

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166352 B

(21) Patentansøgning nr.: 6818/87
(22) Indleveringsdag: 22 dec 1987
(41) Alm. tilgængelig: 23 jun 1988
(44) Fremlagt: 13 apr 1993
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 22 dec 1986 JP 305908/86

(51) Int.Cl.5
C 07 D 249/08
A 01 N 43/50
A 01 N 43/653
C 07 D 233/60
// C 07 D 405/08
(C 07 D 405/08,
C 07 D 217:00,
C 07 D 233:00,
C 07 D 249:00)

(71) Ansøger: *Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha; 1-9-11, Nihonbashi Horidome-Cho; Chuo-ku; Tokyo 103, JP

(72) Opfinder: Hiroyuki *Enari; JP, Satoru *Kumazawa; JP, Susumu *Shimizu; JP, Atsushi *Ito; JP, Nobuo *Sato; JP, Toshihide *Saishoji; JP

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Azolylmethylcyclopentanderivat, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid indeholdende derivatet som aktiv bestanddel

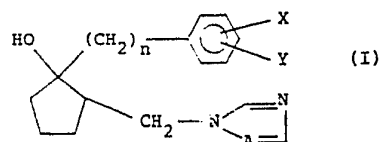
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 3221/87 (2.2.3) (164548)

(57) Sammendrag:

6818-87

Azolderivat med formlen (I):



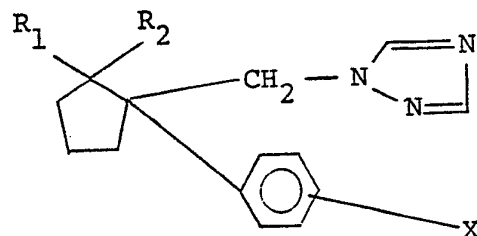
hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH, og et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid omfattende azolderivatet som en aktiv bestanddel.

Azolderivatet udviser en fremragende virkning med hensyn til forhindring og helbredelse af et bredt spektrum af plantesygdomme og har lav toksicitet over for pattedyr.

DK 166352 B

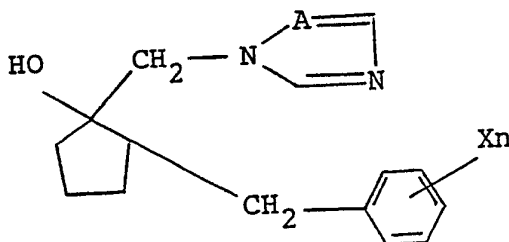
Den foreliggende opfindelse angår et azolymethylcyclopentanderivat, som er nyttigt som en aktiv bestanddel til at forhindre og helbrede plantesygdomme, en fremgangsmåde til fremstilling af azolymethylcyclopentanderivatet og et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid indeholdende azolymethylcyclopentanderivatet som en aktiv bestanddel deraf.

Der er tidligere blevet foreslået talrige azolderivater til brug som en aktiv bestanddel af landbrugsmæssige/havebrugsmæssige fungicider. De i EP-A-0153797 beskrevne azolderivater har en azolymethylgruppe og en phenylgruppe bundet til det samme carbonatom som vist i den følgende formel:



hvor R₁ og R₂ uafhængigt af hinanden betegner et hydrogenatom, en hydroxylgruppe eller en alkylgruppe med 1 til 6 carbonatomer og X betegner et hydrogenatom eller et halogenatom.

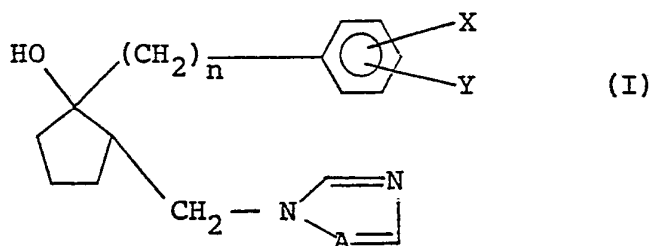
I GB-A-2180236 (offentliggjort 25. marts 1987) beskrives forbindelser med den følgende formel:



hvor X'erne uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en alkylgruppe, en halogenalkylgruppe, en phenylgruppe, en cyano-
gruppe eller en nitrogruppe, n betegner et helt tal i intervallet fra 0 til 5, og A betegner et nitrogenatom eller CH.

De foreliggende opfindere har, med et blik på udvikling af et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid, som har lav toksicitet over for pattedyr, sikrer ufarlig håndtering og udviser en meget tilfredsstillende effekt med hensyn til forhindring og helbredelse af et vidt spektrum af plantesygdomme, syntetiseret mange azolderivater og undersøgt anvendeligheden deraf som et fungicid. De foreliggende opfindere har som en konsekvens heraf fundet, at azolderivater med en konfiguration, som har henholdsvis en azolylmethylgruppe og en benzylgruppe, en phenylgruppe eller en phenethylgruppe, bundet til nabocarbonatomer i en cyklopentanring, er nyttige som en aktiv bestanddel af landbrugsmæssige/havebrugsmæssige fungicider med de førnævnte karakteristika. Den foreliggende opfindelse er tilvejebragt på basis af denne opdagelse.

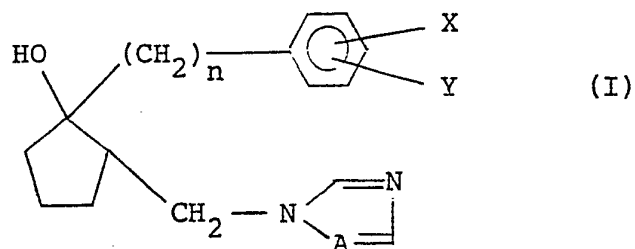
Den foreliggende opfindelse angår derfor et azolylmethylcyclopentanderivat, som er ejendommeligt ved formlen (I):



hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst en af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH.

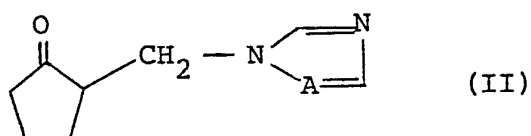
Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af et azolylmethylcyclopentanderivat med formlen (I):

5



10 hvor A, X og Y og n har de ovenfor definerede betydninger, hvilken fremgangsmåde er karakteriseret ved, at den omfatter omsætning af et cyklopentanonderivat med formlen (II):

15



hvor A har samme betydning som ovenfor,

20 med et Grignardreagens med den følgende formel (III):



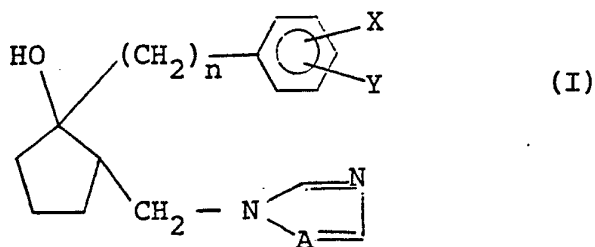
25

hvor X, Y og n har de samme betydninger som defineret ovenfor og Z betegner et halogenatom.

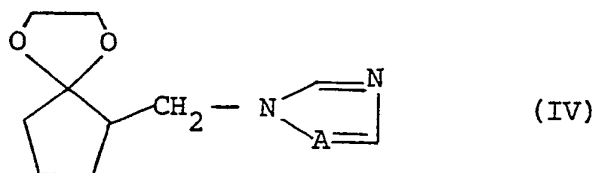
30

Opfindelsen angår yderligere en fremgangsmåde til fremstilling af et azolymethylcyclopentanderivat med den følgende formel (I):

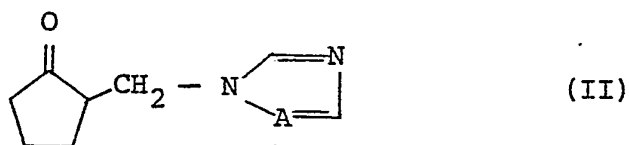
35



hvor A, X, Y og n har de samme betydninger som defineret ovenfor, hvilken fremgangsmåde er karakteriseret ved, at den omfatter hydrolyse af ketalgruppen i et cyklopentanonderivat med den følgende formel (IV):



hvor A har samme betydning som defineret ovenfor, hvorved der opnås et cyklopentanonderivat med den følgende formel (II):

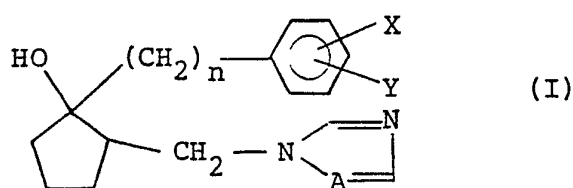


hvor A har samme betydning som defineret ovenfor, og omsætning af dette cyklopentanonderivat med et Grignardreagens med den følgende formel (III):



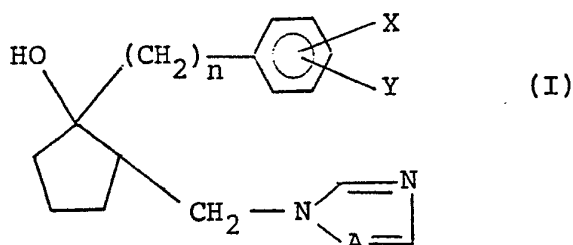
hvor X, Y, Z og n har de samme betydninger som defineret ovenfor.

Opfindelsen angår også et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid, som er karakteriseret ved, at det som en aktiv bestanddel omfatter en fungicidt effektiv mængde af et azolderivat med den følgende formel (I):



hvor A, X, Y og n har de samme betydninger som defineret ovenfor.

Opfindelsen angår desuden en fremgangsmåde til forhindring og
helbredelse af plantesygdomme, hvilken fremgangsmåde er karakteriseret ved, at den omfatter tilførsel af en fungicidt effektiv mængde af et azolderivat med den følgende formel (I):



hvor A, X, Y og n har de samme betydninger som defineret ovenfor, til planter.

Opfindelsen forklares nedenfor under henvisning til tegningen, hvor

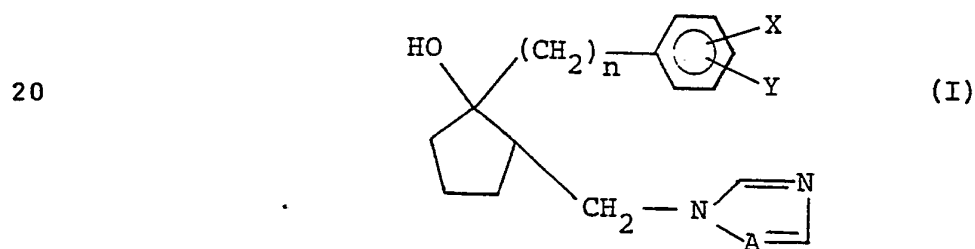
fig. 1 til fig. 7 er infrarøde absorptionsspektre af forbindelserne nr. 1 til nr. 7 i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, anført i tabel 1,

fig. 8 og fig. 9 er infrarøde absorptionsspektre af cyklopentanonderivater, som repræsenteres af formlen (II) (fig. 8 repræsenterer en forbindelse med en CH-gruppe som substituenten A i formlen (II) og fig. 9 en forbindelse med et N-atom som substituenten A i formlen (II)),

fig. 10 og fig. 11 er infrarøde absorptionsspektre af ketaler af cyklopentanonderivater med formlen (IV) (fig. 10 repræsenterer

terer en forbindelse med en CH-gruppe som substituenten A i formlen (IV) og fig. 11 en forbindelse med et N-atom som substituenten A i formlen (IV)).

- 5 Den foreliggende opfindelse angår et azolderivat, som er nyttigt som en aktiv bestanddel af et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid, en fremgangsmåde til fremstilling af azolderivatet og et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid omfattende som en aktiv komponent det førnævnte azolderivat, der
- 10 udviser en stærkt ønskelig virkning med hensyn til forhindring og helbredelse af et bredt spektrum af plantesygdomme, har lav toksicitet over for pattedyr og er fremragende i håndterings-sikkerhed..
- 15 Azolderivaterne ifølge den foreliggende opfindelse repræsenteres af den følgende formel (I):



- 25 hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst en af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2, og A betegner et nitrogenatom eller CH.

- 30 Azolderivaterne med formlen (I) er hidtil ukendte forbindelser, som endnu ikke er beskrevet i litteraturen. Smeltepunkterne for eksempler på forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse er vist i tabel 1.

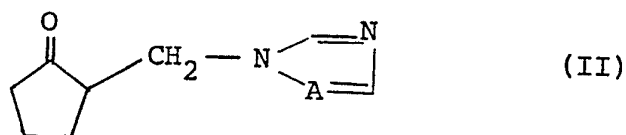
Tabel 1

Forbin- delse nr.	Betydning af symbol, som anvendes i formel (I)				Smeltepunkt (°C)
	X	Y	n	A	
1	4-Cl	H	0	N	Olieagtig tilstand
2	4-Cl	H	1	N	127-130
3	4-Cl	H	1	CH	152-153
4	4-Cl	2-Cl	1	N	108-110
5	4-Ph	H	1	N	153-154
6	4-F	2-F	1	N	olieagtig tilstand
7	4-Cl	H	2	N	olieagtig tilstand

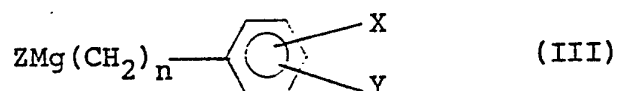
De infrarøde absorptionsspektre for de nævnte eksemplise forbindelser i tabel 1 er vist i fig. 1 til 7.

Azolderivatet ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles ved hjælp af den følgende fremgangsmåde.

Azolderivatet med formlen (I) opnås ved at omsætte et cyklopentanonderivat med den følgende formel (II):

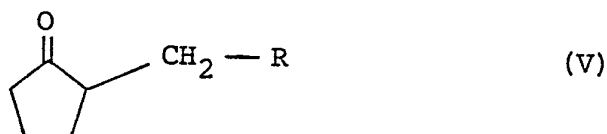


hvor A betegner et nitrogenatom eller CH, med et Grignardreagens med den følgende formel (III):



hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst en af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2, og Z betegner et halogenatom, i nærværelse af et fortyndingsmiddel.

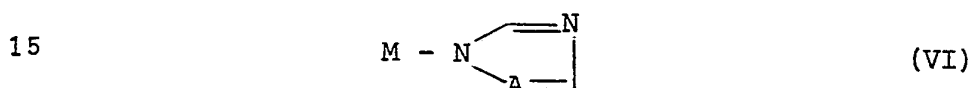
Cyklopentanonderivatet med formlen (II), som anvendes som udgangsmaterialet heri, er en hidtil ukendt forbindelse, som endnu ikke er omtalt i litteraturen, og den opnås ved at omsætte en kendt keton med den følgende formel (V):



5 hvor R betegner en elimineringsgruppe, såsom et halogenatom, en methansulfonyloxygruppe og en paratoluensulfonyloxygruppe (f.eks. er forbindelsen

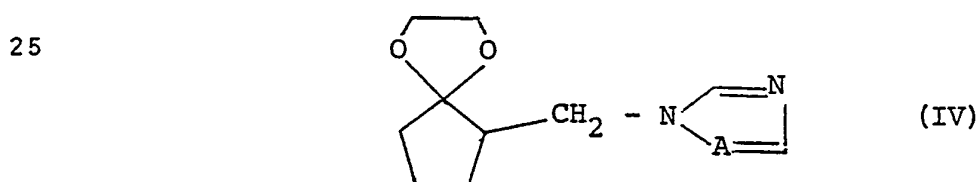


beskrevet i Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, bind 48, nr. 9, 2579-2583), med 1,2,4-triazol eller imidazol med den følgende formel (VI):

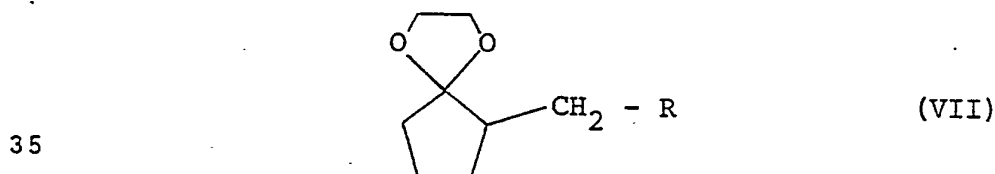


hvor M betegner et hydrogenatom eller et alkalimetal og A betegner et nitrogenatom eller CH, i nærværelse af et fortynningsmiddel.

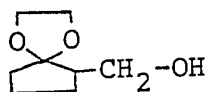
20 Cyklopentanonderivatet med formlen (II) kan også opnås ved hydrolyse, under sure betingelser, af en ketal af cyklopentanonderivatet med den følgende formel (IV):



30 hvor A betegner et nitrogenatom eller CH, der opnås ved at omsette en kendt ketal med følgende formel (VII):



hvor R betegner en elimineringsgruppe, såsom et halogenatom, en methansulfonyloxygruppe og en paratoluensulfonyloxygruppe (f.eks. er forbindelsen



5 beskrevet i J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1978, nr. 3, 209-214), med 1,2,4-triazol eller imidazol med den førnævnte formel (VI) i nærværelse af et fortyndingsmiddel.

10 Som eksempler på det fortyndingsmiddel, som anvendes i fremgangsmåden til fremstilling af forbindelsen med formlen (I), kan der nævnes ethere, såsom diethylether, diisopropylether og tetrahydrofuran og aromatiske hydrocarboner indeholdende ethere, såsom benzen og toluen indeholdende ethere. Blandt de ovenfor nævnte fortyndingsmidler er ethere særligt foretrukne.

15 Fremgangsmåden til fremstilling ifølge den foreliggende opfindelse kan udføres ved f.eks. at opløse et Grignardreagens med formlen (III) i et fortyndingsmiddel som beskrevet ovenfor og til den resulterende opløsning sætte et cyklopentanonderivat med formlen (II), fortrinsvis i en mængde i intervallet fra 0,3 til 1,0 ækvivalent i forhold til Grignardreagenset, eller 20 ved omvendt at opløse cyklopentanonderivatet i fortyndingsmidlet og til den resulterende opløsning sætte en opløsning af Grignardreagenset i fortyndingsmidlet.

25 Skønt reaktionen kan udføres ved en hvilken som helst ønsket temperatur mellem det som opløsningsmiddel anvendte fortyndingsmiddels frysepunkt og kogepunkt, foretrækkes det i praksis at udføre den ved en temperatur i intervallet fra 0 til 80°C. Reaktionstiden er fortrinsvis i intervallet fra 0,5 til 3,0 timer. Reaktionen udføres fortrinsvis under omrøring.

30 Efter at den ovenfor nævnte reaktion er afsluttet, opnås forbindelsen med formlen (I) ved at hælde den reaktionsblanding, som er et resultat af reaktionen, i isvand, ekstrahere den resulterende blanding med et organisk opløsningsmiddel, såsom 35 ethylacetat, chloroform og benzen, adskille et organisk lag fra blandingen, vaske det organiske lag med vand og tørre det vaskede, organiske lag, inddampe det tørre, organiske lag under et reduceret tryk og oprense den resulterende remanens.

Denne oprensning kan udføres ved hjælp af f.eks. omkrystallisation eller silicagelsøjlekromatografi.

Som eksempler på fortyndingsmidlet, som anvendes til fremstilling af cyklopentanonderivatet med formlen (II) ud fra forbindelsen med formlen (V) og forbindelsen med formlen (VI), kan der nævnes hydrocarboner, såsom benzen, toluen, xylen og hexan, halogenerede hydrocarboner, såsom methylenchlorid, chloroform og carbontetrachlorid, ethere, såsom diethylethere, diisopropylether og tetrahydrofuran, og acetonitril, dimethylformamid og dimethylsulfoxid.

Fremstillingen af cyklopentanonderivatet med formlen (II) udføres f.eks. ved at opløse en forbindelse med formlen (VI) i et fortyndingsmiddel som beskrevet ovenfor og til den resulterende opløsning sætte en forbindelse med formlen (V), enten direkte eller i en tilstand, hvor den opløst i fortyndingsmidlet, fortrinsvis i en mængde i intervallet fra 0,3 til 1,0 ækvivalent i forhold til forbindelsen med formlen (VI), eller ved omvendt at opløse forbindelsen med formlen (V) i fortyndingsmidlet og til den resulterende opløsning sætte en opløsning af forbindelsen med formlen (VI) i et fortyndingsmiddel.

Skønt reaktionen kan udføres ved enhver ønsket temperatur mellem det som opløsningsmiddel anvendte fortyndingsmiddels frysepunkt og kogepunkt, foretrækkes det i praksis at udføre den ved en temperatur i intervallet fra 0 til 80°C. Reaktionstiden er fortrinsvis i intervallet fra 0,5 til 3,0 timer. Reaktionen udføres fortrinsvis under omrøring.

Efter at den ovenfor beskrevne reaktion er afsluttet, opnås forbindelsen med formlen (II) ved at hælde den fra reaktionen resulterende reaktionsblanding i isvand, ekstrahere den resulterende blanding med et organisk opløsningsmiddel, såsom ethylacetat, chloroform og benzen, adskille et organisk lag fra blandingen, vaske det organiske lag med vand, tørre det vaskede, organiske lag, inddampe det tørre, organiske lag under et reduceret tryk og oprense den resulterende remanens. Denne oprensning kan udføres ved f.eks. silicagelsøjlekromatografi.

Som eksempler på det fortyndingsmiddel, som anvendes til fremstilling af cyklopentanonderivatet med formlen (II) ud fra forbindelsen med formlen (VII) og forbindelsen med formlen (VI) kan der nævnes hydrocarboner, såsom benzen, toluen, xylene og hexan, halogenerede hydrocarboner, såsom methylenchlorid, chloroform og carbontetrachlorid, ethere, såsom diethylether, diisopropylether og tetrahydrofuran, og acetonitril, dimethylformamid og dimethylsulfoxid.

Fremstillingen af forbindelsen (II) beskrevet ovenfor udføres f.eks. ved at opløse en forbindelse med formlen (VI) i et fortyndingsmiddel som beskrevet ovenfor og til den resulterende opløsning sætte en forbindelse med formlen (VII), enten direkte eller i en tilstand, hvor den er opløst i fortyndingsmidlet, fortrinsvis i en mængde i intervallet fra 0,3 til 1,0 ækvivalenter i forhold til forbindelsen med formlen (VI), eller ved omvendt at opløse forbindelsen med formlen (VII) i fortyndingsmidlet og til den resulterende opløsning sætte en opløsning af forbindelsen med formlen (VI) i et fortyndingsmiddel.

Skønt denne reaktion kan udføres ved en hvilken som helst ønsket temperatur mellem det som opløsningsmiddel anvendte fortyndingsmiddels frysepunkt og kogepunkt, foretrækkes det i praksis at udføre den ved en temperatur i intervallet fra 0 til 150°C. Reaktionstiden er fortrinsvis i intervallet fra 0,5 til 3,0 timer. Reaktionen udføres fortrinsvis under omrøring.

Efter, at den ovenfor beskrevne reaktion er afsluttet, opnås forbindelsen med formlen (IV) ved at hælde den af reaktionen resulterende reaktionsblanding i isvand, ekstrahere den resulterende blanding med et organisk opløsningsmiddel, såsom ethylchloroform og benzen, adskille et organisk lag fra blandingen, vaske det organiske lag med vand, tørre det vaskede, organiske lag, inddampe det tørre, organiske lag under reduceret tryk og oprense den resulterende remanens. Denne oprensning kan f.eks. udføres ved hjælp af silicagelsøjlekromatografi.

Som eksempler på det fortyndingsmiddel, som anvendes til fremstilling af cyklopentanonderivatet med formlen (II) ud fra forbindelsen med formlen (IV) kan der nævnes hydrocarboner, såsom benzen, toluen, xylen og hexan, alkoholer, såsom methanol og ethanol, ethere, såsom diethylether, diisopropylether og tetrahydrofuran og acetonitril, dimethylformamid og dimethylsulfoxid. Anvendelsen af et sådant fortyndingsmiddel som beskrevet ovenfor er ikke altid nødvendigt heri.

Ved den ovenfor beskrevne fremstilling udføres reaktionen til tider i nærværelse af en syre i nærværelse eller fravær af det førnævnte fortyndingsmiddel. Som eksempler på den syre, der så anvendes i reaktionen, kan der nævnes uorganiske syrer, såsom saltsyre, hydrogenbromidsyre, hydrogenjodidsyre og svovlsyre, og organiske syrer, såsom eddikesyre, vinsyre og benzoesyre.

Den ovenfor beskrevne fremstilling udføres ved at sætte en syre som eksemplificeret ovenfor til et mellemprodukt med formlen (IV), eventuelt opløst i det førnævnte fortyndingsmiddel.

Skønt reaktionen kan udføres ved en ønsket temperatur i intervallet mellem frysepunktet og kogepunktet for det førnævnte som opløsningsmiddel anvendte fortyndingsmiddel eller syren, foretrækkes det i praksis at udføre den ved en temperatur i intervallet fra 0 til 150°C. Reaktionstiden er fortrinsvis i intervallet fra 0,5 til 3 timer. Denne reaktion udføres fortrinsvis under omrøring.

Efter at den ovenfor beskrevne reaktion er afsluttet, opnås forbindelsen med formlen (II) ved at hælde den af reaktionen resulterende reaktionsblanding i isvand, ekstrahere den resulterende blanding med et organisk opløsningsmiddel, såsom ethylacetat, chloroform og benzen, adskille et organisk lag fra blandingen, vaske det organiske lag med vand, tørre det vaskede, organiske lag, inddampe det tørre, organiske lag under reduceret tryk og oprense den resulterende remanens. Denne oprensning kan f.eks. udføres ved hjælp af silicagelsøjlekromatografi.

I det følgende beskrives anvendeligheden af azolderivaterne ifølge opfindelsen med formlen (I) som en aktiv bestanddel af et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid.

5 Azolderivaterne ifølge den foreliggende opfindelse er effektive til at forhindre og helbrede det brede spektrum af plantesygdomme, såsom *Pseudoperonospora cubensis* i agurker, *Pyricularia oryzae* i ris, *Cochliobolus miyabeanus* i ris, *Xanthomonas oryzae* i ris, *Rhizoctonia solani* i ris, *Helminthosporium* *sigmoideum* i ris, *Gibberella fujikuroi* i ris, *Podosphaera leucotricha* i æbler, *Venturia inaequalis* i æbler, *Sclerotinia mali* i æbler, *Alternaria mali* i æbler, *Valsa mali* i æbler, *Alternaria kikuchiana* i pærer, *Phyllactinia pyri* i pærer, *Venturia nashicola* i pærer, *Uncinula necator* i druer, *Phakospora ampelopsidis* i druer, *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei* i byg, *Rhynchosporium secalis* i byg, *Puccinia graminis* i byg, *Puccinia triformis* i byg, *Puccinia rocondita* i hvede, *Septoria tritici* i hvede, *Puccinia triformis* i hvede, *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* i hvede, *Sphaerotheca fuliginea* i melon, *Fusarium oxysporum* i vandmelon, *Erysiphe cichoracearum* i tomater, *Alternaria solani* i tomater, *Erysiphe cichoracearum* i auberginer, *Sphaerotheca humuli* i jordbær, *Erysiphe cichoracearum* i tobak, *Alternaria longipes* i tobak, *Sclerotinia cinerea* i ferskner, *Fusarium oxysporum* f. *cucumerinum* i agurker, *Fusarium oxysporum* f. *raphani* i radiser, *Colletotrichum lagenarium* i meloner, *Cercospora beticola* i beder, *Alternaria solani* i kartofler, *Septoria glycines* i sojabønner, *Cercospora kikuchii* i sojabønner, *Sclerotinia cinerea* i stenfrugter, *Botrytis cinerea* og *Sclerotinia sclerotiorum* i forskellige afgrøder.

30 Azolderivaterne ifølge den foreliggende opfindelse viser ikke blot en præventiv virkning, men også en helbredende virkning på nogle af de førnævnte plantesygdomme.

Anvendelsen af et azolderivat med formlen (I) i et landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid kan opnås ved at formulere forbindelsen, enten direkte eller blandet med en bærer eller et fortyndingsmiddel, i form af puddere, befugtelige pulvere, granula, emulsioner eller opløsninger, således at den fordel-

agtigt kan anvendes til det påtænkte formål. Naturligvis kan fungicidets førnævnte virkning forøges yderligere ved i fungicidet at inkorporere sådanne hjælpestoffer, som spredere, emulgatorer, befugtningsmidler og bindemidler, om nødvendigt, udover den førnævnte bærer.

For øvrigt indeholder azolderivatet ifølge den foreliggende opfindelse en 1,2,4-triazolring eller en imidazolring og kan derfor også anvendes i form af et salt af en uorganisk syre, et salt af en organisk syre eller et metalkomplekssalt.

Eftersom azolderivatet ifølge den foreliggende opfindelse besidder en substitueret phenylalkylgruppe og en azolymethylgruppe i henholdsvis 1-stillingen og 2-stillingen i en cyklopentanring, eksisterer der yderligere stereoisomerer, såsom geometriske isomerer og optiske isomerer. Den foreliggende opfindelse omfatter alle de uafhængige isomerer og blandinger af forskellige isomerer i ønskede forhold. De landbrugsmæssige/havebrugsmæssige fungicider ifølge den foreliggende opfindelse omfatter derfor disse fungicider indeholdende som en aktiv bestanddel disse isomerer, enten uafhængigt af hinanden eller i form af blandinger.

I det følgende vil typiske processer til fremstilling af azolderivater og cyklopentanonderivater som mellemprodukt derfor og typiske landbrugsmæssige/havebrugsmæssige fungicider under anvendelse af sådanne azolderivater som en aktiv bestanddel blive forklaret med det formål at demonstrere virkningen af den foreliggende opfindelse.

Eksempel 1

Fremstilling af 1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-cyklopentan-1-ol (forbindelse nr. 1 i tabel 1)

Der fremstilledes et Grignardreagens (4-chlorphenylmagnesiumbromid) ved at suspendere 0,22 g (9,1 mmol) magnesiumpulver i 20 ml vandfri diethylether, og efter tilsætning af 0,1 g

4-brom-1-chlorbenzen og en spormængde I_2 dertil blev blandin-
gen kogt under tilbagesvaling. Grignardreagenset blev yderli-
gere underkastet 10 minutters kogning under tilbagesvaling
efter langsom tilsætning af en opløsning af 1,64 g (8,6 mmol)
5 4-brom-1-chlorbenzen i 5 ml vandfri diethylether. Den resul-
terende reaktionblanding blev afkølet over et is-vandbad. Der-
efter tilsattes dråbevis en opløsning af 1,0 g (6,0 mmol) 2-
(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-cyklopentanon i 5 ml vandfri
diethylether til den afkølede reaktionsblanding. Den derved
10 dannede blanding blev fjernet fra is-vandbadet og omrørt ved
stuetemperatur i 30 minutter. Den resulterende blanding blev,
efter tilsætning af 1N HCl dertil, ekstraheret med ethylace-
tat. Ethylacetatlaget blev fraskilt, vasket med mættet natri-
umchloridopløsning og tørret over vandfrit natriumsulfat. Den
15 tørrede opløsning blev derefter inddampet under et reduceret
tryk. Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silica-
gelsøjlekromatografi (eluat 20:1-blanding af chloroform og
methanol). Der opnåedes derefter 150 mg af en olieagtig for-
bindelse, nr. 1 (9% udbytte).

20 Denne forbindelse nr. 1 viste sig ved undersøgelse at have de
følgende egenskaber. NMR-spektret blev målt med TMS som intern
standard og rapporteret med følgende symboler (det samme gæl-
der de følgende eksempler)

25 s: singlet
d: dublet
m: multiplet
b: bred linie

(1) IR (film-metode): $\nu_{\max}$ 3300, 2950, 1270, 1140 cm^{-1}

30 (2) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,43 - 3,00 (m, 7H), 3,43 (bs, 1H),
4,13 (d, 2H, $J=7\text{Hz}$), 7,27 (s, 4H),
7,67 (s, 1H), 7,80 (s, 1H).

Eksempel 2Fremstilling af 1-(4-chlorbenzyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyklopentan-1-ol (forbindelse nr. 2 i tabel 1)

5 I en opløsning af 3,8680 g 4-chlorbenzylchlorid i 25,1 ml vandfri diethylether tilsattes 0,555 g magnesiumpulver og en katalytisk mængde jod, og blandingen omrørtes ved stuetemperatur, indtil skumdannelsen ophørte. Den resulterende opløsning blev, efter dråbevis tilsætning af en opløsning af 2,5130 g
10 2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-cyklopentanon i 12,6 ml vandfri diethylether, omrørt ved stuetemperatur i 30 minutter. Den således opnåede reaktionsblanding blev tilsat 1N HCl og ekstraheret med chloroform til opnåelse af et organisk lag. Dette organiske lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit
15 natriumsulfat og inddampet under et reduceret tryk.

Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silicagelsøjle-kromatografi (eluat ethylacetat) til opnåelse af 1,1079 g af en forbindelse nr. 2.

20 Denne forbindelse nr. 2 viste sig at have de følgende egenskaber.

(1) Smeltepunkt: 127 til 130°C

25 (2) IR (KBr-metode): $\nu_{\max}$ 3300, 2950, 2910, 1520, 1490, 1420, 1280, 1140, 1090, 1010, 500 cm^{-1}

(3) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,10 - 2,00 (m, 7H), 2,23 (s, 1H, OH), 2,58 (s, 2H), 4,14 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz, 6,6 Hz), 4,48 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz, 6,6 Hz), 7,03 - 7,50 (m, 4H), 7,98 (s, 1H) 8,13 (s, 1H).

30

35

Eksempel 3Fremstilling af 1-(4-chlorbenzyl)-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-cyklopentan-1-ol (forbindelse nr. 3 i tabel 1)

5 Til en opløsning af 6,0597 g 4-chlorbenzylchlorid i 19,6 ml vandfri diethylether sættes 0,8530 g magnesiumpulver og en katalytisk mængde jod, som omrørtes ved stuetemperatur, indtil skumdannelsen ophørte. Den resulterende opløsning blev, efter
10 dråbevis tilsætning af en opløsning af 1,9568 g 2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)cyklopentan-1-on i 9,8 ml vandfri diethylether omrørt ved stuetemperatur i 30 minutter.

Den resulterende reaktionsblanding blev tilsat 1N HCl og ekstraheret med chloroform til opnåelse af et organisk lag. Dette
15 organiske lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit natriumsulfat og indampet under reduceret tryk.

Remanensen fra indampningen blev oprenset ved silicagelsøjle-kromatografi (eluat 15:1-blanding af chloroform og methanol)
20 til opnåelse af 1,5027 g af en forbindelse nr. 3, som blev omkrystalliseret fra ethylacetat til opnåelse af 1,2059 g ren forbindelse nr. 3.

Denne forbindelse viste sig at have følgende egenskaber.

25 (1) Smeltepunkt: 152-153°C

(2) IR (KBr-metode): $\nu_{\max}$ 3125, 2950, 1490, 1230, 1110, 1090,
1080, 730, 660 cm^{-1}

(3) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,27 - 2,17 (m, 7H), 2,27 (s, 1H, OH),
2,63 (s, 2H), 3,85 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz,
30 6,6 Hz), 4,20 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz, 6,6 Hz), 6,93 (d, 1H, $J=1,6$ Hz), 7,03 (d-lignende, 1H), 7,13 - 7,43 (m, 4H), 7,47 (bs, 1H).

35

Eksempel 4Fremstilling af 2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)cyclopentanonethylenketal (IV)

5 Efter vask af 1,0319 g 60% NaH med vandfri benzen tilsattes 23,7 ml vandfrit dimethylformamid dertil. Efter blanding med 1,7563 g imidazol blev blandingen derefter omrørt ved stuetemperatur, indtil skumdannelsen ophørte. Den resulterende reaktionsblanding blev dråbevis tilsat en opløsning af 4,7357 g
10 2-methansulfonyloxymethylcyclopentanonethylenketal (VII) i 9,5 ml vandfrit dimethylformamid ved stuetemperatur og omrørt over et oliebad ved 90°C i 1 time for at afslutte reaktionen. Reaktionsopløsningen blev hældt i isvand og ekstraheret med methylenchlorid til opnåelse af et organisk lag. Dette organiske
15 lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit natriumsulfat og inddampet under reduceret tryk.

Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silicagelsøjle-kromatografi (eluat ethylacetat) til opnåelse af 3,6593 g af
20 en olieagtig forbindelse, som angivet i overskriften.

Denne forbindelse viste sig at have følgende egenskaber.

(1) IR (film-metode): $\nu_{\max}$ 2960, 2880, 1510, 1230, 1025, 665 cm^{-1}

25 (2) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,05 - 2,05 (m, 6H), 2,05 - 2,75 (m, 1H), 3,81 (dd, 1H, $J=14,0\text{ Hz}$, 6,2 Hz), 3,83 (d-lignende, 4H, $J=1,4\text{ Hz}$), 4,15 (dd, 1H, $J=14,0\text{ Hz}$, 6,2 Hz), 6,94 (d-lignende, 1H), 7,04 (s-lignende, 1H), 7,48 (bs, 1H).
30

Eksempel 5Fremstilling af 2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanonethylenketal (IV)

35 Efter vask af 0,6475 g 60% NaH med vandfri benzen tilsattes 14,9 ml vandfrit dimethylformamid dertil. Efter blanding med

1,1181 g 1,2,4-triazol blev blandingen derefter omrørt ved stuetemperatur, indtil skumdannelsen ophørte. Til den resulterende reaktionsblanding sattes ved stuetemperatur en opløsning af 2,9715 g 2-methansulfonyloxymethylcyklopentanonethylenketal (VII) i 6,0 ml vandfrit dimethylformamid og omrørtes over et oliebad ved 90°C i 1 time for at fuldende reaktionen. Reaktionsopløsningen blev hældt i isvand og ekstraheret med methylenchlorid til opnåelse af et organisk lag. Dette organiske lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit natriumsulfat og inddampet under reduceret tryk.

Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silicagelsøjle-kromatografi (eluat ethylacetat) til opnåelse af 2,1972 g af en olieagtig forbindelse som angivet i overskriften.

Forbindelsen viste sig at have de følgende egenskaber.

(1) IR (film-metode): $\nu_{\max}$ 2960, 2880, 1510, 1280, 1210, 1140, 1025, 680 cm^{-1}

(2) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,13 - 2,13 (m, 6H), 2,29 - 2,82 (m, 1H), 3,49 - 3,96 (m, 4H), 3,98 (dd, 1H, $J=13,6$ Hz, $J=6,2$ Hz), 4,31 (dd, 1H, $J=13,6$ Hz, $J=6,2$ Hz), 7,79 (s, 1H), 7,99 (s, 1H).

Eksempel 6

Fremstilling af 2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)cyklopentanon (II)

I et oliebad blev 3,5603 g 2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)cyklopentanonethylenketal (IV) og 17,8 ml 2N saltsyre, tilsat dertil, omrørt ved 60°C i 5 timer. Den resulterende reaktionsopløsning henstod til afkøling. Derefter blev den neutraliseret med en vandig 1N kaliumhydroxidopløsning og ekstraheret med methylenchlorid til opnåelse af et organisk lag. Dette organiske lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit natriumsulfat og inddampet under reduceret tryk.

Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silicagelsøjlekromatografi (eluat ethylacetat) til opnåelse af 2,5451 g af en olieagtig forbindelse som angivet i overskriften.

Denne forbindelse viste sig at have følgende egenskaber.

(1) Brydningsindex: 1,4947 (22,0°C)

(2) IR (film-metode): $\nu_{\max}$ 2970, 1740, 1500, 1240, 1160, 1080 cm^{-1}

(3) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,07 - 2,73 (m, 7H), 4,07 (s-lignende, 1H), 4,15 (s-lignende, 1H), 6,78 (d, 1H, $J=1,6$ Hz), 6,92 (s-lignende, 1H), 7,33 (bs, 1H).

Eksempel 7

Fremstilling af 2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyklopentanon (II)

Efter vask af 0,9417 g 60% NaH med vandfri benzen tilsattes 18,9 ml vandfrit dimethylformamid dertil. Blandingen og 1,6262 g 1,2,4-triazol, tilsat dertil, blev omrørt ved stuetemperatur, indtil skumdannelsen ophørte. Den resulterende blanding og en opløsning af 3,7715 g 2-methansulfonyloxymethylcyklopentanon (V) i 7,5 ml vandfrit dimethylformamid, tilsat dråbevis dertil ved stuetemperatur, blev omrørt ved stuetemperatur i 30 minutter. Den derved dannede reaktionsopløsning blev holdt i isvand og ekstraheret med methylenchlorid til opnåelse af et organisk lag. Dette organiske lag blev vasket med vand, tørret over vandfrit natriumsulfat og inddampet under et reduceret tryk. Remanensen fra inddampningen blev oprenset ved silicagelsøjlekromatografi (eluat ethylacetat) til opnåelse af 2,6254 g af en olieagtig forbindelse som angivet i overskriften.

Denne forbindelse viste sig at have følgende egenskaber.

(1) Brydningsindex: 1,4922 (22,5°C)

(2) IR (film-metode): $\nu_{\max}$ 1740, 1510, 1280, 1140 cm^{-1}

(3) NMR (CDCl_3 , ppm): δ 1,11 - 3,01 (m, 7H), 4,20 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz, $J=5,0$ Hz), 4,50 (dd, 1H, $J=14,0$ Hz, $J=5,6$ Hz), 7,84 (s, 1H), 8,02 (s, 1H).

I det følgende anføres eksempler til at vise effektiviteten af forbindelserne ifølge opfindelsen. Bæreren, fortyndingsmidlet og hjælpestofferne, blandingsforholdene derimellem og indholdet af den aktive bestanddel kan varieres inden for brede intervaller.

Eksempel 8: (Pudder)

Der fremstilledes et middel ved at pulverisere og blande de følgende komponenter i de angivne andele.

Forbindelse ifølge den foreliggende opfindelse (forbindelse nr. 2)	3 vægtdele
ler	40 vægtdele
talkum	57 vægtdele

Midlet anvendtes som et puddermiddel.

Eksempel 9: (Befugteligt pulver)

Der fremstilledes et middel ved at pulverisere og blande de følgende komponenter.

Forbindelse ifølge den foreliggende opfindelse (forbindelse nr. 3)	50 vægtdele
ligninsulfonat	5 vægtdele
alkylsulfonat	3 vægtdele
diatoméjord	42 vægtdele

Midlet blev fortyndet passende med vand før den faktiske anvendelse.

Eksempel 10: (Korn)

Der fremstilledes et middel ved ensartet at blande de følgende komponenter, ælte den resulterende blanding med vand, forme til granulær form med et ekstruderingspelleteringsapparat og tørre til fremstilling af korn.

Forbindelse ifølge den foreliggende opfindelse (forbindelse nr. 1)	5 vægtdele
--	------------

bentonit	43 vægtdele
ler	45 vægtdele
ligninsulfonat	7 vægtdele

5 Eksempel 11: (Emulsion)

Der fremstilledes en emulsion ved ensartet at blande og emul-
gere de følgende komponenter i de angivne andele.

Forbindelse ifølge den foreliggende	
10 opfindelse (forbindelse nr. 7)	30 vægtdele
polyoxyethylenalkylallylether	10 vægtdele
polyoxyethylensorbitanmonolaurat	3 vægtdele
xylene	57 vægtdele

15 Eksempel 12: (Undersøgelse for regulering af Pseudoperonospo-
ra cubensis på agurker)

Agurker (arten Sagami Hampaku) blev dyrket i lerpotter med en
diameter på 10 cm (1 plante pr. potte og 3 potter pr. behand-
lingsstykke) til tobladetrinet. Et befugteligt pulver frem-
stillet som beskrevet i eksempel 8 blev suspenderet i vand i
20 en koncentration af aktiv bestanddel på 500 ppm. Denne sus-
pension blev tilført til agurkebladene i en mængde på 5 ml
pr. potte. De våde blade blev lufttørret. Derefter podedes en
25 suspension af Pseudoperonospora cubensis-sporer fra agurker,
opsamlet fra syge agurkeblade, på de tørre agurkeblade ved
sprøjtning. De behandlede blade fik lov til at henstå i en
fugtig atmosfære ved 20-22°C i 24 timer. Efter denne henstand
fik agurkerne lov til at henstå i et drivhus. På den 5.-7. dag
30 efter podningen blev de behandlede agurkeblade undersøgt for
at bestemme infektionsgraden på følgende vurderingsskala. Fun-
gicidets reguleringsindex blev beregnet ud fra nedenstående
formel.

(Vurderingsskala)

35 Infektionsgrad	Sygdomsgrad
0	ikke inficeret
0,5	mindre end 10% inficeret område

	1	ikke mindre end 10% og mindre end 20% inficeret område
	2	ikke mindre end 20% og mindre end 40% inficeret område
5	3	ikke mindre end 40% og mindre end 60% inficeret område
	4	ikke mindre end 60% og mindre end 80% inficeret område
	5	ikke mindre end 80% inficeret område.

10

Reguleringsindex (%) =

$$\left(1 - \frac{\text{infektionsgrad i behandlet stykke}}{\text{infektionsgrad i kontrolstykke}}\right) \times 100$$

15 Resultaterne af forsøget er vist i tabel 2.

Tabel 2

	Forbindelse nr.	Koncentration (ppm)	Reguleringsindex (%)
20	1	500	0
	2	500	0
	3	500	10
	4	500	85
	5	500	80
25	7	500	0

Eksempel 13: (Undersøgelse for regulering af Puccinia recondita i hvede)

30 Unge hvedekimplanter (art. Norin nr. 64) blev dyrket i lerpotter med en diameter på 10 cm (16 planter pr. potte) til tobladetrinet. Et befugteligt pulver (fremstillet som beskrevet i eksempel 8) blev suspenderet i vand i en koncentration af aktiv bestanddel på 500 ppm. Denne suspension blev tilført til

35 hvedekimplanterne i en mængde på 5 ml pr. potte. Hvedebladene, som var vædet med suspensionen, blev lufttørret. Derefter podedes en suspension af Puccinia reconditasporer, opsamlet fra syge hvedeblade, til de tørre hvedeblade ved sprøjtning. De

behandlede hvedeblade henstod i en fugtig atmosfære ved 20-23°C i 24 timer. Efter denne henstand fik hvedeplanterne lov til at henstå i et glasdrivhus. På den 7.-10. dag efter podningen blev de behandlede hvedeblade fra 10 planter undersøgt for at bestemme infektionsgraden på den følgende vurderingsskala. Fungicidets reguleringsindex blev beregnet ud fra den efterfølgende formel under anvendelse af den gennemsnitlige infektionsgrad pr. blad.

(Vurderingsskala)

Infektionsgrad	Sygdomsgrad
0	ikke inficeret
0,5	mindre end 10% inficeret område
1	ikke mindre end 10% og mindre end 20% inficeret område
2	ikke mindre end 20% og mindre end 40% inficeret område
3	ikke mindre end 40% og mindre end 60% inficeret område
4	ikke mindre end 60% og mindre end 80% inficeret område
5	ikke mindre end 80% inficeret område.

Reguleringsindex (%) =

$$\left(1 - \frac{\text{infektionsgrad i behandlet stykke}}{\text{infektionsgrad i kontrolstykke}}\right) \times 100$$

Resultaterne af forsøget er vist i tabel 3.

Tabel 2

Forbindelse nr.	Koncentration (ppm)	Reguleringsindex (%)
1	500	80
2	500	100
3	500	85
4	500	60
5	500	60
7	500	80

Eksempel 14: (Undersøgelse for regulering af Erysiphe graminis
f. sp. tritici i hvede)

Unge hvedekimplanter (art Norin nr. 64) blev dyrket i lerpotter med en diameter på 10 cm (16 planter pr. potte og 3 potter pr. behandlingsstykke) til tobladetrinet. Et befugteligt pulver, fremstillet som beskrevet i eksempel 8, blev suspenderet i vand i en koncentration af aktiv bestanddel på 500 ppm. Denne suspension blev tilført til hvedekimplanterne i en mængde på 5 ml pr. potte. Hvedebladene, som var vædet med suspensionen, lufttørredes. Derefter podedes en suspension af Erysiphe graminis f. sp. tritici-sporer, opsamlet fra syge hvedeblade, til de tørre hvedeblade ved sprøjtning. De behandlede hvedeblade fik lov til at henstå i en fugtig atmosfære ved 20-24°C i 24 timer. Efter denne henstand fik hvedeplanterne lov til at henstå i et drivhus. På den 9.-11. dag efter podningen blev de behandlede hvedeblade undersøgt for at bestemme infektionsgraden på den efterfølgende vurderingsskala. Fungicidets reguleringsindex blev beregnet ud fra den følgende formel.

(Vurderingsskala)

Infektionsgrad	Sygdomsgrad
0	ikke inficeret
0,5	mindre end 10% inficeret område
1	ikke mindre end 10% og mindre end 20% inficeret område
2	ikke mindre end 20% og mindre end 40%

- inficeret område
- 3 ikke mindre end 40% og mindre end 60%
inficeret område
- 4 ikke mindre end 60% og mindre end 80%
inficeret område
- 5 ikke mindre end 80% inficeret område.

Reguleringsindex (%) =

$$(1 - \frac{\text{infektionsgrad i behandlet stykke}}{\text{infektionsgrad i kontrolstykke}}) \times 100$$

Resultaterne af forsøget er vist i tabel 4.

Tabel 4

Forbindelse nr.	Koncentration (ppm)	Reguleringsindex (%)
1	500	100
2	500	100
3	500	95
4	500	80
5	500	95
7	500	100

Eksempel 15: (Undersøgelse for fungicid evne mod forskellige sygdomskim)

Forskellige azolderivater ifølge den foreliggende opfindelse blev undersøgt for fungicid evne mod forskellige sygdomskim som følger.

Undersøgelsesmetode:

Forskellige forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse blev opløst i dimethylsulfoxid i en foreskrevet koncentration. I en Erlenmeyer-kolbe med en indre volumen på 100 ml blev 0,6 ml af den resulterende opløsning og 60 ml af et PSA-dyrkningsmedium ved ca. 60°C omhyggeligt blandet. Den resulterende blanding blev hældt i en petriskål og fik lov til at henstå deri til størkning. Et pladedyrkningsmedium, hvori et forsøgs-

kim var blevet dyrket, blev udstanset ved hjælp af et korkbor med en diameter på 4 mm. En plade af pladedyrkningsmedium blev som podningsmåde lagt over en plade indeholdende den førnævnte opløsning. Kimene blev inkuberet ved den optimale væksttemperatur derfor i 1 til 3 dage efter podningen. Kimvæksten blev bestemt ved at måle kolonidiameteren. Omfanget af hyfevæksthæmning for forbindelsen blev bestemt ved at sammenligne væksten af kim i behandlingsstykket med væksten i kontrolstykket og ved hjælp af beregningen baseret på følgende formel under anvendelse af sammenligningsresultatet.

$$R (\%) = (dc - dt) \cdot 100/dc$$

hvor R er omfanget af hyfevæksthæmning (%), dc er kolonidiameteren på den ubehandlede plade og dt er kolonidiameteren på den behandlede plade.

Resultaterne blev vurderet på den følgende 5-punktsskala. De er vist i tabel 5.

(Væksthæmningsgrad)

5	ikke mindre end 90% af omfanget af hyfevæksthæmning
4	ikke mindre end 71% og mindre end 90% af omfanget af hyfevæksthæmning
3	ikke mindre end 41% og mindre end 71% af omfanget af hyfevæksthæmning
2	ikke mindre end 21% og mindre end 41% af omfanget af hyfevæksthæmning
1	mindre end 21% af omfanget af hyfevæksthæmning.

Tabel 5

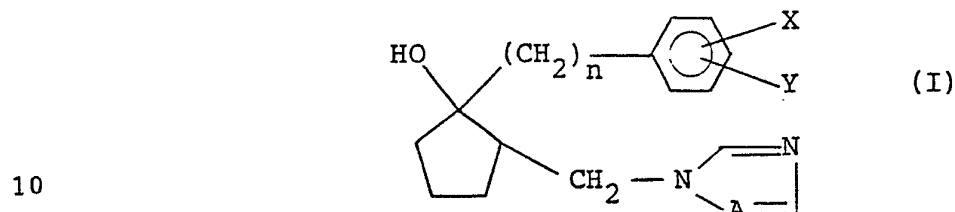
Forbindelse nr.	Koncentration af forbindelse (µg/ml)	Anvendte sygdomskim															
		P.o.	C.m.	G.f.	H.s.	R.s.	Bo.c.	S.s.	F.n.	F.c.	F.r.	C.l.	C.b.	S.c.	V.m.	A.k.	A.m.
1	100	4	4	5	3	2	5	5	5	5	5	3	4	5	5	3	3
2	100	5	5	5	4	3	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	3
3	100	5	5	5	4	3	3	5	5	5	5	4	4	5	5	3	4
4	100	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
5	100	5	5	3	4	3	5	5	5	3	3	3	3	5	5	3	3
6	100	5	5	5	4	3	3	5	5	5	5	4	4	5	5	3	4
7	100	5	4	3	3	3	4	5	3	3	3	3	4	5	5	2	3

De i tabellen anvendte akrynomer angiver de følgende kim.

P.o.: *Pyricularia oryzae* på risplanter F.c.: *Fusarium oxysporum* f.cucumerinum på agurker
C.m.: *Cochliobolus miyabeanus* på risplanter F.r.: *Fusarium oxysporum* f. raphani på japanske radiser
G.f.: *Gibberalla fujikuroi* på risplanter C.l.: *Colletotrichum lagenarium* på meloner
H.s.: *Helminthosporium sigmoideum* på risplanter C.b.: *Cercospora beticola* på sukkerroer
R.s.: *Rhizoctonia solani* på risplanter S.c.: *Sclerotinia cinerea* på pærer
Bo.c.: *Botrytis cinerea* V.m.: *Valsa mali* på æbler
S.s.: *Sclerotinia sclerotium* A.m.: *Alternaria mali* på æbler
F.n.: *Fusarium oxysporum* f.niveium på vandmeloner A.k.: *Alternaria alternata* (kikuchiana) på pærer

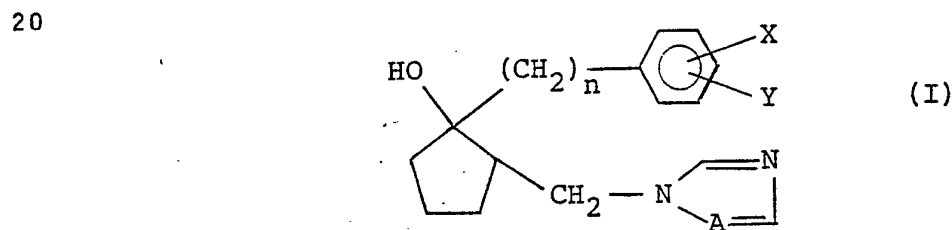
P a t e n t k r a v .

1. Azolylmethylcyclopentanderivat, k e n d e t e g n e t ved
5 formlen (I)

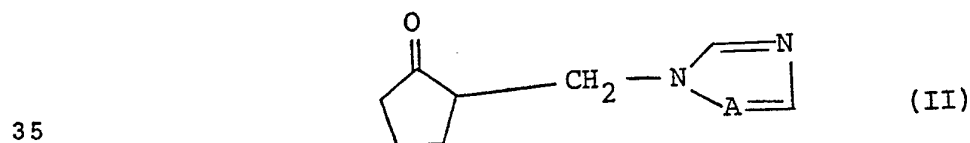


15 hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH.

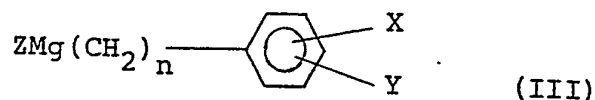
2. Fremgangsmåde til fremstilling af et azolylmethylcyclopentanderivat med formlen (I)



25 hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH, k e n d e -
30 t e g n e t ved, at den omfatter omsætning af et cyklopentanonderivat med formlen (II)

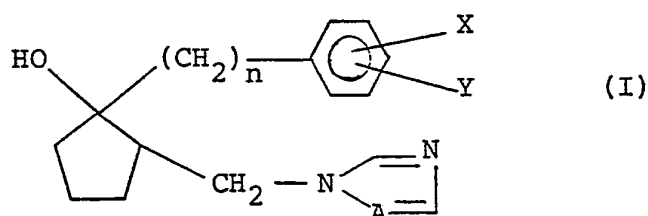


hvor A betegner et nitrogenatom eller CH, med et Grignardreagens med formlen (III)

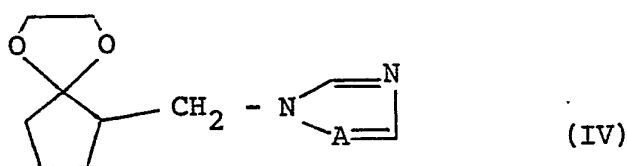


5 hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og Z betegner et halogenatom.

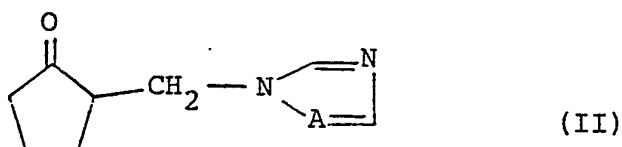
10 3. Fremgangsmåde til fremstilling af et azolylmethylcyclopentanderivat med formlen (I):



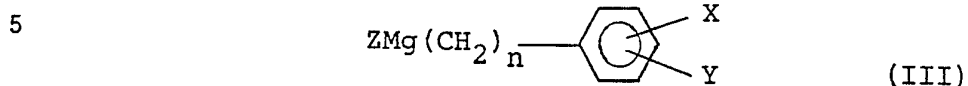
20 hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH, k e n d e - t e g n e t ved, at den omfatter hydrolyse af ketalgruppen i et cyklopentanonderivat med formlen (IV):



30 hvor A betegner et nitrogenatom eller CH, hvorved der opnås et cyklopentanonderivat med den følgende formel (II):

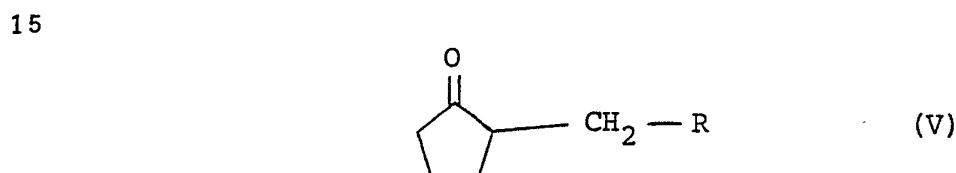


hvor A har samme betydning som defineret ovenfor, og omsætning af dette cyklopentanonderivat med et Grignardreagens med formelen (III):

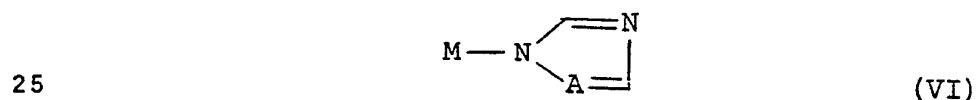


hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og Z betegner et halogenatom.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, omsætning af en forbindelse med formelen (V):

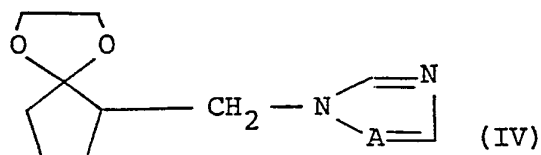


20 hvor R betegner et halogenatom, en methansulfonyloxygruppe eller en p-toluensulfonyloxygruppe, med en forbindelse med formelen (VI):



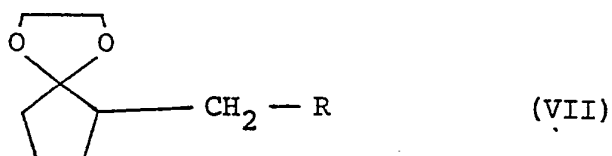
hvor M betegner et hydrogenatom eller et alkalimetallatom og A betegner et nitrogenatom eller CH til dannelsen af en forbindelse med formelen II, der derefter omsættes med et Grignardreagens med formelen III.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved fremstilling af en forbindelse med formelen (IV):



5

hvor A betegner et nitrogenatom eller CH, ved omsætning af en forbindelse med formlen (VII):



10

hvor R betegner et halogenatom, en methansulfonyloxygruppe eller en p-toluensulfonyloxygruppe, med en forbindelse med formlen (VI):

15



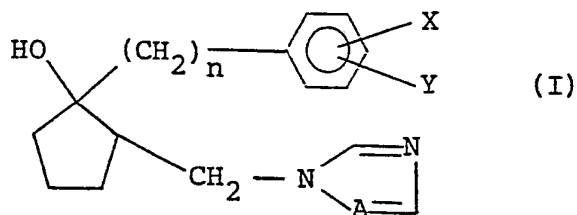
20

hvor M betegner et hydrogenatom eller et alkalimetallatom og A betegner et nitrogenatom eller CH, og hydrolyse af forbindelsen med formlen (IV) under sure betingelser til dannelse af en forbindelse med formlen II, der derefter omsættes med et Grignardreagens med formlen III.

25

6. Landbrugsmæssigt/havebrugsmæssigt fungicid, kendt ved, at det som aktiv bestanddel omfatter en fungicidt effektiv mængde af et azolylmethylcyclopentanderivat med formlen (I):

30



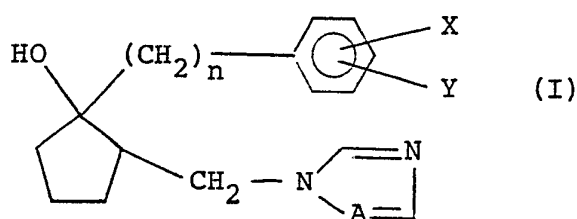
35

hvor X og Y uafhængigt af hinanden betegner et halogenatom, en phenylgruppe eller et hydrogenatom, forudsat at mindst én af X og Y ikke er et hydrogenatom, n betegner et helt tal på 0, 1 eller 2 og A betegner et nitrogenatom eller CH.

5

7. Fremgangsmåde til forhindring og helbredelse af plantesygdomme, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter tilførsel af en fungicidt effektiv mængde af et azolymethylcyclopentanderivat med formlen (I):

10



15

hvor A, X, Y og n har de samme betydninger som defineret ovenfor, til planter.

20

25

30

35

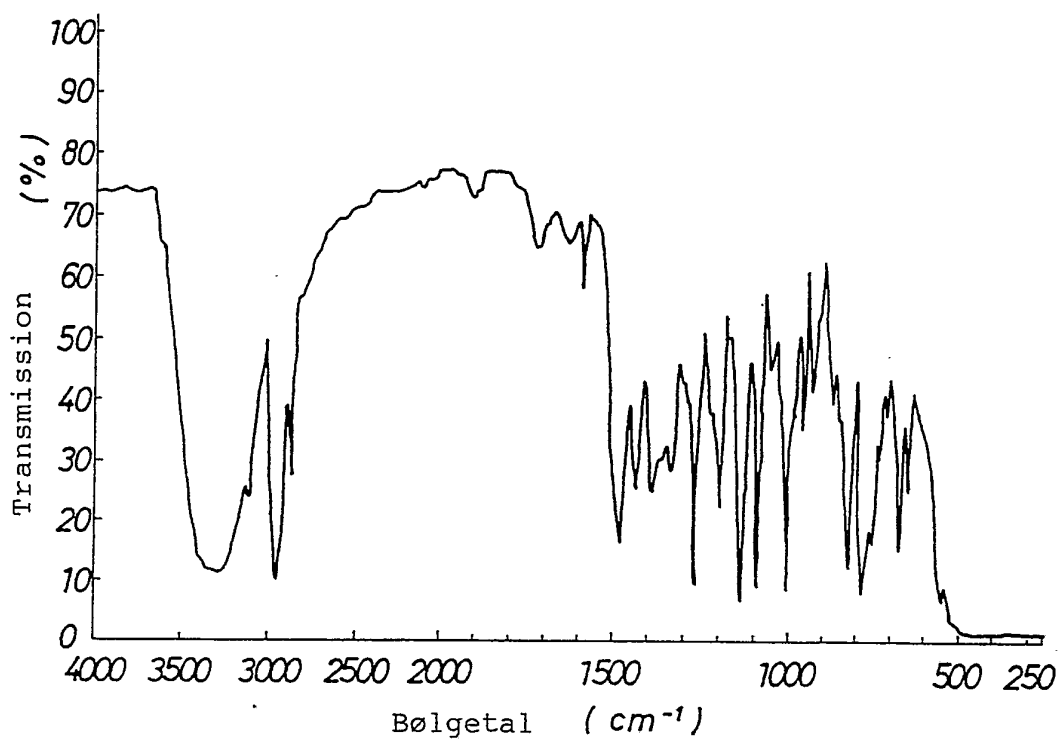
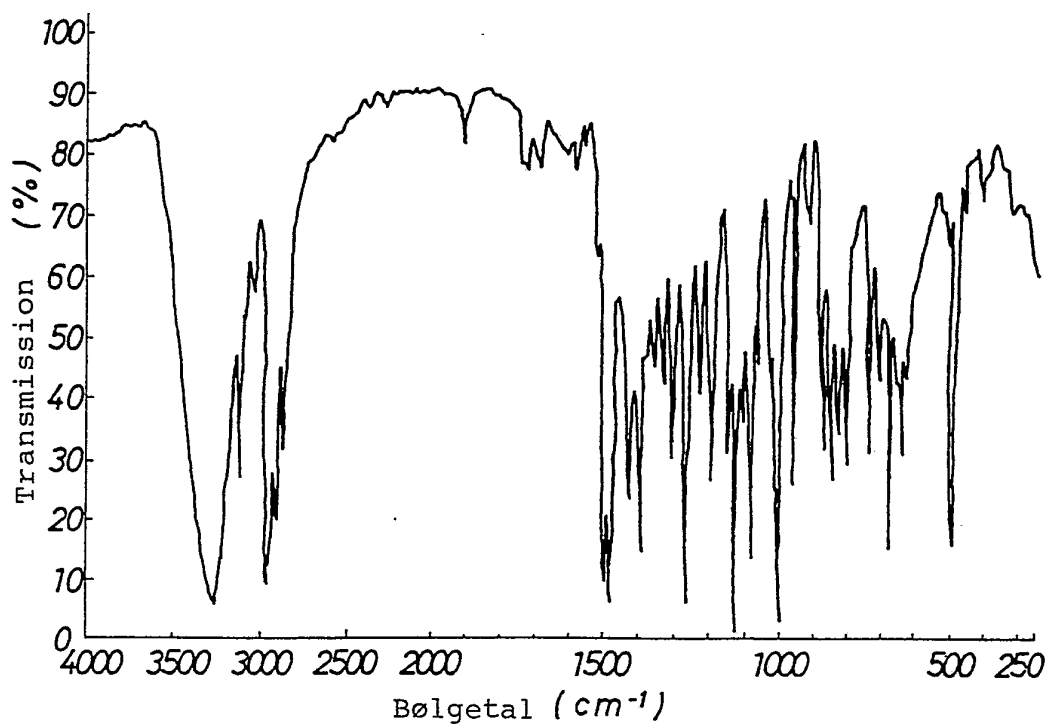
Fig.1*Fig.2*

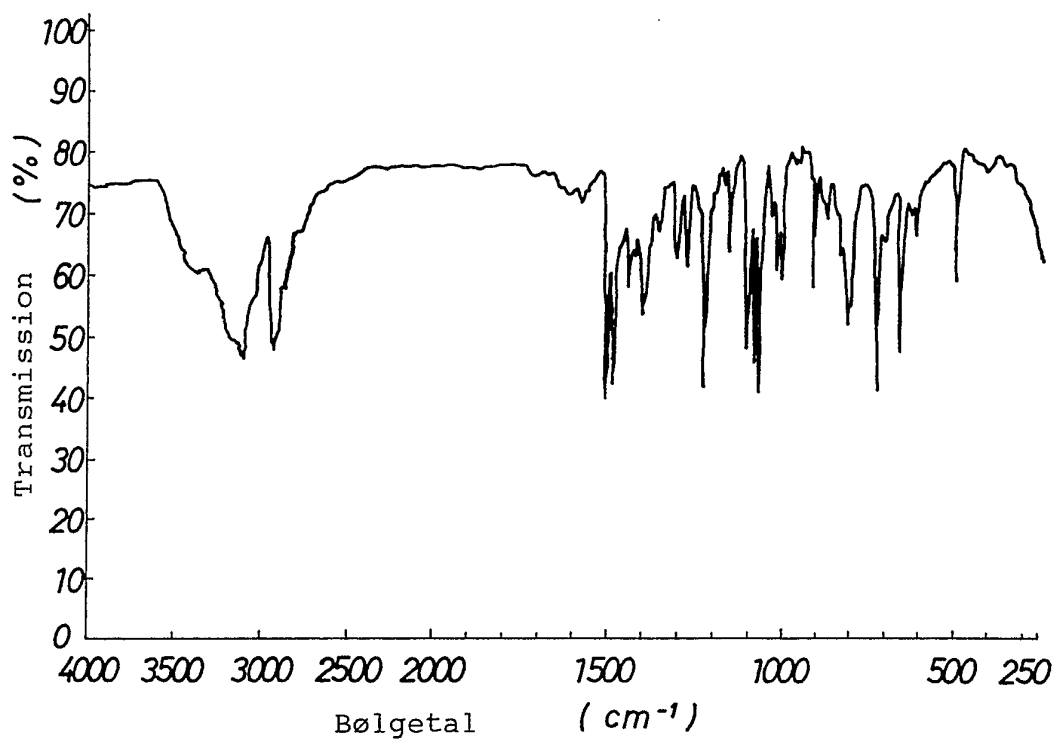
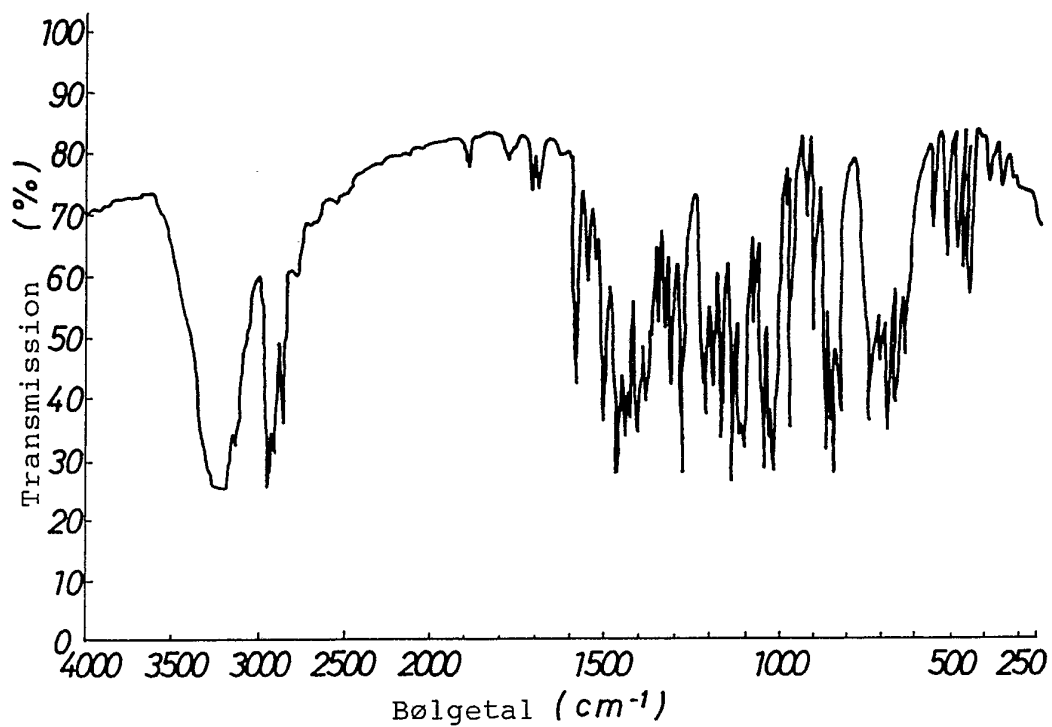
Fig.3*Fig.4*

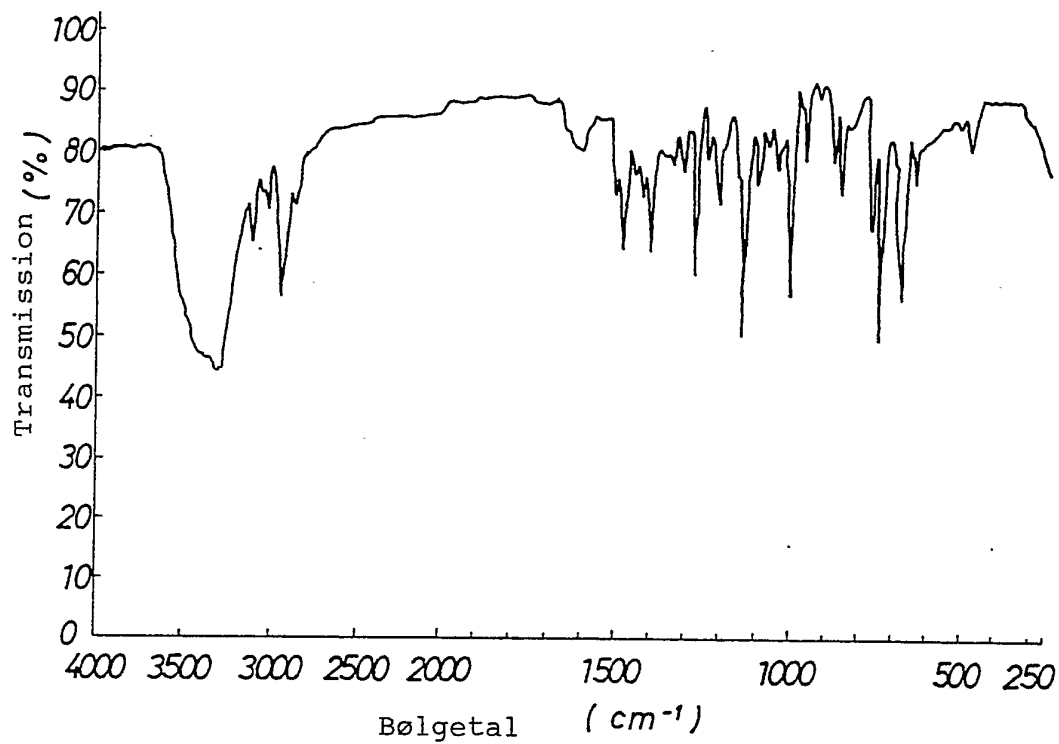
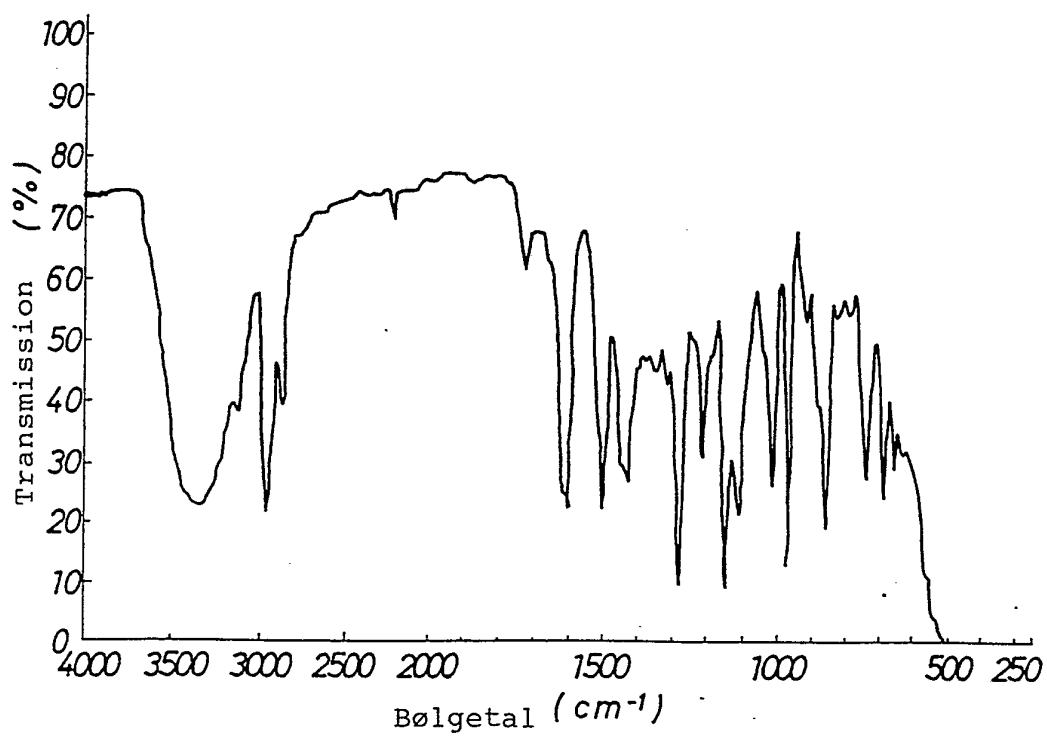
Fig.5*Fig.6*

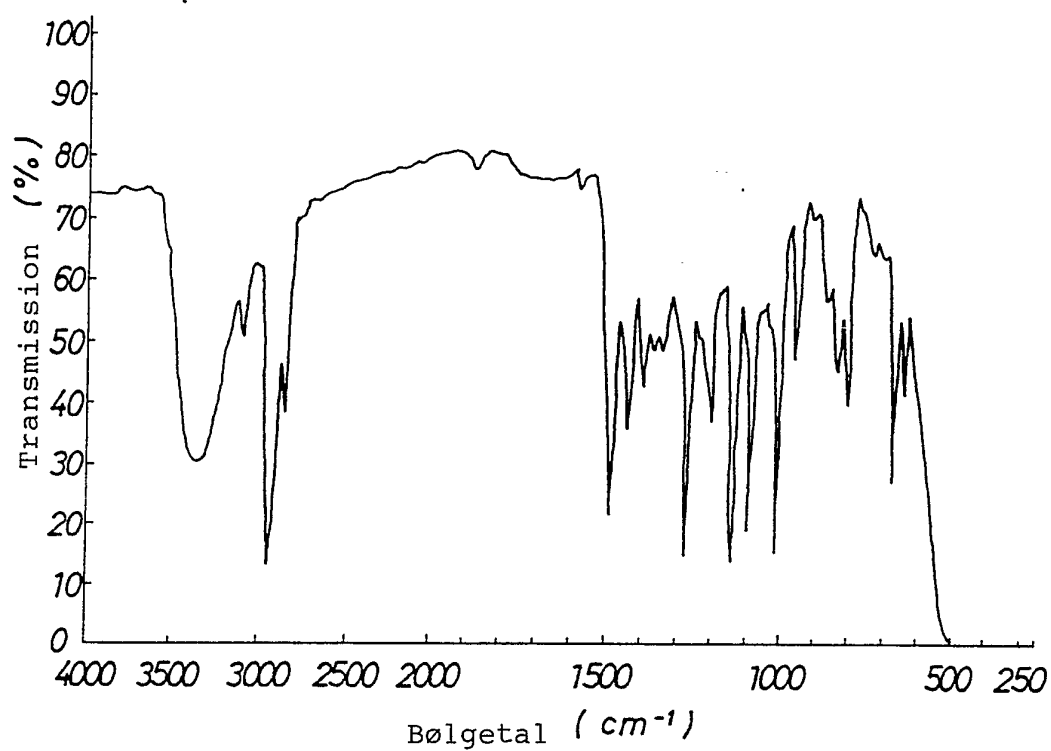
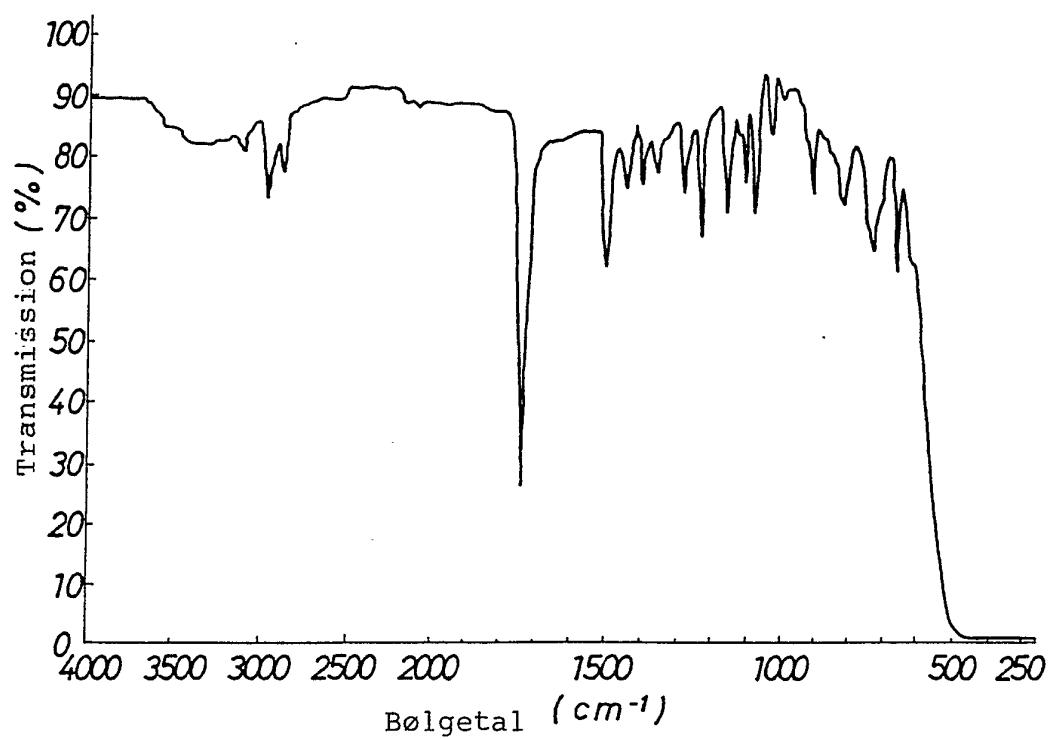
Fig.7*Fig.8*

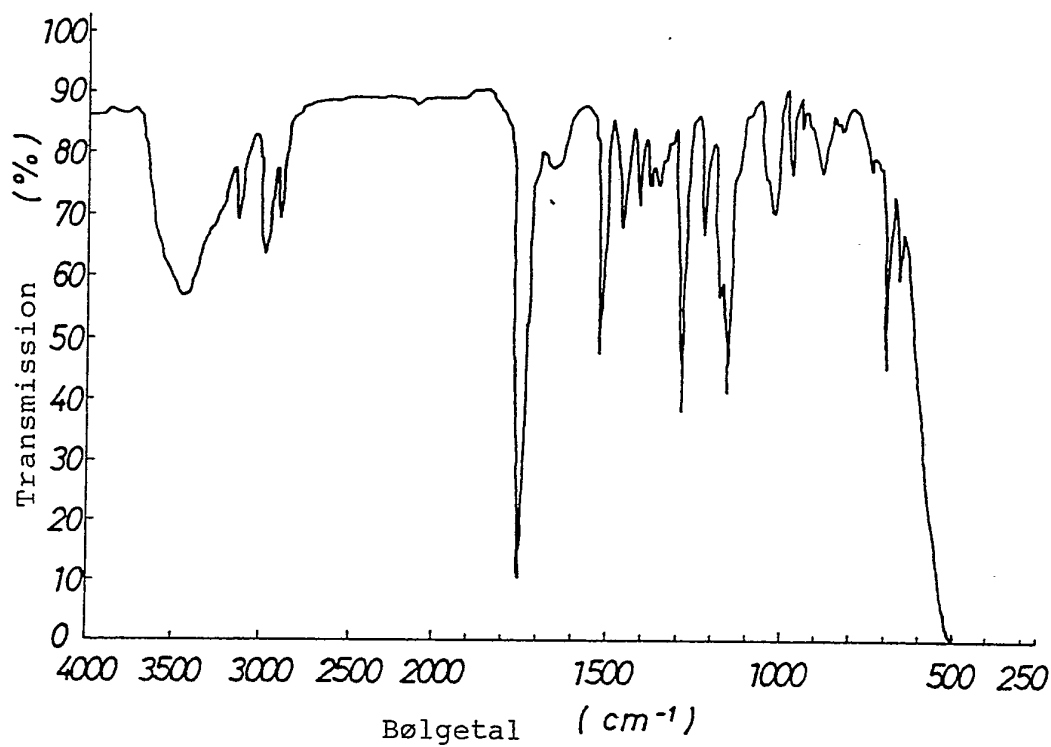
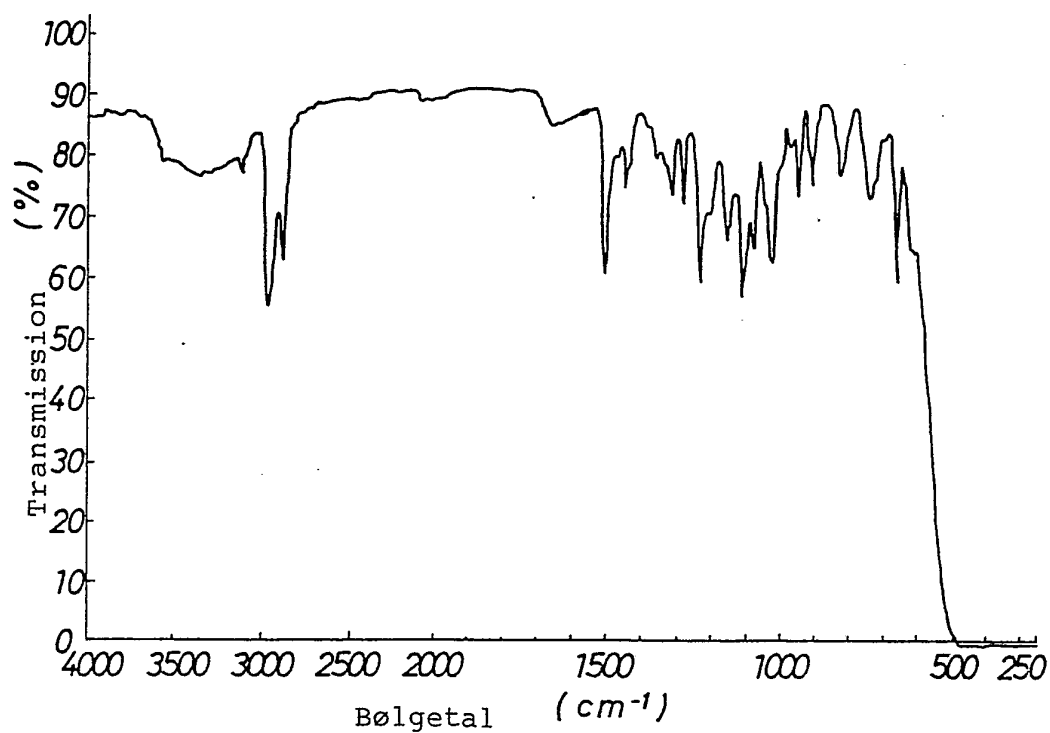
Fig.9*Fig.10*

Fig.11