(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 162994 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2149/83
(22) Indleveringsdag: 13 maj 1983
(41) Alm. tilgængelig: 15 nov 1983
(44) Fremlagt: 06 jan 1992
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 14 maj 1982 DE 3218130

(51) Int.Cl.5 C 07 D 405/06
A 01 N 43/50
A 01 N 43/653
//(C 07 D 405/06,
C 07 D 249:00,
C 07 D 303:00)
(C 07 D 405/06,
C 07 D 233:00,
C 07 D 303:00)

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Bernd *Janssen; DE, Norbert *Meyer; DE, Ernst-Heinrich *Pommer; DE, Eberhard *Ammermann; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Azolylmethyloxiranderivater, fungicidt middel indeholdende disse forbindelser og fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe

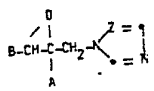
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 3682/80 (svarende til DK fremlæggelsesskrift nr. 157364)

(57) Sammendrag

2149-83

Azolylmethyloxiraner med formel I



I

hvori
A og B er alkyl, naphthyl, biphenyl eller phenyl, hvorved phenylgruppen kan være substitueret med halogen, nitro, alkyl, alkoxy eller halogenalkyl, phenoxy eller phenylsulfonyl,
Z er CH eller N,
samt disses plantefortrinlige syreadditionssalte og metalkomplexer og fungicider, der indeholder disse forbindelser.

DK 162994 B

Opfindelsen angår hidtil ukendte azolylmethyloxiranderivater, fungicidt middel, der indeholder disse forbindelser samt fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe ved anvendelse af disse forbindelser.

Det er kendt at anvende azolforbindelser, f.eks. azolylmethylcarbinoler eller azolylmethylketoner (DE-offentliggørelsesskrift nr. 24 31 407, FR-patentskrift nr. 22 49 616) som fungicider. Virkningen deraf er dog utilfredsstillende.

Fra DK patentansøgning 3682/80 kendes specielt fungicide triazolmethylcarbinoler, der indeholder en hydroxyethylenkæde i stedet for oxiranringen. Forbindelserne udviser imidlertid en utilfredsstillende fungicid virkning specielt ved lave anvendelsesdoser, hvilket fremgår af den nedenfor beskrevne sammenligningsundersøgelse (forsøg 8).

Azolylmethyloxiranderivaterne ifølge opfindelsen, der er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne har vist sig, at have en god fungicid virkning.

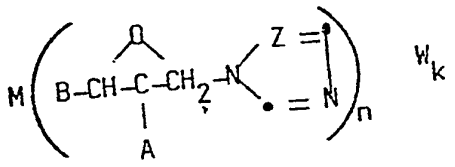
Forbindelserne med formel I ifølge opfindelsen indeholder chirale centre og opnås sædvanligvis i form af racemater eller som diastereomerblandinger i erythro- og threoformer.

De erythro- og threo-diastereomere former af forbindelserne med formlen I lader sig adskille ved opløselighedsforskelle eller ved søjlekromatografi og lader sig herefter isolere i form af de enkelte diastereomere af forbindelserne med formlen I. Af de enkelte diastereomere af forbindelserne med formlen I kan man ved anvendelse af kendte metoder opnå de enkelte enantiomere af forbindelserne med formlen I. Både disse og blandinger deraf (racemater) omfattes af den foreliggende opfindelse. Som fungicide midler kan man både anvende de enkelte diaste-

reomere eller enantiomere og blandinger deraf.

A og B i formlen I betyder f.eks. methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sek.butyl, iso-butyl, tert.-butyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, p-biphenyl, phenyl, 2-chlorphenyl, 3-chlorphenyl, 4-chlorphenyl, 4-fluorphenyl, 4-bromphenyl, 2,4-dichlorphenyl, 3,4-dichlorphenyl, 3,5-dichlorphenyl, 3-chlor-4-methylphenyl, 2-methoxyphenyl, 3-methoxyphenyl, 2,4-dimethoxyphenyl, 3,4-dimethoxyphenyl, 4-methoxyphenyl, 4-ethoxyphenyl, 4-tert.-butoxyphenyl, 4-methylphenyl, 4-ethylphenyl, 4-isopropylphenyl, 4-tert.-butylphenyl, 4-phenoxyphenyl, 3-phenoxyphenyl, 3-nitrophenyl, 4-nitrophenyl, 3-trifluormethylphenyl, 4-trifluormethylphenyl og 4-phenylsulfonylphenyl.

Planteforligelige syreadditionssalte af forbindelserne med formlen I er f.eks. hydrochlorider, bromider, sulfater, nitrater, phosphater, oxalater eller dodecyl-benzensulfonater. Aktiviteten af saltene af forbindelserne med formlen I har relation til kationen således, at valget af anionen er vilkårlig. Man foretrækker ikke phytotoxiske anioner. De fremstilles ved omsætning af azolylmethyloxiranderivaterne med formlen I med de tilsvarende syrer. Metalkomplekser er forbindelser med formlen



VIII

hvori A, B og Z har de i krav 1 angivne betydninger, og M er et metal, f.eks. kobber, zink, tin, mangan, jerncobalt eller nikkel, W er anionen af en uorganisk syre, f.eks. saltsyre, svovlsyre, phosphorsyre eller hydrogenbromid, og n og k betyder 1, 2, 3 eller 4. De fremstilles ved omsætning af azolylmethyloxiranderivaterne med formlen I med de tilsvarende metalsalte.

Forbindelserne med formlen I ifølge opfindelsen og planteforligelige syreadditionssalte og metalkomplekser heraf udmærker sig ved en fremragende aktivitet over for et bredt spektrum af plantepathogene svampe, især fra klassen omfattende Ascomyceter og Basidiomyceter. De er delvis systemisk aktive og kan anvendes som blad- og jordbundsfungicider. Desuden kan de anvendes til materialebeskyttelse mod svampe.

Særligt interessant er de fungicide forbindelser med formlen I til bekæmpelse af mange forskellige svampe i forskellige kulturplanter eller frø deraf, især hvede, rug, byg, havre, ris, majs, bomuld, soja, kaffe, bananer, jordnødder, sukkerrør, frugt og prydplanter i gartnerier, samt grøntsager, såsom agurker, bønner og græskar.

Forbindelserne med formlen I er især velegnet til bekæmpelse af følgende plantesygdomme:

Erysiphe graminis (ægte meldug) i korn, Erysiphe cichoracearum (ægte meldug) i græskar, Podosphaera leucotricha i æbler, Uncinula necator i vin, Erysiphe polygoni i bønner, Sphaerothece pannosa i roser, Puccinia-arter i korn, Rhizoctonia solani i bomuld samt helminthosporiumarter i korn, ustilago-arter i korn og sukkerrør, Rhynchosporium i secale i korn, Venturia inaequalis (æbleskurv), Botrytis cinerea i jordbær og vin, Septoria nodorum i korn.

Forbindelserne med formlen I anvendes på den måde, at man besprøjter eller pudrer planterne med de aktive forbindelser med formlen I, eller at man behandler planternes frø med de aktive forbindelser med formlen I. Anvendelsen foretages før eller efter infektion af planterne eller frøene med svampene.

Følgende træ- og malingsmisfarvende svampe, forrådnelsessvampe og træødelæggende svampe lader sig f.eks. bekæmpe

med de fungicide midler ifølge opfindelsen:

Aureobasidium pullulans, Sclerophoma pityophila, Ceratocystis spec., Paecilomyces variotii, Hormiscium spec., Stemphylium spec., Fhoma violacea, Cladosporium herbarum, Trichoderma viride, Chaetomium globosum, Humicola grisea, Merulius lacrimans, Coniophora puteana, Lentinus lepideus, Lenzites trabea, Trametes versicolor, Stereum hirsutum, Fomes annosus.

Forbindelserne med formlen I kan overføres til de sædvanlige formuleringer, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, puddere, pulvere, pastaer og granulater. Anvendelsesformerne retter sig helt efter anvendelsesformålene; de skal i hvert tilfælde sikre en fin og regelmæssig fordeling af de aktive forbindelser med formlen I. Formuleringerne fremstilles på kendt måde, f.eks. ved strækning af de aktive forbindelser med formlen I med opløsningsmidler og/eller bærestoffer, eventuelt under anvendelse af emulgeringsmidler og dispergeringsmidler, hvorved man i tilfælde af, at der anvendes vand som fortyndingsmiddel, også kan anvende andre organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. Som hjælpestoffer kommer til dette formål i det væsentlige følgende i betragtning: opløsningsmidler, såsom aromater, (f.eks. xylen, benzen), chlorerede aromater (f.eks. chlorbenzener), paraffiner (f.eks. jordoliefraktioner), alkoholer (f.eks. methanol, butanol), aminer (f.eks. ethanolamin, dimethylformamid) og vand; bærestoffer, såsom naturlige stenmel (f.eks. kaoliner, lerarter, talkum, kridt) og syntetiske stenmel (f.eks. højdispers kiselsyre, silicater); emulgeringsmidler, såsom ikke-ionogene og anioniske emulgatorer (f.eks. polyoxyethylen-fedtalkohol-ether, alkylsulfonater og arylsulfonater) og dispergeringsmidler, såsom lignin, sulfitaffaldslud og methylcellulose. De fungicide midler indeholder i almindelighed mellem 0,1 og 95 vægt-% aktiv forbindelse med formlen I fortrinsvis mellem 0,5 og 90

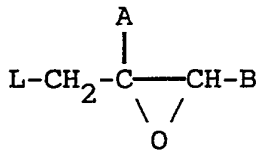
vægt-% aktiv forbindelse med formlen I.

De anvendte mængder ligger afhængigt af den ønskede virkning mellem 0,1 og 3 kg aktiv forbindelse med formlen I eller derover per ha. Forbindelserne med formlen I kan også anvendes til materialebeskyttelse mod svampe. Ved anvendelsen af de aktive forbindelser med formlen I ved materialebeskyttelse, f.eks. som fungicider til påstrygningsfarver og blødt polyvinylchlorid, andrager de anvendte mængder mellem 0,05 og 5 vægt-% aktiv forbindelse med formlen I, beregnet i forhold til den totale vægt af de farver, der skal konserveres, eller af det polyvinylchlorid, der skal forsynes med et mikrocidt additiv. De aktive forbindelser med formlen I kan med henblik på træbeskyttelse anvendes i præparater, såsom opløsninger, emulsioner, pastaer og oliedispersioner. Præparaterne indeholder i almindelighed mellem 0,1 og 95 vægt-% aktiv forbindelse med formlen I, fortrinsvis mellem 0,25 og 50%. De anvendte mængder andrager afhængigt af arten af den ønskede virkning mellem 0,5 og 8 g aktiv forbindelse med formlen I pr. m^2 træoverflade, der skal beskyttes, eller mellem 50 og 4000 g aktiv forbindelse med formlen I pr. m^3 træ. Påstrygningsfarver indeholder mellem 1,5 og 2 vægt-% aktiv forbindelse med formlen I. Til beskyttelse af træmaterialer tilsættes de aktive forbindelser med formlen I som emulsion eller ved forblanding til klæbestoffet, i mængder mellem 2 og 8 vægt-%.

Anvendelsen af de aktive forbindelser med formlen I foretages ved påstrygning, sprøjtning, neddykning eller trykimprægnering eller diffusion.

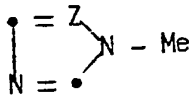
De fungicide midler eller de på basis af disse brugsfærdige præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, puddere, pastaer eller granulater, anvendes på kendt måde, f.eks. ved sprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning, bejdsning eller udhældning.

De fungicide forbindelser med formel I fremstilles, ved at man omsætter en oxiran med formel II



(II)

hvori A og B har de i krav 1 angivne betydninger og L er en nucleophilt substituerbar fraspaltelig gruppe, såsom chlor, brom, methylsulfonyloxy- eller 4-methylphenylsulfonyloxy, med en azol med formel III



(III)

hvori Me fortrinsvis er et metalatom, såsom natrium eller kalium, og Z har de i krav 1 angivne betydninger.

Reaktionen foregår eventuelt i nærværelse af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, eventuelt under tilsætning af en uorganisk eller organisk base og eventuelt under tilsætning af et reaktionsaccelererende middel ved temperaturer mellem -10 og 120 °C. Til de foretrukne opløsnings- og fortyndingsmidler hører ketoner, såsom acetone, methylethylketon eller cyclohexanon, nitriler, såsom acetonitril, estere, såsom eddikesyreethylester, ethere, såsom diethylether, tetrahydrofuran eller dioxan, sulfoxider, såsom dimethylsulfoxid, amider, såsom dimethylformamid, dimethylacetamid eller N-methylpyrrolidon, desuden sulfolan eller tilsvarende blandinger.

Velegnede baser, der eventuelt også kan anvendes som syrebindende midler ved reaktionen, er f.eks. alkalihydroxider, såsom lithium-, natrium- eller kaliumhydroxid;

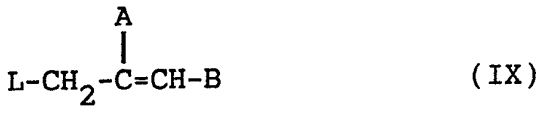
alkalicarbonater, såsom natrium- eller kaliumcarbonat eller natrium- eller kaliumhydrogencarbonat, overskud af 1,2,4-triazol, pyridin eller 4-dimethylaminopyridin. Men man kan også anvende andre almindelig anvendte baser.

Som reaktionsacceleererende midler kommer fortrinsvis metalhalogenider, såsom natriumiodid eller kaliumiodid, quaternære ammoniumsalte, såsom tetrabutylammoniumchlorid, -bromid eller -iodid, benzyl-triethylammoniumchlorid eller -bromid eller kronenethere, såsom 12-krone-4, 15-krone-5, 18-kron-6, dibenzo-18-krone-6 eller dicyclohexano-18-krone-6 i betragtning.

Omsætningen gennemføres i almindelighed ved temperatur mellem -10 og 120 °C, trykløst eller under tryk, kontinuert eller diskontinuert.

Udgangsforbindelserne med formlen II er nye.

Man fremstiller forbindelserne med formlen II ved epoxidering af olefiner med formel IX



(IX)

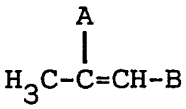
hvori A, B og L har de ovenfor angivne betydninger.

Almene fremgangsmåder til syntese af oxiraner fra olefiner er kendt (f.eks. Dittus i Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, side 385 ff).

Under de der angivne eller tilsvarende modificerede betingelser oxiderer man olefinerne IX med peroxycarboxylsyrer, såsom perbenzoesyre, 3-chlorperbenzoesyre, 4-ni-

troperbenzoesyre, mono-perphthalsyre, pereddikesyre, perpropionsyre, permaleinsyre, monoperravsyre, perpelargonsyre eller trifluorpereddikesyre i inerte opløsningsmidler, fortrinsvis chlorerede carbonhydrider, f.eks. methylenchlorid, chloroform, tetrachlorkulstof, dichlorethan, men eventuelt også i eddikesyre, eddikesyrester, acetone eller dimethylformamid, eventuelt i nærværelse af en stødpude som natriumacetat, natriumcarbonat, natriumhydrogencarbonat eller dinatriumhydrogenphosphat. Man arbejder mellem 10 og 100 °C og katalyserer eventuelt reaktionen med f.eks. iod, natriumwolframat eller lys. Til oxidation er også alkaliske opløsninger af hydrogenperoxid (ca. 30%) i methanol, ethanol, acetone eller acetonitril ved 25 til 30 °C samt alkylhydroperoxider, f.eks. tert.-butyl-hydroperoxid, under tilsætning af en katalysator, f.eks. natriumwolframat, perwolframsyre, molybdæncarbonyl eller vanadylacetylacetonat, velegnede. De angivne oxidationsmidler lader sig fremstille in situ.

Nogle af forbindelserne IX er nye. Man fremstiller forbindelserne med formlen IX ved, at man i allylposition halogenerer eller oxiderer olefiner med formel X



(X)

hvori A og B har de ovenfor angivne betydninger ved kendte metoder. Velegnede halogeneringsreagenser er N-chlor- og N-bromsuccinimid i halogenerede carbonhydrider, såsom tetrachlorkulstof, trichlorethan eller methylenchlorid ved temperaturer mellem 20 og 100 °C. Til allyloxidation anvender man perestere, såsom perbenzoesyre-tert.-butylester eller pereddikesyre-tert.-butylester i nærværelse af et tungmetalsalt, såsom f.eks. kobber-I-chlorid eller kobber-I-bromid. Man arbejder i inerte opløsningsmidler

ved temperaturer mellem 10 og 100 °C.

De for en dels vedkommende ukendte forbindelser X fremstilles ved alment kendte metoder til olefinsyntese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, bd. V, 1b).

De således fremstillede forbindelser med formel I isoleres ved almindelige metoder, renses eventuelt og omsættes med syrer (eller metalsalte) til dannelse af planteforligelige syreadditionssalte (eller til metalkomplekser) heraf.

De følgende eksempler og forskrifter illustrerer fremstillingen af forbindelserne med formlen I og deres udgangsforbindelser.

Forskrift 1

I en opløsning af 229 g 2,4-dichlorbenzyltriphenylphosphoniumchlorid i 800 ml tør methanol indførte man ved 10 °C 63,6 g kalium-tert.-butylat i 300 ml tørt methanol, og efter en halv time indførte man 77,2 g 4-chloracetophenon. Reaktionsopløsningen blev kogt i 3 timer under tilbagesvaling, derpå blev det udskilte salt frafiltreret ved stuetemperatur, og filtratet blev inddampet i vakuum. Ved digerering af remanensen med petrolether (50-70 °C) separeredes triphenylphosphinoxid, og opløsningen blev inddampet i vakuum.

Remanensen blev optaget i 1 liter tetrachlorkulstof og kogt med 81,7 g N-bromsuccinimid og 4 g 2,2'-azoisosmørsyredinitril under tilbagesvaling. Efter afsluttet reaktion blev succinimidet separeret ved filtrering, filtratet inddampet i vakuum og remanensen omkrystalliseret af methanol. Man opnåede 73,4 g (38,8%) Z-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brompropen-1 med smp. 128 °C.

Forskrift 2

Til 14,6 g magnesiumspåner i 400 ml tør diethylether dryppes 117 g 2,4-dichlorbenzylchlorid ved kogetemperatur. Efter afslutning af reaktion tilsætter man 77,3 g 4-chloracetophenon opløst i 400 ml tør diethylether. Derpå spalter man med vandig ammoniumchloridopløsning, fraseparerer den organiske fase, vasker den neutral og tørrer over natriumsulfat. Efter koncentreringen i vakuum optages remanensen i 1 liter toluen og opvarmes med 4 g 4-methylbenzensulfonsyre til tilbagesvaling i vandudskilleren. Efter afsluttet dehydratisering vaskes toluenfasen med natriumcarbonatopløsning og vand og tørres over natriumsulfat, og opløsningsmidlet afdampes. Remanensen giver fra methanol 107 g (81,9%) E-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-propen-1 med smp. 84-85 °C.

Forskrift 3

104 g E-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-propen-1 koges med 62,3 g N-bromsuccinimid og 5 g 2,2'-azoisosmørsyredinitril i 1 liter tetrachlorkulstof under tilbagesvaling, det udskilte succinimid frafiltreres, og filtratet inddampes i vakuum.

Ved behandling af remanensen med methanol fremkommer der 91,5 g (69,4% Z-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brompropen-1 med smp. 128 °C.

Forskrift 4

58,9 g Z-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-brompropen-1 kogtes med 52,3 g 3-chlorperoxybenzoesyre i 590 ml chloroform under tilbagesvaling. Efter afsluttet reaktion blev chloroform-fasen vasket syrefri med vandig natriumhydrogencarbonatopløsning, tørret over natriumsulfat og inddampet i vakuum.

Ud fra remanensen opnåede man med methanol to krystalfraktioner:

4.1 41,3 g (70,2%) 2-brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (trans-isomer) med smp. 98-99 °C, og

4.2 12 g (20,4%) 2-brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (cis-isomer) med smp. 93-95 °C.

EKSEMPEL 1

En opløsning af 10 g 2-brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (trans-isomer) i 50 ml N,N-dimethylformamid dryppes ved 100 °C til en smelte af 15,6 g imidazol med 1,37 g natriumethylat, hvorfra man først havde afdestilleret det frigjorte methanol. Efter 8 timer hældte man reaktionsopløsningen i vand, og der ekstraheredes med eddikesyreethylester; den organiske fase blev vasket med vand, tørret over natriumsulfat og inddampet i vakuum. Remanensen blev kromatograferet på en kiselgelsøjle med methylenchlorid/methanol (100:2). De rensede fraktioner blev inddampet og udkrystalliseret med diisopropylether. Man opnåede 4,6 g (47,5%) 2-(1H-imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (trans-isomer) med smp. 102-103 °C (forbindelse 1).

EKSEMPEL 2

6,2 g imidazol og 1,3 g natriumhydrid (50% dispersion i mineralolie) blev dispergeret i 50 ml N,N-dimethylformamid og ved stuetemperatur' (20 °C) blandet med en opløsning af 12 g 2-brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (cis-isomer) og 5 g kaliumiodid i 50 ml N,N-dimethylformamid. Efter 8 timer hældte man reaktionsopløsningen i vand og ekstraherede med eddikesyreethylester. Den organiske fase blev vasket med vand og

tørret over natriumsulfat, og opløsningsmidlet blev afdampet i vakuum.

Remanensen blev omkrystalliseret med diisopropylether og gav 9,4 g (82,5%) 2-(1H-imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (cis-isomer) med smp. 109 °C (forbindelse 2).

EKSEMPEL 3

20,9 g 1,2,4-triazol og 4,4 g natriumhydrid (50% dispersion i mineralolie) dispergeredes i 150 ml N,N-dimethylformamid og blev ved stuetemperatur blandet med en opløsning af 39,2 g 2-brommethyl-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (trans-isomer) og 16,6 g kaliumiodid i 150 ml N,N-dimethylformamid. Efter 8 timer oparbejdedes som i eksempel 2, og der opnåedes med diisopropylether 31 g (81,9%) 2-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-2-(4-chlorphenyl)-3-(2,4-dichlorphenyl)-oxiran (trans-isomer) med smp. 119 °C (forbindelse 3).

På tilsvarende måde fremstillede man de i efterfølgende tabel angivne forbindelser med formlen I, hvis smeltepunkter (smp.) er angivet. Deres struktur blev verificeret ved ^{1}H-NMR- eller ^{13}C-NMR-analytiske metoder. De forbindelser med formlen I i forbindelse med hvilke, der ikke er angivet nogen fysisk-kemiske angivelser, kan fremstilles på samme måde som de faktisk fremstillede forbindelser med formlen I; man kan forvente, at de på grund af deres lignende konstitution udviser virkninger, der er af lignende art som virkningerne af de nærmere undersøgte forbindelser med formlen I.

Eks. nr.	A	B	Z	Isomer	Smp. [°C]
1	4-Cl-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	102-103
2	4-Cl-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	cis	109
3	4-Cl-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	119
4	4-Br-C_6H_4	C_6H_5	CH	trans	152-153
5	4-Br-C_6H_4	C_6H_5	CH	trans x 1/2 $CuCl_2$	198-200
6	4-Br-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	143-144
7	C_6H_5	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	103
8	4-Br-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	107-108
9	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	135
10	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	CH	trans	138
11	4-Br-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	133-134
12	CH_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	cis	113-117,5
13	CH_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	98-104
14	$C(CH_3)_3$	4-Cl-C_6H_4	N	trans	79- 80
15	$C(CH_3)_3$	4-Cl-C_6H_4	CH	trans x HCl	214-216
16	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	N	trans x HCl	148
17	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	CH	trans	75
18	$C(CH_3)_3$	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	124
19	$C(CH_3)_3$	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	95
20	4-Cl-C_6H_4	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	CH	cis	160-162
21	4-Cl-C_6H_4	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	N	trans	176-177
22	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	CH	trans	132-134
23	CH_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	105-108
24	CH_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	cis	80- 85
25	CH_3	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans:cis =1:1	70- 81
26	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	100-152
27	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	trans	105-107

Eks. nr.	A	B	Z	Isomer	Smp. [°C]
28	4-C(CH_3)$_3$-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	101-113
29	4-C(CH_3)$_3$-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	108-111
30	4-Cl-C_6H_4	3-OCH_3-C_6H_4	CH	trans x HCl	173
31	4-Cl-C_6H_4	3-OCH_3-C_6H_4	N	trans	77
32	C_6H_5	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	159-161
33	4-Cl-C_6H_4	3-CF_3-C_6H_4	CH	trans	101-104
34	4-Cl-C_6H_4	3-CF_3-C_6H_4	N	trans	107-109
35	C_6H_5	3-CF_3-C_6H_4	CH	trans	77- 78,5
36	C_6H_5	3-CF_3-C_6H_4	N	trans x HCl	131-132
37	C_6H_5	C_6H_5	CH	trans	108-110
38	4-Cl-C_6H_4	4-F-C_6H_4	CH	trans	130-132
39	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	105-106
40	C_6H_5	C_6H_5	N	trans	116-118
41	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4	N	trans	114-115
42	4-Cl-C_6H_4	C_6H_5	N	trans	106-110
43	4-C_6H_5-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	trans	163-165
44	4-Br-C_6H_4	C_6H_5	N	trans	115-120
45	4-Br-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	trans	115-120
46	4-Cl-C_6H_4	4-F-C_6H_4	N	trans	112-117
47	4-Cl-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	N	trans	115-119
48	4-Cl-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	CH	trans	114-116
49	4-Cl-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	CH	cis	179-181
50	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-Br-C_6H_4	CH	trans	135-139
51	4-Cl-C_6H_4	4-F-$_{C6H4}$	N	cis	219-223
52	4-Cl-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	N	cis	210-213

Eks. nr.	A	B	Z	Isomer	Smp. [°C]
53	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-Br-C_6H_4	N	trans	108-110
54	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	CH	trans	Harpiks
55	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	CH	cis	118-121
56	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	N	trans	Harpiks
57	2,4-Cl_2-C_6H_3	C_6H_5	N	cis	Harpiks
58	4-(SO_2-C_6H_5)-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	193-195
59	4-(SO_2-C_6H_5)-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH	cis	204-205
60	4-(SO_2-C_6H_5)-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	trans	132-135
61	4-(SO_2-C_6H_5)-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	cis	175-177
62	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	N	trans	
63	4-C_6H_5-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH		
64	2-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH		
65	2-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N		
66	4-Cl-C_6H_4	3-Cl-C_6H_4	CH		
67	4-Cl-C_6H_4	3-Cl-C_6H_4	N		
68	C_6H_5	3,4-Cl_2-C_6H_3	CH		
69	C_6H_5	3,4-Cl_2-C_6H_3	N		
70	3,5-Cl_2-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	CH		
71	3,5-Cl_2-C_6H_3	4-Cl-C_6H_4	N		
72	2-OCH_3-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH		
73	2-OCH_3-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	N		
74	3,4-(O-CH_2-O)-C_6H_3	4-Br-C_6H_4	CH		
75	3,4-(O-CH_2-O)-C_6H_3	4-Br-C_6H_4	N		
76	4-O-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH		
77	4-O-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	2,4-Cl_2-C_6H_3	N		

Eks. nr.	A	B	Z	Isomer	Smp. [°C]
78	4-CH_3-C_6H_4	C_6H_5	CH		
79	4-CH_3-C_6H_4	C_6H_5	N		
80	4-(O-C_6H_5)-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	CH		
81	4-(O-C_6H_5)-C_6H_4	4-Br-C_6H_4	N		
82	C_6H_5	4-NO_2-C_6H_4	CH		
83	C_6H_5	4-NO_2-C_6H_4	N		
84	2-$C_{10}H_7$	2,4-Cl_2-C_6H_3	CH	trans	135
85	2-$C_{10}H_7$	2,4-Cl_2-C_6H_3	N	trans	151
86	4-Cl-C_6H_4	1-$C_{10}H_7$	CH		
87	4-Cl-C_6H_4	1-$C_{10}H_7$	N		
88	4-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	115-120
89	4-Cl-C_6H_4	4-Cl-C_6H_4	N	trans	105-108
90	2-$C_{10}H_7$	4-Cl-C_6H_4	CH	trans	140
91	2-$C_{10}H_7$	4-Cl-C_6H_4	N	trans	107
92	3,4-Cl_2-C_6H_3	4-Br-C_6H_4	N	trans	130-134
93	2,4-Cl_2-C_6H_3	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	CH	cis	142-143

Herudover blev følgende azolylmethyloxiranderivater fremstillet:

Eks. nr.	A	B	Z	Isomer	Smp. [°C]
94	2,4-dichlorphenyl	2,4-dichlor-phenyl	N	trans	olie
95	2,4-dichlorphenyl	2,4-dichlor-phenyl	N	cis	harpiks
96	phenyl	2,3,4-trichlor-phenyl	N	trans	153-155
97	phenyl	2,4-dimethyl-phenyl	N	trans	134-136
98	4-fluorphenyl	1-naphthyl	CH	trans	harpiks
IR: 1606, 1511, 1228, 1159, 798, 780 cm^{-1}					
99	4-fluorphenyl	1-naphthyl	N	trans	160-163
100	4-fluorphenyl	2-naphthyl	N	trans	102-104
101	phenyl	4-biphenyl	CH	trans	harpiks
IR: 1504, 1488, 1075, 765, 698 cm^{-1}					
102	phenyl	4-biphenyl	N	trans	110-112
103	4-chlorphenyl	phenyl	N	trans	
er kobber(II) chloridsaltet af forbindelse eks. nr. 42					

Eksempler på fremstillingen af fungicide midler indeholdende forbindelser med formlen I er angivet nedenfor:

I. Man blander 90 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 5 med 10 vægtdele N-methyl-alfa-pyrrolidon og opnår en opløsning, der er velegnet til anvendelse i form af meget små dråber.

II. 10 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 7 opløses i en blanding, der består af 90 vægtdele xylen, 6 vægtdele af additionsproduktet af 8-10 mol oliesyre-N-monoethanolamid, 2 vægtdele calciumsalt af dodecylbenzensulfonsyre og 2 vægtdele af additionsproduktet af 40 mol ethylenoxid og 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i vand opnår man en vandig dispersion.

III. 20 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 8 opløses i en blanding, der består af 60 vægtdele cyclohexanon, 30 vægtdele isobutanol, 10 vægtdele af additionsproduktet af 40 mol ethylenoxid og 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i vand opnår man en vandig dispersion.

IV. 20 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 10 opløses i en blanding, der består af 25 vægtdele cyclohexanon, 65 vægtdele af en mineraloliefraktion med kogepunkt 210 til 280 °C og 10 vægtdele af additionsproduktet af 40 mol ethylenoxid og 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i vand opnår man en vandig dispersion.

V. 80 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 14 blandes godt med 3 vægtdele af natriumsaltet af diisobutylnaphthalen-alfa-sulfonsyre, 10 vægtdele af natriumsaltet af en ligninsulfonsyre fra en sulfitaffaldslud og 7 vægtdele pulverformig kiselsyreregel og

formales i en hammermølle. Ved fin fordeling af blandingen i vand opnår man en sprøjtevæske.

VI. 3 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 15 blandes grundigt med 97 vægtdele findelt kaolin. Man opnår på denne måde et pudringsmiddel, der indeholder 3 vægt-% af den aktive forbindelse med formlen I.

VII. 30 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 16 blandes grundigt med en blanding af 92 vægtdele pulverformig kiselsyre og 8 vægtdele paraffinolie, der var blevet sprøjtet på overfladen af denne kiselsyregel. Man opnår på denne måde et præparat af den aktive forbindelse I med god adhæsionsevne.

VIII. 40 vægtdele af forbindelsen fra eksempel 18 blandes grundigt med 10 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat, 2 dele kiselgel og 48 dele vand. Man opnår en stabil, vandig dispersion.

IX. 20 dele af forbindelsen fra eksempel 40 blandes grundigt med 2 dele calciumsalt af dodecylbenzensulfonsyre, 8 dele fedtalkoholpolyglycolether, 2 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat og 68 dele af en paraffinisk mineralolie. Man opnår en stabil, olieagtig dispersion.

X. Til fremstilling af et oligagtigt træbeskyttelsesmiddel med 1% aktiv forbindelse med formlen I opløser man først 1 del (vægtdel) af forbindelsen fra eksempel 42 under let opvarmning opløst i 55 dele af en aromatrig benzinfraktion. Derpå tilsætter man 10 dele af en alkydharpiks, og man fylder op til 100 dele med testbenzin ved stuetemperatur.

På tilsvarende måde fremstiller man olieagtige træbeskyttelsesmidler med 0,25 til 5 vægt-% af en forbindelse med formlen I.

Til fremstilling af hydrophobe imprægneringsmalinger kan man til de olieagtige træbeskyttelsesmidler tilsætte såkaldte "water repellents". Velegnede stoffer er f.eks. zinkstearat, aluminiumstearat og voksarter. Desuden kan man med henblik på opnåelsen af farveeffekter i formuleringerne indarbejde uorganiske eller organiske pigmenter.

Til beskyttelse af træet mod svampeangreb påfører man sædvanligvis mellem 50 og 200 ml af det anførte, olieagtige træbeskyttelsesmiddel pr. m^2 træoverflade ved påstrygning, sprøjtning eller neddykning.

De fungicide midler ifølge opfindelsen kan i disse anvendelsesformer også blandes og udbringes sammen med andre aktive stoffer, f.eks. herbicider, insekticider, vækstregulerende midler og fungicider eller også sammen med gødningsmidler. Ved blanding med sådanne forbindelser opnår man i mange tilfælde en forøgelse af det fungicide virkningsspektrum.

Til de følgende forsøg anvendtes som sammenligning de kendte aktive forbindelser:

1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethan-1-ol (mærke "FR" i tabeller) (FR patentskrift nr. 22 49 616) og

(2,4-dichlorphenyl)-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon (mærke "DE" i tabeller) (DE-offentliggørelsesskrift nr. 24 31 407).

Resultaterne blev angivet som en procentværdi for svampeangreb af de undersøgte bladoverflader, således at 0% svarer til ingen svampeangreb på bladene, og f.eks. 5%

betyder, at 5% af bladoverfladerne udviste svampeangreb.

Forsøg 1

Aktivitet mod hvedemeldug

Blade af i urtepotter fremdrevne hvedekimplanter af sorten "Jubilar" besprøjtedes med en vandig sprøjtevæske, der indeholder 80% (vægt-%) aktiv forbindelse og 20% emulgeringsmiddel, beregnet på tørstof, og 24 timer efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen blev bladene bestøvet med oidier (sporer) af hvedemeldug (Erysiphe graminis var. tritici). Forsøgsplanterne opstilles derpå i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og 75 til 80% relativ luftfugtighed. Efter 7 dages forløb bedømte man omfanget af udviklingen af melduggen. Resultaterne er angivet i tabel 1.

TABEL 1

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,025 vægt-% emulsion af aktiv forbindelse [%]	0,006 vægt-%	0,0015 vægt-%
1	0	0	5
28	0	5	5
31	5	5	5
32	0	0	5
33	5	5	5
34	0	0	0
35	5	5	5
36	0	0	0
42	0	0	5
44	0	5	5
46	5	5	5
FR	5	15	25
DE	0	5	15
Ubehandlet	70		

Resultatet af forsøget viste, at forbindelserne ifølge opfindelsen nr. 1, 28, 31 til 36, 42, 44 og 46 især ved meget lave koncentrationer bekæmper hvedemeldug bedre end sammenligningsforbindelserne FR og DE.

Forsøg 2

Aktivitet mod hvedebrunrust

Blade af i urtepotter fremdrevne hvedekimplanter af sorten "Jubilar" blev bestøvet med sporer af brunrust (Puccinia recondita). Derpå indførte man urtepotterne i 24

timer i et kammer med høj luftfugtighed (89-95%) ved 20-22 °C. I dette tidsrum spirede sporerne ud, og kimspirene trængte ind i bladvævet. De inficerede planter blev derpå sprøjtet med vandige sprøjtevæsker, der indeholdt 80% aktiv forbindelse og 20% emulgeringsmiddel, beregnet som tørstof, til de netop dryppede. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen anbragte man forsøgsplanterne i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og 65-70% relativ luftfugtighed. Efter 8 dages forløb bedømte man omfanget af rustsvampudviklingen på bladene. Resultaterne er angivet i tabel 2.

TABEL 2

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,025 vægt-% emulsion af aktiv forbindelse [%]	0,006 vægt-%	0,0015 vægt-%
3	0	15	35
4	0	15	35
6	0	0	25
10	0	5	5
11	0	0	15
30	0	0	25
31	0	0	15
32	0	0	5
33	0	0	15
34	0	0	5
38	0	5	15
41	0	0	5
42	0	0	0
43	5	0	5
44	0	0	0
46	0	0	0
FR	15	50	40
DE	25	35	50
Ubehandlet	50		

Resultatet af forsøget vist, at forbindelserne 3, 4, 6, 10, 11, 30 til 34, 38, 41 til 44 og 46 bedre bekæmpede hvederumrust ved de angivne koncentrationer end forbindelserne FR og DE.

Forsøg 3

Aktivitet mod agurkemeldug

Blade af i urteportter fremdrevne agurkekimplanter af sorten "Chinesische Schlange" besprøjtedes med en sporesuspension af agurkemeldug (Erysiphe cichoracearum). Efter ca. 20 timer blev forsøgsplanterne besprøjtet med vandig sprøjtevæske, der indeholdt 80% aktiv forbindelse og 20% emulgeringsmiddel, beregnet som tørstof, indtil de netop dryppede. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen anbragte man dem derpå i drivhus ved temperaturer mellem 20 og 22 °C og 70-80% relativ luftfugtighed. Til bedømmelse af aktiviteten af forbindelserne med formlen I registrerede man omfanget af svampeudviklingen efter 21 dages forløb.

TABEL 3

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,025 vægt-% amulsion af aktiv forbindelse [%]
1	0
4	5
6	0
10	0
11	0
12	0
14	0
15	0
18	0
19	0
28	0
31	0
32	0
33	0
34	0
36	0
38	0
40	0
41	0
42	0
43	0
44	0
45	0
Ubehandlet	100

Resultatet for forsøget viser, at forbindelserne ifølge opfindelsen nr. 1, 4, 6, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 19, 28, 31 til 34, 36, 38, 40 til 45 ved anvendelse som 0,025

vægt-% sprøjteemulsion var fremragende virksomme.

Forsøg 4

Aktivitet mod Brotrytis cinerea på paprika

Paprikakimplanter af sorten "Neusiedler Ideal Elite" sprøjtedes med vandige suspensioner, der indeholdt 80% aktiv forbindelse og 20% emulgeringsmiddel, beregnet som tørstof, til de netop dryppede, efter at de havde 4 eller 5 veludviklede blade. Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen besprøjtede man planterne med en konidieopslæmning af svampen Betrytis cenerea, og planterne blev anbragt i et kammer med høj luftfugtighed ved 22-24 °C. Efter 5 dages forløb havde sygdommen udviklet sig så stærkt på de ubehandlede kontrolplanter, at der opstod bladnekroser, der dækkede den overvejende del af bladene.

TABEL 4

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,05 vægt-% amulsion af aktiv forbindelse [%]
1	15
3	0
4	5
6	0
10	5
11	5
12	5
19	0
30	0
31	0
32	5
33	0
35	0
36	5
37	5
38	5
39	5
40	5
42	0
44	5
46	0
FR	25
DE	25
Ubehandlet	80

Resultatet for forsøget viste, at forbindelserne ifølge opfindelsen nr. 1, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 19, 30 til 33, 35 til 40, 42, 44 og 46 ved anvendelse som 0,05 vægt-% emul-

sion af den aktive forbindelse havde en bedre fungicid virkning over for Brotrytis cinerea på paprika end sammenligningsforbindelserne FR og DE.

Forsøg 5

Filtrerpapirskiver med en diameter på 13 mm og en tykkelse på 1 mm imprægneres med 0,2 ml opløsninger, der i hvert tilfælde indeholder 200 vægtdele aktiv forbindelse pr. million vægtdele opløsning (ppm). Skiverne lægges derpå på en 2% maltextraktagar i petriskåle, som i forvejen var blevet podet separat med sporer af den træmisfarvende svamp Pullularia pullulans. Derpå inkuberede man skålene i 3 dage ved 22-24 °C. Efter dette tidsrum har svampen udviklet sig godt i kontrolskiverne.

Den fungicide aktivitet af de aktive forbindelser bedømmes på følgende måde ud fra de svampefrie zoner (hæmningszoner), der har dannet sig omkring filtrerpapirskiverne:

- ingen hæmningszone (ingen fungicid aktivitet)
+ lille hæmningszone 2 mm (ringe fungicid aktivitet)
++ middelstor hæmningszone 2-6 mm (god fungicid aktivitet)
+++ stor hæmningszone 6 mm (udmærket fungicid aktivitet)

Aktiv forbindelse nr.	Aktivitet mod Pullularis pullulans
22	+++
42	+++
50	+++
Kontrol	-

Forsøg 6

De aktive forbindelser opløses i acetone, tilsat i mængder på 40 ppm til en flydende 5% maltextraktatagar. Agaren hældes i petriskåle, og efter størkning podes de fungicidholdige næringsagarplader centralt med mycelium af de træødelæggende svampe Coniophora puteana og Trametes versicolor, med svampen Chaetomium globosum, der forårsager forrådnelse og jordslåethed, samt med sporer af den grønne træskimmel Trichoderma viride.

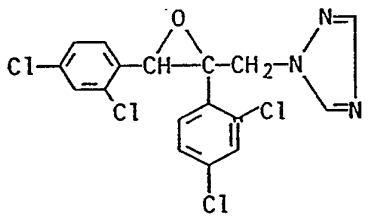
Efter inkubering af skålene ved 25 °C i 5 dage bedømmes udviklingen af svampekolonierne på næringssubstratet i sammenligning med kontrollen (uden tilsætning af aktiv forbindelse) på følgende måde:

0 = ingen svampevækst (svampemycelie dræbt)
1 = ringe svampevækst (indtil 1/3 af agaroverfladen er overvokset)
3 = middelstor svampevækst (indtil 2/3 af agaroverfladen er overvokset)
5 = uhæmmet svampevækst (hele agaroverfladen er overvokset)

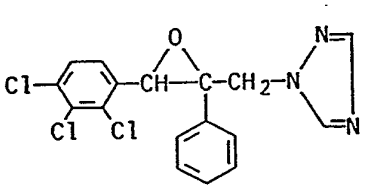
Aktiv forbindelse nr.	Aktivitet mod			
	Coniophora puteana	Trametes varsicolor	Chaetomium globosum	Trichoderma viride
10	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	3	1
22	1	0	1	1
23	0	0	0	0
42	0	0	0	0
44	0	0	1	0
45	0	0	1	0
46	0	0	0	0
48	0	0	0	0
49	0	0	1	0
50	0	0	0	0
Kontrol (uden aktiv forbindelse	5	5	5	5

Forsøg 7

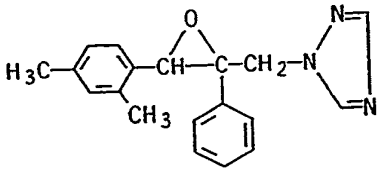
Således som beskrevet for forsøg 2 og 3 blev nedenstående forbindelser ifølge opfindelsen undersøgt for deres fungicide virkning.



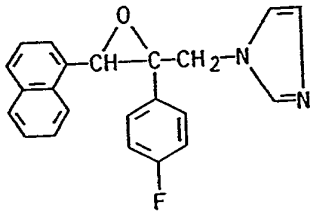
Nr. 94 trans-isomer
Nr. 95 cis-isomer



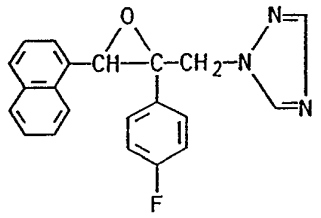
nr. 96



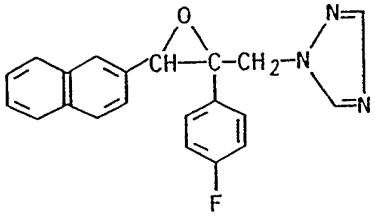
nr. 97



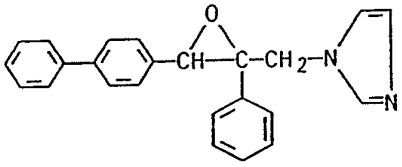
nr. 98



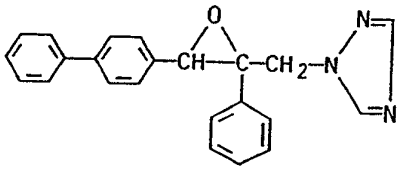
nr. 99



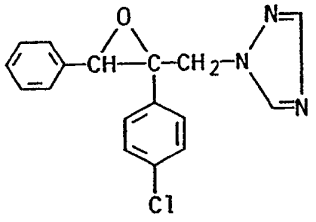
nr. 100



nr. 101



nr. 102



nr. 103

Virkning overfor hvedebrunrust

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,025 vægt-%	0,006 vægt-% emulsion af aktiv forbindelse [%]	0,0015 vægt-%
98	0	0	5
99	0	0	0
100	0	0	0
101	0	0	5
102	0	0	0

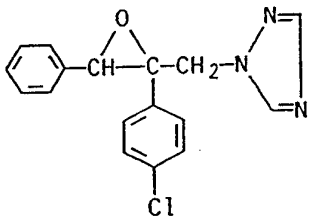
Virkning overfor agurkemeldug

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,025vægt-% emulsion af aktiv forbindelse [%]
94	0
95	5
103	0

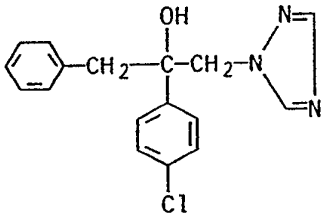
Af ovenstående tabeller fremgår det, at de aktive forbindelser ifølge opfindelsen er meget kraftigt aktive over for hvedebrunrust og agurkemeldug selv ved særdeles lave tilførselsmængder.

Forsøg 8

Således som beskrevet i forsøg 1 blev nedenstående forbindelser undersøgt for deres virkning over for hvedemeldug på kimplanter af sorten "Frügold".



Forbindelse nr. 42
ifølge opfindelsen



Sammenligningsforbindelse
"DK" (nr. 5 fra DK-A 3682/80)

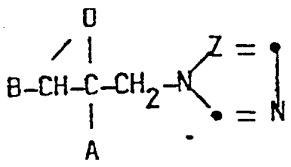
I nedenstående tabel er bladenes svampeangrab (i % angrebne bladeoverflader) angivet efter behandling med forskellige koncentrationer af emulsioner indeholdende de aktive forbindelser.

Nr.	Svampeangreb på blade efter behandling med 0,006 vægt-% emulsion af aktiv forbindelse [%]	0,003 vægt-%	0,0015 vægt-%
42	0	0	3
DK	3	10	15
Ubehandlet	85		

Særligt ved meget lave anvendelseskoncentrationer udviser forbindelse nr. 42 ifølge opfindelsen en meget bedre fungicid virkning end den kendte sammenligningsforbindelse DK.

P a t e n t k r a v :

1. Azolylmethyloxiranderivater, k e n d e t e g n e t ved, at de har formel I



I

hvori A og B, der er ens eller forskellige, uafhængigt af hinanden betegner alkyl med 1-4 C-atomer, naphthyl, biphenyl eller phenyl, hvor phenylgruppen kan være usubstitueret eller substitueret med indtil 3 halogenatomer, indtil 2 alkyl- eller alkoxygrupper, en nitro-, halogenalkyl- med 1-4 C-atomer, en phenoxy- eller phenyl-sulfonylgruppe; eller A betegner 3,4-(O-CH_2-O)-C_6H_3 og B er 4-Br-C_6H_4);
Z betegner CH eller N,
eller planteforligelige syreadditionssalte og metalkomplekser heraf.

2. Azolylmethyloxiranderivater med formel I ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at A og B betegner phenyl eller med halogen eller trifluormethyl substitueret phenyl.

3. Fungicidt middel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder et azolylmethyloxiranderivat ifølge krav 1.

4. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe, k e n d e t e g n e t ved, at man lader et azolylmethyloxiranderivat ifølge krav 1 indvirke på svampene eller på materialer, flader, planter eller såsæd, der er truet af svampeangreb.

5. Fungicidt middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder et azolylmethyloxiranderivat ifølge krav 1, hvori A og B betyder phenyl eller phenyl, der er substitueret med halogen eller trifluormethyl.