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 142,5-44 ⁰ C (Z)
	9.	2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 169-70 ⁰ C (Z)
	10.	2-Phenyl-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 178-79 ⁰ C (Z)
20	11.	2-(3-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 173-75 ⁰ C (Z)
	12.	2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 67-68 ⁰ C
	13.	2-Phenyl-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 107-08 ⁰ C
25	14.	2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 74-75 ⁰ C
	15.	2-Hexyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 158-60 ⁰ C (Z)
	16.	2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 145-47 ⁰ C (Z)
30	17.	2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 173-75 ⁰ C (Z)
	18.	2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 86-88 ⁰ C
	19.	2-Methoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 77-79 ⁰ C
35	20.	2-Hexyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 58-60 ⁰ C
	21.	2-(2-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 157-59 ⁰ C (Z)

40 Z = Zersetzung

-20-

Formular-Nr.: 1439-8

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Brunn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hanne · Karl Otto Mittelscheid · Dr. Horst Wibel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Ecuard v. Schwarzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 33 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHEPENG AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 05 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl: 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 700 00, Bankleitzahl: 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl: 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-262, Bankleitzahl: 100 202 00

5	Nr.	Name der Verbindung	Physikalische Konstante
	22.	2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 138-39°C (Z)
	23.	2-(4-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 155-57°C (Z)
10	24.	2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 155-59°C (Z)
	25.	2-(4-Chlorphenyl)-2-propyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 115-19°C
	26.	2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 54-60°C
15	27.	2-(2-Methylphenyl)-2-octyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 128-34°C (Z)
	28.	2-Decyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 116-20°C (Z)
	29.	2-(2-Methylphenyl)-2-octyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{20} : 1,4930
20	30.	2-(2-Chlorphenyl)-2-butoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5273
	31.	2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5308
	32.	2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 163-66°C
25	33.	2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 53-55°C
	34.	2-Allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 104-07°C
	35.	2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 152-55°C (Z)
30	36.	2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 60-66°C
	37.	2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 166-68°C
	38.	2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5240
35	39.	2-(4-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, hydronitrat	Fp.: 172-75°C (Z)
	40.	2-(4-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 98-100°C
	41.	2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 173-75°C (Z)

40

Z = Zersetzung

-21-

Formular-Nr. 1400-8

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
 Dr. Heinz Hanne - Karl Otto Mitterstenscheid - Dr. Horst Witzel
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRS 3061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 2 03 02 71
 Postfach-Konto: Berlin-West 1075-101, Bank für Sozialwirtschaft AG
 Berliner Commercial AG, Berlin, Konto-Nr. 102 700 00, Bank für Sozialwirtschaft AG
 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 000, Bank für Sozialwirtschaft AG
 Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
 Konto-Nr. 14 002, Bank für Sozialwirtschaft 100 221 00

5	Nr.	Name der Verbindung	Physikalische Konstante
	42.	2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 56-58°C
	43.	2-(2-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 150-53°C (Z)
10	44.	2-(2-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 66-69°C
	45.	2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 138-43°C (Z)
	46.	2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 76-79°C
15	47.	2-(2-Fluorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 134-37°C (Z)
	48.	2-(2-Fluorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 58-60°C
	49.	2-(4-Bromphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 150-53°C (Z)
20	50.	2-(4-Bromphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 118-21°C
	51.	2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 161-64°C (Z)
	52.	2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 60-62°C
25	53.	2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 166-70°C (Z)
	54.	2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 61-63°C
	55.	2-(2-Methylphenyl)-2-pentyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 151-54°C (Z)
30	56.	2-(2-Methylphenyl)-2-pentyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5111
	57.	2-(4-Methylphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 170-71°C (Z)
	58.	2-Hexyloxy-2-(4-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 177-81°C (Z)
35	59.	2-(4-Methylphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 120-24°C
	60.	2-Hexyloxy-2-(4-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5065
	61.	2-Butoxy-2-(4-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 71-73

40

Formular-Nr.: 1439 3

Vorstand: Dr. Herbert Arns - Dr. Christian Brunn - Hans-Jürgen Harms
 Dr. Heinz Harms - Karl Otto Mittelsteinschne - Dr. Horst W. Witz
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwarzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 53 HRB 263 u. AG Kamen HRB 3361

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 66 03 11
 Postcheck-Konto: Berlin-West 1173-101, Bankleitzahl: 100 100 10
 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl: 100 400 00
 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5006, Bankleitzahl: 100 700 00
 Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank - , Berlin,
 Konto-Nr. 14-062, Bankleitzahl: 100 202 00

5 Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden 3-Aryl- bzw.
3-Alkylsulfonyloxy-propionitrile der allgemeinen Formel II
mit Y in der Bedeutung Aryl- bzw. Alkylsulfonyloxy sind bis-
lang in der Literatur nicht beschrieben.

10 Man erhält sie, indem man die teils bekannten oder nach an-
sich bekannten Methoden (vgl. zum Beispiel Rubin et al.,
JACS 67, 192 f (1945); Hess et al., Ber. dt. chem. Ges. 50,
394 (1917)) zugänglichen Phenylacetonitrile der allgemeinen

15

20

25

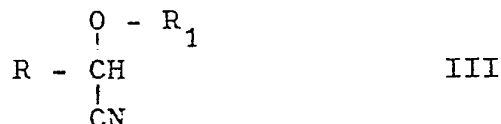
30

35

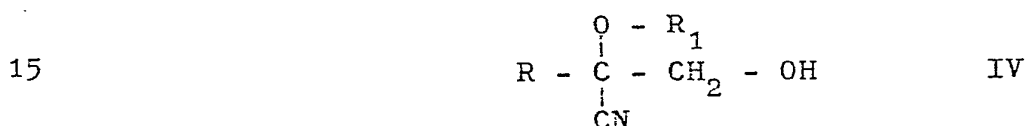
40

- 22a -

5 Formel III



10 wobei R und R₁ die für Formel I genannte Bedeutung haben, nach an sich bekannten Methoden hydroxymethyliert und die so erhaltenen 3-Hydroxypropionitrile der allgemeinen Formel IV



15 mit geeigneten Sulfonsäurederivaten, wie zum Beispiel Sulfonsäurechloride, gegebenenfalls unter Zusatz eines Säurebinders, umgesetzt. Die Hydroxymethylverbindungen der
20 allgemeinen Formel IV sind bisher nicht lietraturbekannt.

Im folgenden wird die Herstellung eines Ausgangsproduktes beschreiben.

25 3-Methylsulfonyl-2-phenyl-2-propoxy-propionitril

27 g (0,154 Mol) 2-Phenyl-2-propoxy-acetonitril werden in 120 ml Pyridin gelöst und mit 18,5 g (0,614 Mol) Paraformaldehyd versetzt. Zu dieser Suspension gibt man unter Eiskühlung 7,7 ml Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) als 40%ige
30 Lösung und rührt kräftig durch. Nach einigen Stunden (DC-Kontrolle) wird auf Eiswasser gegeben und mit Äther extrahiert. Man wäscht die Ätherphase mit verdünnter Salzsäure und dann mit Natriumchloridlösung und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel und
35 Einrotieren im Vakuum bleibt ein farbloses Öl, welches sich als dünnschichtchromatographisch einheitlich erweist und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

Ausbeute: 28,4 g = 90 % der Theorie 3-Hydroxy-2-phenyl-2-propoxy-propionitril

40 n_D^{20} : 1,5027

-23-

5

28 g (0,136 Mol) 3-Hydroxy-2-phenyl-2-propoxy-propionitril
werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 19,5 g (0,171 Mol)
Methansulfonsäurechlorid versetzt.

10 Bei 10°C werden 18,6 g (0,184 Mol) Triäthylamin zugetropft.
Man rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur nach, filtriert vom
ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid ab und engt ein.

Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen,
über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der ölige

15 Rückstand erweist sich als dünnenschichtchromatographisch rein.

Ausbeute: 32,27 g = 86 % der Theorie 3-Methylsulfonyl-2-
phenyl-2-propoxy-
propionitril

n_D^{20} : 1,5000

20

25

30

35

40

-24-

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmus - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hähse - Karl Otto Weistenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 00 11
Postkassenkonten: Berlin-West 1075-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

SCS GC IV 4284

5 Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung
der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbin-
dungen, die in Form der oben angeführten Zubereitungen er-
folgte.

10

BEISPIEL 3

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Echten Mehl-
tau Erysiphe graminis an Gerste im Gewächshaus

15

Junge Gerstenpflanzen im Stadium des ersten Blattes wurden
mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt.
Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten
Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen mit trockenen
20 Mehltausporen inokuliert, indem man die Versuchspflänzchen
mit befallenen Pflanzen überstrich. Danach wurden die Ver-
suchspflanzen im Gewächshaus bei etwa 20 bis 22°C kultiviert
und nach einer Woche auf Prozent^{befall} der Blattfläche bonitiert.
Die Fungizidwirkung wurde wie folgt berechnet:

25

$$100 - \frac{\text{Befall in Behandelt} \cdot 100}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

30

35

40

-25-

5	Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	Erysiphe graminis % Wirkung	
		500ppm	100 ppm
10	1	100	95
	2	100	59
	3	100	100
	4	100	100
	5	100	95
	6	100	94
15	7	100	100
	8	100	100
	9	100	100
	10	100	100
	11	100	94
	12	100	100
20	13	100	100
	14	100	100
	15	100	100
	16	100	100
	17	100	100
	18	100	100
25	19	100	100
	20	100	100
	21	100	95
	22	100	100
	23	100	100
	24	100	-
30	25	100	-
	26	100	-
35			

40

-26-

Formular-Nr.: 1439.3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Brunn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hanne - Karl Otto Mittelsteinscheid - Dr. Horst Witz
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Ewald v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0001

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 00 11
Postabrechn.-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl: 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7096 00, Bankleitzahl: 100 40
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241 5058, Bankleitzahl: 100 700
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank AG, Berlin,
Konto-Nr. 14-062, Bankleitzahl: 100 202 00

5	Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	Erysiphe graminis % Wirkung	
		500 ppm	100 ppm
	28	100	95
	30	100	100
10	31	100	100
	33	100	100
	34	100	100
	35	100	100
	36	100	100
15	38	100	100
	41	100	100
	42	100	100
	44	100	100
20	48	100	95
	49	100	100
	50	100	100
	51	100	100
	52	100	100
25	53	100	100
	54	100	100
	55	100	100
	57	100	100
	58	100	100
30	59	100	100
	60	100	100
	61	100	100
35			

40

5 BEISPIEL 4

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Erysiphe,
cichoracearum an Kürbispflanzen im Gewächshaus

- 10 Mit den angegebenen Wirkstoffkonzentrationen tropfnaß ge-
spritzte Kürbispflanzen wurden nach Antrocknen des Spritz-
belages durch Aufstäuben trockener Mehltasporen von Erysiphe
cichoracearum inokuliert und zusammen mit inokulierten unbe-
handelten Kontrollpflanzen im Gewächshaus bei 24°C inkubiert.
15 Nach einer Woche wurde die befallene Mehltaufläche in % von
der gesamten Blattfläche geschätzt. Die Fungizidwirkung be-
rechnete man wie folgt:

$$20 \quad 100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

- 25 Die Anmerkung "s" in nachfolgender Tabelle bedeutet, die
Fungizidwirkung ließ sich auch am Zuwachs der Pflanzen(nach
der Behandlung) beurteilen und wurde positiv gefunden. Das
heißt, die Wirkstoffe wurden systemisch in den Zuwachs trans-
portiert und hatten auch an diesem hundertprozentige Wirkung
gegen Mehltau.

- 30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als 20%ige Formu-
lierungen vor.

35

40

-28-

5	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Erysiphe cichoracearum % Wirkung				
		250	25	5	2,5	0,5 ppm
	1	100s	100s			100s
10	2	100s	100s			100s
	3	100s	100s			100s
	4	100s		100s		100
	5	100s		100s		100
	6	100s		100s		100
15	7	100		100		100
	8	100s		98		100
	9	100s		100s		100s
	10	100s		100s		100
	11	100s		100s		100
20	12	100s		100s		100
	13	100s				
	14	100s		100s		100
	15	100s		100		100
	16	100s		100		99,5
25	17	100s		100s		100s
	18	100s		100s		100
	19	100s		100		97
	20	100s				
	21	100s		100		90
30	22	100s		100		100

35

40

29

Formular Nr. : 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Aemis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Harnse - Karl Otto Mitterstenschied - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 83 HRB 283 u. AG Kamen HRB 3061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West: 1175-101, Bankleitzahl: 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl: 100 400
Berliner C. S.conto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/6006, Bankleitzahl: 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank - , Berlin,
Konto-Nr. 14-322, Bankleitzahl: 100 202 00

5	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Erysiphe cichloracearum	
		% Wirkung	
		250	
	27	100s	
10	29	100s	
	32	100s	
	37	100s	
	39	100s	
	40	100s	
15	43	100s	
	45	100s	
	46	100s	
	47	100s	
	56	100s	
20			
25			
30			
35			
40			

5 BEISPIEL 5

Wirkung (%) prophylaktischer Blattbehandlung gegen
Helminthosporium teres (= Pyrenophora teres), Netz-
fleckenkrankheit der Gerste

10

15

20

Junge Gerstenpflanzen im Stadium des ersten Blattes wurden
mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach
Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten Pflanzen
und unbehandelten Kontrollpflanzen mit einer Suspension der
Konidiosporen von Helminthosporium teres besprüht und in
einer Feuchtkammer 2 Tage bei 20 bis 22°C inkubiert. Danach
wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei 20 bis 22°C kultiviert.
Eine Woche nach der Inokulation wurde der prozentuale Befall
der Blattflächen notiert. Die Fungizidwirkung berechnete man
wie folgt:

$$100 - \frac{\text{Befall in Behandelt} \cdot 100}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

25

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor.

30

35

40

- 31 -

5	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Helminthosporium teres % Wirkung		
		500 ppm	100 ppm	10ppm
	1	100	100	
10	2	100	100	100
	3	100	100	90
	4	95	95	90
	5	100	100	
	6		99	
15	7	98	90	
	8	83		
	9	100	85	
	10	95	95	
	11	100	90	
20	12	94	90	
	13	92	85	
	14	89	80	
	15	94	90	
	16	94	80	
25	17	89		
	18	100	70	
	19	94		
	20	70		
	23	85		
30	24	95	90	
	25	95	95	
	26	80		
	27	90		

35

40

5 BEISPIEL 6

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Zwergrost
Puccinia hordei an Gerste in klimatisierter Pflanzenwuchs-
kammer

10

15

20

Junge Gerstenpflanzen im Stadium des ersten Blattes wurden mit angegebener Konzentration tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen durch Überstreichen mit zwergrostbefallenen Pflanzen inokuliert und in eine Pflanzenwuchskammer gebracht. Bei 15 °C und in den beiden ersten Tagen unter nahezu feuchtgesättigter Luft wurden die Pflanzen 10 Tage kultiviert. Danach wurde der prozentuale Anteil rostbefallener Blattfläche notiert. Die Fungizidwirkung berechnete man wie folgt:

$$100 - \frac{\text{Befall in Behandelt} \cdot 100}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

25

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

30

35

40

-33-

5	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Puccinia hordei % Wirkung		
		500 ppm	100 ppm	20ppm
10	1	100	77	
	2	100	83	
	3			
	4	100	100	89
	5	100	100	94
	6	100	94	
15	7	100	98	89
	8	100	94	94
	9	80		
	10	100	98	94
	11	89		
	12	84		
20	13	89		
	14	95	80	
	15	95		
	16	78		
	17	100	100	100
	18	98		
25	19	95		
	20	85		
	21	100	70	
	22	100	100	
	23	79		
	24	90	70	
30	25	90	90	
	27	85		
	30	95		
	31	95		

40

- 34 -

Formular-Nr. : 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mitteleisenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRE 283 u. AG Kamen HRE 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl: 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 7006 00, Bankleitzahl: 100 40
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl: 100 706 0
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl: 100 202 00

SC 3 GC IV 4

5 BEISPIEL 7

Wirkung gegen *Pseudomonas phaseolicola*, Erreger der
Fettfleckenkrankheit der Bohnen, in vitro

10 Biomalzagar wurde nach Hitzesterilisation auf etwa 45°C
abgekühlt und dann - mit den Teststoffen in wäßriger Zube-
reitung vermischt - in Kunststoffpetrischalen gegossen.
Nach dem Erstarren des Nährbodens wurden die Schalen behan-
15 delten Agars sowie Schalen mit unbehandeltem Agar als Kon-
trolle mit einer Suspension des Fettfleckenerregers *Pseudo-*
monas phaseolicola im Zentrum mittels Impföse inokuliert.
Dann wurden die Schalen bei 22°C inkubiert. Nach 2 1/2 Wo-
chen wurde die radiale Ausdehnung der gewachsenen Kolonien
20 der Bakterien gemessen. Aus dem Durchschnitt von zwei Wieder-
holungen je Versuchsglied wurde die bakterienhemmende Wir-
kung wie folgt berechnet:

25
$$100 - \frac{\text{Radialwuchs in Behandelt} \cdot 100}{\text{Radialwuchs in Unbehandelt}} = \% \text{ Hemmwirkung}$$

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

30	Erfindungsgemäße Verbindung	% Wirkung mit 250 ppm
	Nr.	Wirkstoffkonzentration
	12	62
	15	73
	21	64
	24	66

35

40

- 35 -

5 BEISPIEL 8

Dampfaktivität gegen *Helminthosporium teres* an Gerste
im Gewächshaus

- 10 Zur Ermittlung der Dampfaktivität wurde ein Topf mit ca. 20
Gerstensämlingen im Stadium des beginnenden zweiten Blattes
zwischen zwei Gerstentöpfe mit angetrocknetem Spritzbelag
einer Tropfnaß-Behandlung gestellt. Die Tropfnaß-Behandlung
15 war mit einer Wirkstoffkonzentration von 0,1 % ausgeführt
worden. Über alle drei Töpfe je Versuchsglied wurde eine
Konidiensuspension vom Netzfleckenerreger *Helminthosporium*
teres gesprüht, die man mit einer wäßrigen Lösung von 0,05%
Natriumoleat und 0,02 % Gelatine bereitet und auf 100 000
20 Sporen pro Milliliter eingestellt hatte. Nach dem Aufsprühen
der Sporen wurden die drei Töpfe je Versuchsglied in Poly-
äthylenbeutel für drei Tage eingeschlossen und unter Gewächs-
hausbedingungen von etwa 20°C gehalten. Anschließend wurden
die Beutel geöffnet durch Abschneiden in Höhe der Blattspit-
zen. Nach 8 Tagen wurde die Anzahl der Netzflecken je Topf
25 gezählt. Daraus berechnete man die fungizide Dampf Wirkung
wie folgt:

$$100 - \frac{\text{Netzflecken an exponierter Gerste} \cdot 100}{\text{Netzflecken an nicht exponierter Gerste}} = \% \text{ Wirkung}$$

- 30 Die erfindungsgemäßen Substanzen lagen als 20 %ige Formulie-
rungen vor. Alle Dampfexpositionen waren pflanzenverträglich.

Erfindungsgemäße
Verbindung Nr.

% Wirkung

35	2	100
	3	100
	4	99
	10	100
	13	85

Vergleichsmittel

40	1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1- (1,2,4-triazol-1-yl)-butanon	86
----	--	----

-36-

5 BEISPIEL 9

Systemische Wirkung der Bodenbehandlung vor dem Auflaufen
gegen Zuckerrübenmehltau *Erysiphe polygoni* im Gewächshaus

10 Pflanztöpfe wurden nach Zuckerrübeneinsaat mit 0,3 kg Wirk-
stoff pro Hektar gespritzt und neben unbehandelten Töpfen
im Gewächshaus bei etwa 20°C aufgestellt. Nach dem Auflau-
fen der Rübenpflanzen (12 bis 14 pro Topf) wartete man, bis
15 die Pflanzen die beiden ersten Laubblätter entwickelt hatten
und inokulierte dann durch Aufstäuben der trockenen Sporen
des Echten Rübenmehltaus *Erysiphe polygoni*. Drei Wochen spä-
ter (sechs Wochen nach der Bodenbehandlung) wurde der Befall
der Blätter bonitiert. Die Fungizidwirkung konnte nur durch
20 Aufnahme der Stoffe über die Pflanzenwurzeln zustande kommen
und wurde wie folgt berechnet:

$$100 - \frac{\text{Befall in Behandelt} \cdot 100}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

25 Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor. Alle
Behandlungen erwiesen sich als verträglich für die Pflanzen
und führten zu einem kräftigeren, gedrungeneren Wuchs im
Vergleich mit der unbehandelten Kontrolle.

30 Erfindungsgemäße

Verbindung Nr.	% Wirkung
12	100
13	100
14	100

35

5 BEISPIEL 10

10 Soja und Weizen wurden im Voraufbau mit Emulsionen der Prüfsbstanzten gespritzt. Die Aufwandmenge betrug umgerechnet 2 kg Wirkstoff/ha. Danach wurden die Pflanzen im Gewächshaus kultiviert und nach drei Wochen vermessen.

In der Tabelle sind die registrierten prozentualen Wuchshemmungen aufgeführt.

15	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Wuchshemmung in %	
		Soja	Weizen
20	2	39	28
	3	22	28
	7	17	7
	9	0	17
	13	4	14
	14	17	24
	18	13	14
25	19	4	14
	22	65	21
	23	30	17
	25	35	24
30	26	35	24

Vergleichsverbinding

2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid

0 17

35 Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen in der Regel stärker wirksam als die Vergleichsverbinding sind.

5 BEISPIEL 11

Reis wurde im Voraufbau in Aufwandmengen von 2 kg Wirkstoff/ha mit den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt. Nach drei Wochen Kultur im Gewächshaus wurde die prozentuale Wuchshemmung festgestellt.

In der Tabelle ist dies aufgeführt.

15	<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>Wuchshemmung in %</u>
	22	11
	25	7
	26	14

20

Vergleichsverbindung

25	2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid	0
----	--------------------------------------	---

Die Wuchshemmung der erfindungsgemäßen Verbindungen ergibt die Vergleichsverbindung bei der vorliegenden Applikation nicht.

35

5 BEISPIEL 12

10 Zuckerrüben wurden im Voraufbau in einer Aufwandmenge von 2 kg Wirkstoff/ha gespritzt. Die prozentuale Wuchshemmung und die Färbung der Pflanzen wurde nach drei Wochen Gewächshauskultur registriert.

Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

15	Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	Wuchshemmung in %	Färbung*
	1	9	1
	3	34	1
	7	34	0
	8	37	0
20	9	25	1
	10	37	0
	12	22	0
	13	41	0
	14	41	0
25	16	53	0
	17	53	0
	18	22	1
	19	37	0
	20	37	1
30	21	6	1
	22	37	1
	23	53	2
	24	22	1
	25	69	2
35	26	37	2

Vergleichsmittel

2-Chloräthyltrimethyl-
ammoniumchlorid

0 0

40.

-40-

5 * Tabelle zur Färbung: 0 = wie Kontrolle
 1 = intensiver grün
 2 = dunkelgrün

10 . Die erfindungsgemäßen Verbindungen beeinflussen das Wachstum der Rüben, was durch die Vergleichsverbindung bei der vorliegenden Applikation nicht erreicht wird.

15

20

25

30

35

40

-41-

5 BEISPIEL 13

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen den Blattfleckenerreger *Fusarium culmorum* an Kolbenhirse (*Pennisetum glaucum*) im Gewächshaus.

10

Junge Hirsepflanzen (ca. 30 je Topf) im Stadium des beginnenden zweiten Blattes wurden mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten sowie die unbehandelten Kontrollpflanzen mit einer Konidiensuspension von *Fusarium culmorum* besprüht und feucht bei etwa 22°C im Gewächshaus aufgestellt. Nach 4 Tagen wurde der prozentuale Anteil befallener Blattfläche geschätzt. Die Fungizidwirkung berechnete man wie folgt:

20

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

25

Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	% Wirkung mit 500 ppm	100 ppm
2	100	100
3	91	
30 9	80	
12	90	
13	100	
14	100	
16	95	
35 17	95	
18	95	
19	90	
20	80	
22	99	90

40

- 42 -

5	Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	% Wirkung mit	
		500 ppm	100 ppm
	23	100	99
	24	100	97
	25	100	98
10	26	98	93
	27	90	
	29	97	90
	30	97	90
	31	100	98

15

h

20

25

30

35

40

- 43 -

Formular-Nr. : 1499-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 66 02 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commercialbank AG, Berlin, Konto-Nr. 103 7006 00, Bankleitzahl: 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 BEISPIEL 14

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen den Blattfleckenerreger *Cercospora beticola* an Zuckerrüben im Gewächshaus.

10 Zuckerrübenpflanzen mit mindestens 2 gut ausgebildeten Laubblättern wurden mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen mit einer Konidiensuspension der *Cercospora beticola* besprüht und 2 Tage feucht bei 26°C im Gewächshaus inkubiert.

15 Danach wurden die Pflanzen unter normalen Gewächshausbedingungen kultiviert. Zwei Wochen nach der Behandlung wurde der prozentuale Befall bonitiert.

20 Die Fungizidwirkung berechnete man wie folgt:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Befall in Behandelt}}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

25

	Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	% Wirkung mit	
		500 ppm	100 ppm
	3	100	100
	11	93	
30	12	93	
	13	100	
	14	93	
	16	100	
	17	87	
35	19	93	
	20	87	
	21	100	96
	22	100	100
	23	100	100

40

- 44 -

5	Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung mit	
		500 ppm	100 ppm
	24	100	100
	25	96	96
10	26	100	96
	27	98	98
	28	100	98
	29	100	98
	30	100	100
15	31	100	100

20

25

30

35

40

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hähne · Karl Otto Mittelstentscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 0
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- 45 -

5 BEISPIEL 15

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen samenbürtiges Helminthosporium sativum (Erreger von Fußkrankheit) an Gerste.

- 10 Mit Helminthosporium sativum verseuchtes Gerstensaatzgut wurde mit 50 mg Wirkstoffaufwand pro 100 Gramm behandelt. Von jeder Behandlung sowie von Unbehandelt wurden 2 g Saatgut in 2 Wiederholungen in Töpfe gesät und bei 15°C in einer Klimakammer inkubiert. Vom Auflaufen der Pflanzen an wurde im 12-Stunden
- 15 Rhythmus künstlich beleuchtet. Nach 4 Wochen wurde der %-Satz fußkranker Pflanzen ermittelt. In Unbehandelt waren alle Pflanzen erkrankt.

20	Erfindungsgemäße	
	Verbindung Nr.	% Wirkung
	2	100
	3	99,5
	4	100
	5	99,5

25

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

30

35

40

5 BEISPIEL 16

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen samenbürtige Phoma betae an Zuckerrüben.

- 10 Mit Phoma betae verseuchtes Zuckerrübensaatgut wurde mit 250 mg Wirkstoffaufwand pro 100 Gramm behandelt. Von behandeltem sowie unbehandeltem Saatgut wurden 4 Wiederholungen zu je 25 Korn in Töpfe gesät und bei 15°C in einer Klimakammer aufgestellt. Nach dem Auflaufen der Pflanzen wurde im
- 15 12-Stunden-Rhythmus künstlich beleuchtet. Bis zum Versuchsabschluß nach 7 Wochen wurden die erkrankten Pflanzen wöchentlich gezählt und entfernt. Insgesamt erkrankten in der unbehandelten Kontrolle 76,1 % der aufgelaufenen Pflanzen. Die Schutzwirkung der Behandlung errechnete man wie folgt:

$$20 \quad 100 - \frac{\text{Befall in Behandelt} \cdot 100}{\text{Befall in Unbehandelt}} = \% \text{ Wirkung}$$

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

25

Erfindungsgemäße
Verbindung Nr.

% Wirkung

30	2	100
	3	97
	4	97
	5	100
	6	83
	12	92
	13	99
35	14	96

Vergleichsmittel

beta-(1,1'-Biphenyl-4-yloxy)-alpha-(1,1-dimethyläthyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol	51
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon	57

40

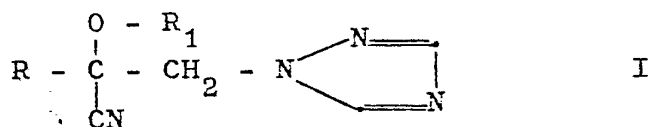
- 47-

5

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. 1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile der allgemeinen Formel

10



in der

15

R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und

20

R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₃-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₈)-Alkinyl, oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Phenylalkylrest bedeuten und deren Säureadditionssalze mit anorganischen und organischen Säuren.

25

2. 1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrile gemäß Anspruch 1, worin

30

R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Phenylrest

und

35

R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₃-C₈)-Alkenyl oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Benzylrest bedeuten.

40

-2-

- 5 3. Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
4. 2-Isopropoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
5. 2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 10 6. 2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
7. 2-Butoxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
8. 2-Hexyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 15 9. 2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
10. 2-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
11. 2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 20 12. 2-Phenyl-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
13. 2-(3-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
14. 2-Butoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 25 15.. 2-Phenyl-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
16. 2-Äthoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
17. 2-Hexyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 30 18. 2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
19. 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
20. 2-Allyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 35 21. 2-Methoxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
22. 2-Hexyloxy-2-phenyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
23. 2-(2-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat

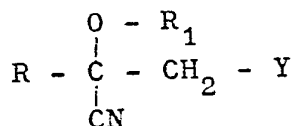
40/

-3-

- 5 24. 2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
25. 2-(4-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
26. 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 10 27. 2-(4-Chlorphenyl)-2-propyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
28. 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
29. 2-(2-Methylphenyl)-2-octyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 15 30. 2-Decyloxy-2-(2-methylphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
31. 2-(2-Methylphenyl)-2-octyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
32. 2-(2-Chlorphenyl)-2-butoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 20 33. 2-(2-Chlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
34. 2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
35. 2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 25 36. 2-Allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
37. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
38. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 30 39. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
40. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
41. 2-(4-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, hydronitrat
- 35 42. 2-(4-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
43. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
44. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 40

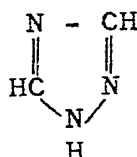
- 5 45. 2-(2-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
46. 2-(2-Fluorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
47. 2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 10 48. 2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
49. 2-(2-Fluorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
50. 2-(2-Fluorphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 15 51. 2-(4-Bromphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
52. 2-(4-Bromphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
53. 2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 20 54. 2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
55. 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
56. 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 25 57. 2-(2-Methylphenyl)-2-pentyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
58. 2-(2-Methylphenyl)-2-pentyl-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
59. 2-(4-Methyl-phenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
- 30 60. 2-Hexyloxy-2-(4-methyl-phenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat
61. 2-(4-Methyl-phenyl)-2-propoxy-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
62. 2-Hexyloxy-2-(4-methyl-phenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril
- 35 63. 2-Butoxy-2-(4-methyl-phenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propionitril

- 5 64. Verfahren zur Herstellung von 1,2,4-Triazol-1-yl-propionitrilen gemäß Ansprüchen 1 bis 63, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



10

mit 1,2,4-Triazol der Formel



15

- oder dessen Alkaliverbindungen in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, worin R_1 und R_2 die oben genannte Bedeutung haben und Y Halogen oder den gegebenenfalls in der Seitenkette halogenierten Alkylsulfonyloxy- oder den Arylsulfonyloxy-Rest bedeutet.

- 20 25 65. Biozide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung nach den Ansprüchen 1 bis 63.
66. Biozide Mittel gemäß Anspruch 65 mit fungizider Wirkung.
- 30 67. Biozide Mittel gemäß Anspruch 65 mit wuchsregulatorischer Wirkung.
68. Biozide Mittel gemäß Anspruch 65 mit bakterizider Wirkung.
- 35 69. Biozide Mittel gemäß Anspruch 65 in Mischung mit Träger und/oder Hilfsstoffen.

40

