



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 977

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/50

A 01 N 37/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2412 592
(31) P3125780.1

(22) 30.06.82
(32) 30.06.81

(44) 12.10.83
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) SKOETSCH, CARLO, DR. DIPL.-CHEM.; BAUMERT, DIETRICH, DR. DIPL.-BIOL.;
KRAEHMER, HANSJOERG, DR. DIPL.-BIOL.; PIEROH, ERNST, DIPL.-GARTENBAUINSP.; DE;
(73) SCHERING AG, BERLIN (WEST), WB, UND BERGKAMEN, DE

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61087/18/39/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) BIOCIDES MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft biozide Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft, im Material- und Vorratsschutz sowie auf dem Hygienesektor. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit starker fungizider Wirkung und breitem Wirkungsspektrum. Erfindungsgemäß werden in den neuen Mitteln als Wirkstoff Imidazolyl-propionitrile der allgemeinen Formel I angewandt, in der R einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest und R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₃-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₈)-Alkynyl oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Phenylalkylrest bedeuten. Formel I

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Imidazolyl-propionitrile, enthaltend biozide Mittel insbesondere mit fungizider Wirkung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Imidazolyl-propionitrilderivate mit fungizider Wirkung sind bereits bekannt (DE-OS 2 604 047). Diese weisen jedoch ein relativ enges Wirkungsspektrum auf, was unbefriedigend ist.

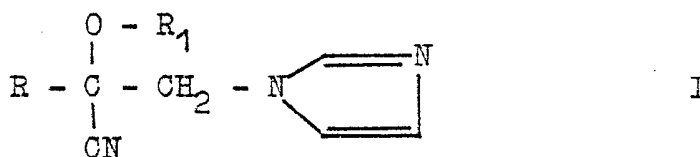
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Imidazolyl-propionitrile, welche breit gefächerte Anwendungsmöglichkeiten insbesondere auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes eröffnen und ein breites fungizides Wirkungsspektrum aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Imidazolyl-propionitrile mit den gewünschten Eigenschaften zu entwickeln.

Erfindungsgemäß werden in den neuen bioziden Mitteln als Wirkstoff Imidazolyl-propionitrile der allgemeinen Formel



angewandt, in der

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

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

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

Die fungizide Wirkung erstreckt sich überraschenderweise gegen Pilze unterschiedlichster systematischer Stellung. Bei der Behandlung oberirdischer Pflanzenteile schützen sie gegen windbürtige Krankheitserreger. Gegen samenübertragbare Krankheitserreger kann man die Verbindungen zur Saatgutbehandlung einsetzen. Außerdem wirken diese systemisch, d. h., sie werden von den Wurzeln der Pflanzen z. B. nach Einbringen bei der Saat aufgenommen, werden in die oberirdischen Teile der Pflanzen transportiert und schützen diese gegen Krankheitserreger.

Als weitere Wirkungen sind zu nennen eine wuchsregulatorische und eine bakterizide Wirkung.

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

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

In den durch die allgemeine Formel I gezeichneten Verbindungen können z. B. bedeuten:

R 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Jodphenyl, 3-Jodphenyl, 4-Jodphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Äthylphenyl, 3-Äthylphenyl, 4-Äthylphenyl, 2-Propylphenyl, 3-Propylphenyl, 4-Propylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 3-Isopropylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 2-Butylphenyl, 3-Butylphenyl, 4-Butylphenyl, 2-*sek.*-Butylphenyl, 3-*sek.*-Butylphenyl, 4-*sek.*-Butylphenyl, 2-*tert.*-Butylphenyl, 3-*tert.*-Butylphenyl, 4-*tert.*-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxy-

phenyl, 2-Äthoxyphenyl, 3-Äthoxyphenyl, 4-Äthoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 3-Methylthiophenyl, 4-Methylthiophenyl, 2-Äthylthiophenyl, 3-Äthylthiophenyl, 4-Äthylthiophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 2-Nitrophenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Fluor-4-methoxyphenyl, 2-Chlor-5-nitrophenyl, 4-Chlor-2-fluorphenyl, 2,4,5-Trimethoxyphenyl oder 5-Chlor-2-nitrophenyl

und

R₁ (C₁-C₁₀)-Alkyl, z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Isopropyl, 2,2-Dimethylpropyl-1, 3,3-Dimethyl-butyl-2, (C₃-C₈)-Alkenyl, z. B. 2-Buten-1-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, (C₃-C₈)-Alkinyl, z. B. Propargyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, Phenylalkyl, z. B. Benzyl, 2-Fluorbenzyl, 3-Fluorbenzyl, 4-Fluorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 3-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 2-Brombenzyl, 3-Brombenzyl, 4-Brombenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 2,6-Dichlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2-Nitrobenzyl, 3-Nitrobenzyl, 4-Nitrobenzyl, 2-Trifluormethylbenzyl, 3-Trifluormethylbenzyl, 4-Trifluormethylbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Äthoxybenzyl, 3-Äthoxybenzyl, 4-Äthoxybenzyl, 2-Propoxybenzyl, 3-Propoxybenzyl, 4-Propoxybenzyl, 2-Butoxybenzyl, 3-Butoxybenzyl, 4-Butoxybenzyl, 2-Methylthiobenzyl, 3-Methylthiobenzyl, 4-Methylthiobenzyl, 2-Äthylthiobenzyl, 3-Äthylthiobenzyl, 4-Äthylthiobenzyl, 2-Butylthiobenzyl, 3-Butylthiobenzyl, 4-Butylthiobenzyl sind beispielsweise zu nennen.

Als anorganische und organische Säure zur Bildung der Säureadditionssalze sind beispielsweise zu nennen die Halogenwasserstoffsäure, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Schwefelsäure, insbesondere Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Diese Säureadditionssalze können nach den üblichen Salzbildungsverfahren, z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formel I in einem geeigneten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure erhalten werden.

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

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

R₁ (C₁-C₆)-Alkyl, Allyl, Propargyl oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Benzylrest bedeuten.

Vorzugsweise sind hiervon solche Verbindungen zu nennen, bei denen

R Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl und

R₁ Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Pentyl, Hexyl, Allyl, Propargyl, Benzyl, 2-Chlorbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 3,4-Dichlorbenzyl darstellen.

Von herausragender Wirkung sind die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen:

2-n-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat

2-n-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril,

2-n-Butoxy-(4-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat

2-(4-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-n-propoxypropionitril, Hydronitrat

2-(2-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-n-propoxypropionitril.

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

Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen systemisch in der Pflanze transportiert.

Dementsprechend entfalten sie sowohl bei Applikationen über den Boden als auch bei einer Spritzbehandlung ihre wuchsregulatorische Wirkung.

Besonders auffällig sind wuchshemmende Effekte bei Kresse und Baumwolle.

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

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

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw. Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt. Geeignete flüssige Trägerstoffe sind z. B. Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, z. B. Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein,

Kieselsäure und pflanzliche Produkte, z. B. Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen: z. B. Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylenalkylphenyl-äther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

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

Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gew.-% Wirkstoffe, etwa 90 bis 10 Gew.-% flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe. Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, z. B. mit Wasser als Träger in Spritzbrümmen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten "Low-Volume-" oder "Ultra-Low-Volume-Verfahren" ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Zur Herstellung der Zubereitungen werden z. B. die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A. Spritzpulver

- a) 40 Gew.-% Wirkstoff
25 Gew.-% Tonmineralien
20 Gew.-% Kieselsäure
10 Gew.-% Zellpech
5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglykoläthern
- b) 25 Gew.-% Wirkstoff
60 Gew.-% Kaolin
10 Gew.-% Kieselsäure
5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-aurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.
- c) 10 Gew.-% Wirkstoff
60 Gew.-% Tonmineralien
15 Gew.-% Kieselsäure
10 Gew.-% Zellpech
5 Gew.-% oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-aurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.

B. Paste

- 45 Gew.-% Wirkstoff
5 Gew.-% Natriumaluminiumsilikat
15 Gew.-% Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid
2 Gew.-% Spindelöl

10 Gew.-% Polyäthylenglycol
23 Teile Wasser

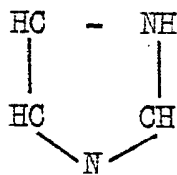
C. Emulsionskonzentrat

25 Gew.-% Wirkstoff
15 Gew.-% Cyclohexanon
55 Gew.-% Xylol
5 Gew.-% Mischung von Nonylphenylpolyoxyäthylen oder
Calciumdodecylbenzolsulfonat.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich z. B. herstellen, indem man Propionitrile der allgemeinen Formel



mit Imidazol der Formel



in Gegenwart eines Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt, worin R und R₁ die oben genannte Bedeutung haben und Y Halogen oder den gegebenenfalls in der Seitenkette halogenierten Alkylsulfonyloxy- oder den Arylsulfonyloxy-Rest bedeuten.

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

Die Reaktion kann sowohl mit einem Überschuß an Imidazol, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, als auch unter Zusatz einer starken Base, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd, durchgeführt werden. Außerdem kann man anstelle von Imidazol auch Imidazol-Alkalimetall verwenden.

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

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

Die erfindungsgemäßen Imidazolyl-propionitrile sind im allgemeinen fast farb- und geruchlose Öle. Die davon abgeleiteten Säureadditionssalze sind farb- und geruchlose, kristalline Verbindungen. Die Öle lösen sich schlecht in Wasser

und mehr oder weniger gut in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Alkoholen, Äthern oder chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Säureadditionssalze lösen sich zum Teil in Wasser und gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, niederen Alkoholen, Chloroform und Methylenchlorid.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1

3-(Imidazol-1-yl)-2-phenyl-2-propoxy-propionitril,
Hydronitrat

(Verbindung Nr. 1)

15 g (0,053 Mol) 3-Methylsulfonyloxy-2-phenyl-2-propoxypropionitril und 17,89 g (0,263 Mol) Imidazol wurden unter Zusatz von 1 ml Dimethylformamid 16 h bei 140 °C unter Feuchtigkeitsausschluß gehalten.

Es wird auf Eiswasser gegossen, zweimal mit 75 ml Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridphase zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel im Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende, dunkle Öl wird in Isopropanol gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge 100 %iger Salpetersäure versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung gibt

man etwas Diäthyläther zu. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 12 g = 71 % der Theorie

168 bis 171 °C (Zersetzung)

Beispiel 2

3-(Imidazol-1-yl)-2-phenyl-2-propoxy-propionitril

(Verbindung Nr. 2)

6,2 g (0,0195 Mol) des Hydronitrats werden in Methanol gelöst und unter Eisbadkühlung mit verdünnter Ammoniaklösung basisch gestellt. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit Essigsäureäthylester extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird im Vakuum eingeengt. Es bleibt ein Öl zurück, das im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 4,85 g = 97 % der Theorie

$n_D^{31} = 1,5260$

In analoger Weise lassen sich die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen herstellen.

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
3. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 155 bis 157 °C (Z)
4. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	$n_D^{39} = 1,5208$

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
5. 2-Allyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 164 °C (Z)
6. 2-Allyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril	$n_D^{33} = 1,5402$
7. 2-Äthoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril, Hydronitrat	Fp.: 182 bis 186 °C (Z)
8. 2-Äthoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril	$n_D^{44} = 1,5247$
9. 3-(Imidazol-1-yl)-2-methoxy-2-phenylpropionitril, Hydronitrat	Fp.: 189 bis 191 °C (Z)
10. 3-(Imidazol-1-yl)-2-methoxy-2-phenylpropionitril	Fp.: 57 bis 60 °C
11. 2-(2-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxypropionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 165 °C (Z)
12. 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 178 bis 181 °C (Z)
13. 2-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 177 bis 178 °C (Z)
14. 2-Allyloxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 153 bis 155 °C (Z)
15. 2-(4-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxypropionitril, Hydronitrat	Fp.: 174 bis 177 °C (Z)
16. 2-Allyloxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 152 bis 155 °C (Z)
17. 2-(2-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxypropionitril	$n_D^{41} = 1,5343$
18. 2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{41} = 1,5288$

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
19. 2-Butoxy-2-(2-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{41} = 1,5329$
20. 2-Allyloxy-2-(2-chlorphenyl)-imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{41} = 1,5490$
21. 2-(4-Chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	$n_D^{41} = 1,5337$
22. 2-Allyloxy-2-(4-chlorphenyl)-3-imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{41} = 1,5476$
23. 2-Benzylloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 166 bis 168 °C (Z)
24. 2-Benzylloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	$n_D^{40} = 1,5638$
25. 3-(Imidazol-1-yl)-2-isopropoxy-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 165 bis 168 °C (Z)
26. 3-(Imidazol-1-yl)-2-isopropoxy-2-phenyl-propionitril	$n_D^{40} = 1,5254$
27. 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 152 bis 154 °C (Z)
28. 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5197$
29. 2-Allyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 160 °C (Z)
30. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxypropionitril, Hydronitrat	Fp.: 169 bis 170 °C (Z)
31. 2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 148 bis 150 °C (Z)
32. 2-Allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 158 bis 160 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
33. 2-Äthoxy-2-(3,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 105 bis 106 °C (Z)
34. 2-Allyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5383$
35. 2-(3,4-Dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	$n_D^{40} = 1,5360$
36. 2-Allyloxy-2-(3,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5500$
37. 2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5381$
38. 2-Allyloxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5531$
39. 2-Äthoxy-2-(3,4-dichlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)-propionitril	$n_D^{40} = 1,5372$
40. 3-(Imidazol-1-yl)-2-phenyl-2-(1,2,2-trimethylpropoxy)-propionitril, Hydronitrat	FP.: 168 bis 173 °C (Z)
41. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methoxy-äthoxy)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 158 bis 160 °C (Z)
42. 2-(2,2-Dimethylpropoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 168 bis 171 °C (Z)
43. 2-(2,2-Dimethyl-propoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	Fp.: 89 bis 91 °C
44. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 170 bis 172 °C (Z)
45. 2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 173 bis 176 °C (Z)
46. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 150 bis 152 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
47. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	FP.: 162 bis 165 °C
48. 2-Allyloxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 169 bis 171 °C (Z)
49. 2-Ethoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 172 bis 175 °C (Z)
50. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 177 bis 179 °C (Z)
51. 3-(Imidazol-1-yl)-2-phenyl-2-(1,2,2-trimethyl-propoxy)-propionitril	Fp.: 113 bis 116 °C
52. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methoxy-äthoxy)-2-phenylpropionitril	n_D^{40} : 1,5212
53. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5143
54. 2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5108
55. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5115
56. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5085
57. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5280
58. 2-Äthoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5187
59. 2-Allyloxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5258
60. 2-Allyloxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 159 bis 161 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
61. 2-Äthoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 182 bis 184 °C (Z)
62. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 194 bis 196 °C (Z)
63. 2-Äthoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 54 bis 57 °C
64. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril	Fp.: 88 °C
65. 2-Allyloxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5219
66. 2-Decyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 126 bis 128 °C (Z)
67. 2-(3,3-Dimethylbutoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 195 bis 198 °C (Z)
68. 3-(Imidazol-1-yl)-2-octyloxy-2-phenyl-propionitril	n_D^{40} : 1,5055
69. 2-(3,3-Dimethoxybutoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	n_D^{40} : 1,5093
70. 2-(4-Bromphenyl)-2-butoxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 171 bis 174 °C (Z)
71. 2-(4-Bromphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 165 °C (Z)
72. 2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 135 bis 138 °C (Z)
73. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 180 bis 183 °C (Z)
74. 2-Hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 170 bis 173 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
47. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 165 °C
48. 2-Allyloxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 169 bis 171 °C (Z)
49. 2-Ethoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 172 bis 175 °C (Z)
50. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 177 bis 179 °C (Z)
51. 3-(Imidazol-1-yl)-2-phenyl-2-(1,2,2-trimethyl-propoxy)-propionitril	Fp.: 113 bis 116 °C
52. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methoxy-äthoxy)-2-phenylpropionitril	n_D^{40} : 1,5212
53. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5143
54. 2-Butoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5108
55. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5115
56. 2-Butoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5085
57. 2-(2-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5280
58. 2-Äthoxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5187
59. 2-Allyloxy-2-(2-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5258
60. 2-Allyloxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 159 bis 161 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
61. 2-Äthoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 182 bis 184 °C (Z)
62. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 194 bis 196 °C (Z)
63. 2-Äthoxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	Fp.: 54 bis 57 °C
64. 2-(4-Fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-methoxy-propionitril	Fp.: 88 °C
65. 2-Allyloxy-2-(4-fluorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5219
66. 2-Decyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 126 bis 128 °C (Z)
67. 2-(3,3-Dimethylbutoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 195 bis 198 °C (Z)
68. 3-(Imidazol-1-yl)-2-octyloxy-2-phenyl-propionitril	n_D^{40} : 1,5055
69. 2-(3,3-Dimethoxybutoxy)-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	n_D^{40} : 1,5093
70. 2-(4-Bromphenyl)-2-butoxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 171 bis 174 °C (Z)
71. 2-(4-Bromphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 165 °C (Z)
72. 2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 135 bis 138 °C (Z)
73. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-2-propoxy-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 180 bis 183 °C (Z)
74. 2-Hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 170 bis 173 °C (Z)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
75. 2-(4-Bromphenyl)-2-butoxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5405
76. 2-(4-Bromphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5418
77. 2-(4-Bromphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5274
78. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5248
79. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 184 bis 186 °C
80. 2-Hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5163
81. 2-Decyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril	n_D^{40} : 1,5020
82. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-2-propoxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5276
83. 2-Butoxy-2-(3-chlorphenyl)-3-(imidazol-1-yl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5282
84. 2-(3-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 162 bis 165 °C (Z)
85. 2-Decyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 151 bis 155 °C (Z)
86. 3-(Imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-2-octyloxy-propionitril	n_D^{40} : 1,5173
87. 2-Decyloxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(2-methylphenyl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5139
88. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(4-methoxyphenyl)-propionitril, Hydronitrat	Fp.: 163 bis 167 °C (Z)

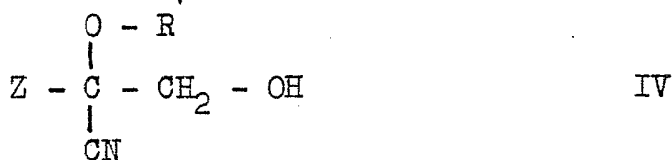
Name der Verbindung	Physikalische Konstante
89. 2-Butoxy-3-(imidazol-1-yl)-2-(4-methoxyphenyl)-propionitril	n_D^{40} : 1,5228
90. 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydrogenoxalat	Fp.: 195 bis 197 °C (Z)
91. 2-(4-Chlorphenyl)-2-hexyloxy-3-(imidazol-1-yl)-propionitril, Hydrogensulfat	Fp.: 158 bis 163 °C (Z)

(Z) = Zersetzung

Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden 3-Aryl- bzw. 3-Alkyl-sulfonyloxy-propionitrile der allgemeinen Formel II mit Y in der Bedeutung Aryl- bzw. Alkylsulfonyloxy sind bislang in der Literatur nicht beschrieben. Man erhält diese Aryl- bzw. Alkylsulfonyloxyverbindungen der allgemeinen Formel II, indem man die teils bekannten oder nach an sich bekannten Methoden (vgl. z. B. Rubin et al., JACS 67, 192 f (1945); Hess et al., Ber. dt. chem. Ges. 50, 394 (1917)) zugänglichen Phenylacetonitrile der allgemeinen Formel III



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



wobei Z und R die für Formel I genannte Bedeutung haben, mit geeigneten Sulfonsäurederivaten, wie z. B. Sulfonsäurechloride, gegebenenfalls unter Zusatz eines Säurebinders, umgesetzt. Die Hydroxymethylverbindungen der allgemeinen Formel IV sind bisher noch nicht literaturbekannt.

Die literaturbekannten 3-Halogen-propionitrile der allgemeinen Formel II mit Y in der Bedeutung Halogen erhält man durch Umsetzung der oben erwähnten Phenylacetonitrile der allgemeinen Formel III mit Dihalogenmethanen nach an sich bekannten Methoden.

Im folgenden wird die Herstellung eines Ausgangsproduktes beschrieben.

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

27 g (0,154 Mol) 2-Phenyl-2-propoxy-acetonitril werden in 120 ml Pyridin gelöst und mit 18,5 g (0,614 Mol) Paraformaldehyd versetzt. Zu dieser Suspension gibt man unter Eiskühlung 7,7 ml Tetrabutylammoniumhydroxyd (TBAOH) und rührt 17 h kräftig durch. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und zweimal mit Äther extrahiert. Dann wäscht man

die Ätherphase zweimal mit wäßriger Natrimchloridlösung und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel und Einrotieren im Vakuum bleibt ein farbloses Öl, welches sich als dünnschichtchromatographisch einheitlich erweist und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.

Ausbeute: 28,4 g = 90 % der Theorie

3-Hydroxy-2-phenyl-2-propoxy-propionitril

28 g (0,136 Mol) 3-Hydroxy-2-phenyl-2-propoxy-propionitril werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 19,5 g (0,171 Mol) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Bei 10 °C werden 18,6 g (0,184 Mol) Triäthylamin zugetropft. Man rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur nach, filtriert vom ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid und engt ein. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit verdünnter HCl-Lösung, Wasser und Natriumbicarbonatlösung und noch zweimal wieder mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit Magnesiumsulfat, saugt das Trockenmittel ab und engt ein. Der ölige Rückstand wird im Vakuum getrocknet. Er erweist sich als dünnschichtchromatographisch rein.

Ausbeute: 32,27 g = 86 % der Theorie

$n_D = 1,5000$

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

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen, die in Form der oben angeführten Zubereitungen erfolgte.

Beispiel 3

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen *Helminthosporium spec.* an Gerste.

Gerstensaatzgut mit natürlichem Befall durch *Helminthosporium gramineum* wurde unbehandelt bzw. wie in der Tabelle angegeben behandelt in Pflanzengefäße mit Erde gesät und bei Temperaturen unter +16 °C der Keimung überlassen. Nach dem Auf-
laufen wurden die Keimlinge täglich 12 Stunden mit Kunstlicht beleuchtet. Nach etwa 5 Wochen wurden alle aufgelaufenen sowie die von Pilzen befallenen Pflanzen je Versuchsglied gezählt.

Die Fungizidwirkung erreichte man wie folgt:

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

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Spritzpulver vor.

Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	g Aktivsubstanz 100 kg Saatgut	% Wirkung
1	50	95,6
2	50	100
3	50	100
4	50	100
5	50	100
6	50	100
7	50	100
8	50	100
9	50	100
10	50	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>g Aktivsubstanz 100 kg Saatgut</u>	<u>% Wirkung</u>
11	50	100
12	50	100
13	50	100
14	50	100
15	50	100
16	50	100
17	50	100
18	50	100
19	50	100
20	50	100
21	50	100
<u>Vergleichsmittel</u>		
Methoxyäthyl-Hg- silikat	2,63	87

Beispiel 4

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Erysiphe cichoracearum an Kürbispflanzen im Gewächshaus.

Mit den angegebenen Wirkstoffkonzentrationen tropfnaß gespritzte Kürbisjungpflanzen wurden nach Antrocknen des Spritzbelages durch Aufstäuben trockener Mehлтаusporen von Erysiphe cichoracearum inokuliert und zusammen mit inokulierten unbehandelten Kontrollpflanzen im Gewächshaus bei 24 °C inkubiert. Nach einer Woche wurde die befallene Mehлтаupflähe in % von der gesamten Blattfläche geschätzt. Die Fungizidwirkung berechnete man wie folgt:

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

Die Substanzen waren als 20 %ige Spritzpulver formuliert.

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
1	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
2	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
3	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
4	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
5	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
6	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
7	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
8	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100

241259 2

- 28 - 26 -

61 087 18

23.3.83

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
9	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
10	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
11	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
12	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
13	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
14	0,025	100
	0,005	100
	0,001	-87
15	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
16	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
17	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
18	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100

241259 2

- 28 - 27 -

61 087 18

23.3.83

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
19	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
20	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
21	0,025	100
	0,005	100
	0,001	100
22	0,001	100
	0,0002	100
23	0,001	100
	0,0002	100
24	0,001	100
	0,0002	100
25	0,001	100
	0,0002	100
26	0,001	100
	0,0002	100
27	0,001	100
	0,0002	100
28	0,001	100
	0,0002	100
29	0,001	100
	0,0002	100
30	0,001	100
	0,0002	100
31	0,001	100
	0,0002	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
32	0,001	100
	0,0002	100
33	0,001	100
	0,0002	100
34	0,001	100
	0,0002	100
35	0,001	100
	0,0002	100
36	0,001	100
	0,0002	98
37	0,001	100
	0,0002	100
38	0,001	100
	0,0002	100
39	0,001	100
	0,0002	100
40	0,001	100
	0,0002	100
41	0,001	100
	0,0002	100
42	0,001	100
	0,0002	100
43	0,001	100
	0,0002	100
44	0,001	100
	0,0002	100
45	0,001	100
	0,0002	100
46	0,001	100
	0,0002	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
47	0,001	100
	0,0002	100
48	0,001	100
	0,0002	100
49	0,001	100
	0,0002	100
50	0,001	100
	0,0002	100
51	0,001	100
	0,0002	100
52	0,001	100
	0,0002	100
53	0,001	100
	0,0002	100
54	0,001	100
	0,0002	100
55	0,001	100
	0,0002	100
56	0,001	100
	0,0002	100
57	0,001	100
	0,0002	100
58	0,001	100
	0,0002	100
59	0,001	100
	0,0002	100
60	0,001	100
	0,0002	100
61	0,001	100
	0,0002	100

241259 2

- 32 - 30 -

61 087 18
23.3.83

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
62	0,001	100
	0,0002	100
63	0,001	100
	0,0002	100
64	0,001	100
	0,0002	100
65	0,001	100
	0,0002	100
66	0,0025	100
	0,00025	100
67	0,0025	100
	0,00025	100
68	0,0025	100
	0,00025	100
69	0,0025	100
	0,00025	100
70	0,0025	100
	0,00025	100
71	0,0025	100
	0,00025	100
72	0,0025	100
	0,00025	100
73	0,0025	100
	0,00025	100
74	0,0025	100
	0,00025	100
75	0,0025	100
	0,00025	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
76	0,0025	100
	0,00025	100
77	0,0005	99
	0,00005	100
78	0,0005	100
	0,00005	100

Beispiel 5

Wirkung der Blattbehandlung gegen *Piricularia oryzae* an Reissämlingen im Gewächshaus.

Junge Reispflanzen wurden mit der in der Tabelle angegebenen Wirkstoffkonzentration tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen sowie un- behandelte Kontrollpflanzen durch Aufsprühen eines Suspension von Sporen (etwa 200 000 je ml) des Blattfleckererregers *Piricularia oryzae* inikuliert und feucht bei +25 bis +27 °C im Gewächshaus inkubiert.

Nach 5 Tagen wurde festgestellt, wieviel Prozent der Blattfläche befallen war. Aus diesen Befallzahlen errechnete man die Fungizidwirkung wie folgt:

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

Die Substanzen waren als 20 %ige Spritzpulver formuliert.

<u>Erfindungsgemäße Verbindung Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
1	0,1	89
	0,002	63
2	0,1	97,3
	0,002	89
4	0,1	94,5
	0,02	70
5	0,1	95
	0,02	77,5
11	0,1	95
	0,02	80
12	0,1	95
	0,02	65
13	0,1	92,5
	0,02	70
14	0,1	95
	0,02	80
15	0,1	98
	0,02	65
16	0,1	95
	0,02	55
17	0,1	97,5
	0,02	90
18	0,1	95
	0,02	80
19	0,1	92,5
	0,02	65
20	0,1	95
	0,02	85
21	0,1	95
	0,02	80

Beispiel 6

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Botrytis cinerea an Tomatenpflanzen im Gewächshaus.

Junge Tomatenpflanzen wurden mit der in der Tabelle angegebenen Wirkstoffkonzentration tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte inokuliert durch Aufsprühen einer Suspension von Sporen (etwa 1 Million je ml Fruchtsaftlösung) des Grauschimmelerregers Botrytis cinerea und feucht bei etwa 20 °C im Gewächshaus inkubiert. Nach dem Zusammenbrechen der unbehandelten Pflanzen (= 100 % Befall) wurde der Befallsgrad der behandelten festgestellt. Die Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Wirkstoffkonzentration %	% Wirkung
2	0,025	95
3	0,025	80
12	0,025	90
13	0,025	95
14	0,025	60
15	0,025	85

<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
16	0,025	70
17	0,025	90
18	0,025	90
19	0,025	95
20	0,025	90
21	0,025	80

Vergleichsversuch

1-(4-Chlorphenoxy)- 3,3-dimethyl-1-(1,2,4- triazol-1-yl)-2-buta- non	0,025	60
---	-------	----

Beispiel 7

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Plasmopara viticola* an Weinrebenpflanzen im Gewächshaus.

Junge Weinrebenpflanzen mit etwa 5 bis 8 Blättern wurden mit der angegebenen Konzentration tropfnaß gespritzt, nach Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Aufschwämmung von Sporangien des Pilzes (etwa 20 000 pro ml) blattunterseits besprüht und sofort im Gewächshaus bei 22 bis 24 °C und möglichst wasserdampfgesättigter Atmosphäre inkubiert.

Vom zweiten Tage an wurde die Luftfeuchtigkeit für 3 bis 4 Tage auf Normalhöhe zurückgenommen (30 bis 70 % Sättigung)

und dann für einen Tag auf Wasserdampfsättigung gehalten. Anschließend wurde von jedem Blatt der prozentuale Anteil pilzbefallener Fläche notiert, und der Durchschnitt je Behandlung wurde zur Ermittlung der Fungizidwirkung wie folgt errechnet:

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

Die Substanzen waren als 20 %ige Spritzpulver formuliert.

<u>Erfindungsgemäße</u> <u>Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon-</u> <u>zentration %</u>	<u>% Wirkung</u>
11	0,025	89
12	0,025	93,3
13	0,025	92,5
14	0,025	73
15	0,025	95,4
16	0,025	82
17	0,025	92,7
18	0,025	94,6
19	0,025	95,5
20	0,025	65
21	0,025	81

Beispiel 8

Im Labor wurde Kressesamen mit einer wäßrigen Emulsion der erfindungsgemäßen Mittel behandelt.

Die Konzentration der Wirkstoffe in der Emulsion betrug 100 ppm. In einen 200-ml-Glasstutzen mit 10 ml Wirkstoffemulsion wurde zu diesem Zweck ein Objektträger gestellt. Auf dem Objektträger war Filterpapier aufgezogen. Wenn das Filterpapier mit der Lösung durchtränkt war, wurden darauf 10 Kressesamen gleichmäßig verteilt. Dann wurde auf den Stutzen der Deckel einer Petrischale gelegt. Für jede Substanz wurden zwei Glasstutzen angesetzt.

Zur Auswertung wurden von den gekeimten Samen nach 7 Tagen die Längen der Sprosse und Wurzeln vermessen.

In der Tabelle werden die Werte in Relation zur Kontrolle gesetzt und in Prozentzahlen angegeben.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei Kresse einen starken Einfluß auf Wurzel- und Sproßwachstum ausüben. Dies wird in der Förderung (> 100 %) oder Hemmung (< 100 %) der einzelnen Teile deutlich.

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Wachstum in %	
	Sproß	Wurzel
1	71	57
2	86	71
3	67	100
4	67	57
5	67	43
6	67	71
7	83	86
8	67	71

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	Wachstum in %	
	Sproß	Wurzel
9	67	71
10	83	71
11	100	67
12	50	22
13	50	22
14	100	78
15	67	44
16	50	44
17	83	56
18	67	67
19	100	56
20	83	78
21	50	44
22	50	57

Beispiel 9

Baumwolle wurde unter Gewächshausbedingungen bis zum Keimblattstadium angezogen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden in Aufwandmengen von 1 und 2 kg Wirkstoff/ha auf die Pflanzen gespritzt.

3 Wochen nach der Applikation wurden die Gesamtlänge der Pflanzen und die Länge des ersten Internodiums gemessen. In der Tabelle sind die Ergebnisse in Form von Prozentangaben als Vergleich zur Kontrolle angegeben.

Es zeigt sich eine Reduktion des Wachstums, die in der Regel stärker als die des Vergleichspräparates ist.

241259 2

- 40 - 38 -

61 087 18

23.3.83

<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>kg Wirk- stoff/ha</u>	<u>Gesamtlänge der Pflanzen %</u>	<u>Länge des 1. Internodiums %</u>
11	1	75	32
	2	46	9
12	1	83	60
	2	59	19
13	1	69	34
	2	37	4
14	1	82	57
	2	65	42
15	1	83	66
	2	60	42
16	1	87	66
	2	69	42
17	1	60	32
	2	41	9
18	1	69	15
	2	52	13
19	1	48	15
	2	45	9
20	1	75	43
	2	52	9
21	1	95	72
	2	71	34
22	1	100	70
	2	55	62
<u>Vergleichsmittel</u>			
2-Chloräthylentri-			
methylanmonium-			
chlorid			
	1	52	23
	2	44	23

241259 2

- 41 - 39 -

61 087 18

23.3.83

Beispiel 10

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen Getreidemehltau *Erysiphe graminis* an Gerste.

Saatgut der Sommergerste wurde unbehandelt oder gebeizt mit 100 g Wirkstoff/100 kg in Pflanzengefäße mit Erde gesät und bei Temperaturen um 20 °C im Gewächshaus der Keimung überlassen. Nach Ausbildung des ersten Laubblattes wurden die Pflanzen durch Überstreichen mit mehltaubefallenen Pflanzen inikuliert. Eine Woche später wurde notiert, wieviel Prozent der Blattfläche von Mehltau bedeckt war.

Eine Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:

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

Etwaige Unverträglichkeit der Behandlung wurde nach dem Auf-
laufen der Pflanzen beurteilt. Die Bewertung erfolgte nach
dem Schema

- 0 = totale Vernichtung
- 1 = 90%ige Vernichtung
- 2 = 80%ige Vernichtung
- 3 = 70%ige Vernichtung
- 4 = 60%ige Vernichtung
- 5 = 50%ige Vernichtung
- 6 = 40%ige Vernichtung
- 7 = 30%ige Vernichtung
- 8 = 20%ige Vernichtung
- 9 = 10%ige Vernichtung
- 10 = ungeschädigt.

241259 2

- 42 - 40 -

61 087 18

23.3.83

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als Spritzpulver mit 20 % Wirkstoffgehalt vor.

Im Gegensatz zum Vergleichsmittel zeigten sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Erysiphe graminis nicht nur voll wirksam, sondern für die Gerste außerdem völlig verträglich.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung</u>	<u>Verträglichkeit</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>		

1	100	10
2	100	10
5	100	10
6	100	10
7	100	10
8	100	10
9	99,5	10
10	100	10
11	93	10
15	100	10
16	99	10
17	95	10
21	100	10
22	100	10

Vergleichsmittel

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

100

4

Beispiel 11

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen die Blattfleckenkrankheit (*Cercospora beticola*) an Zuckerrüben (*Beta vulgaris*).

Zuckerrübenpflanzen mit 4 gut entwickelten Laubblättern wurden mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen mit einer Suspension von 15 000 *Cercospora*-Sporen pro Milliliter gleichmäßig besprüht. Bei 26 °C und wasserdampfgesättigter Luft wurden die Pflanzen vier Tage im Gewächshaus inkubiert und danach bei etwa 22 °C für weitere 10 Tage im Gewächshaus gehalten. Dann wurde der Anteil befallener Blattfläche notiert. Die Wirkung der Fungizide errechnete man daraus wie folgt:

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

<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>Wirkung %</u>
1	0,05	100
	0,01	100
2	0,05	100
	0,01	100
4	0,05	100
	0,01	99
5	0,05	100
	0,01	96
11	0,05	100
	0,01	100

<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkstoffkon- zentration %</u>	<u>Wirkung %</u>
12	0,05	100
	0,01	99,6
13	0,05	100
	0,01	93
14	0,05	100
	0,01	99,6
15	0,05	100
	0,01	98
17	0,05	100
	0,01	99
18	0,05	100
	0,01	99,6
19	0,05	100
	0,01	99,3
20	0,05	100
	0,01	98
21	0,05	100
	0,01	99,6
<u>Vergleichsmittel</u>		
Manganäthylen-bis-		
dithiocarbamat	0,05	100
	0,01	79

Beispiel 12

Hemmung des Pilzwachstums auf Nährlösung.

20 ml einer Nährlösung aus Traubensaft und Wasser (1 : 1)

wurden in 100 ml fassende Glaskolben gegeben und mit den pulverförmigen Wirkstoffzubereitungen versetzt. Anschließend wurde mit Konidien (Sporen) von Penicillium digitatum beimpft. Nach einer Bebrütungsdauer von 5 Tagen bei 22 bis 24 °C wurde die Pilzentwicklung auf der Oberfläche der Nährlösung beurteilt.

Wertung: 0 = kein Pilzwachstum

1 = einzelne Pilzkolonien auf der Oberfläche

2 = Oberfläche 5 bis 10 % vom Pilzrasen bedeckt

3 = Oberfläche 10 bis 30 % vom Pilzrasen bedeckt

4 = Oberfläche 30 bis 60 % vom Pilzrasen bedeckt

5 = Oberfläche 60 bis 100 % vom Pilzrasen bedeckt

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Nährlösung und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>Wirkstoffkonzentration</u>	<u>Pilzentwicklung</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	<u>in der Nährlösung %</u>	
5	0,0005	4
	0,001	0
6	0,0005	4
	0,001	1
17	0,0005	0
	0,001	0
20	0,0005	0
	0,001	0
21	0,0005	2
	0,001	0
23	0,0005	0
	0,001	0

<u>Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkstoffkonzentration in der Nährlösung %</u>	<u>Pilzentwicklung</u>
24	0,0005	1
	0,001	0
27	0,0005	0
	0,001	0
28	0,0005	0
	0,001	0
29	0,0005	0
	0,001	0
31	0,0005	0
	0,001	0
32	0,0005	0
	0,001	0
34	0,0005	0
	0,001	0
37	0,0005	0
	0,001	0
38	0,0005	0
	0,001	0
<u>Vergleichsmittel</u>		
(gemäß DE-OS 2 604 047)		
3-(Imidazol-1-yl)-2- phenyl-2-butyl-propio- nitril		
Hydronitrat	0,0005	5
	0,001	4
<u>Unbehandelte</u>		
<u>Nährlösung</u>	-	5
Kontrolle		

Beispiel 13

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen den Echten Rebenmehltau *Uncinula necator*.

Junge Weinreben der Sorte Silvaner mit etwa 8 bis 10 Blättern wurden mit den in der Tabelle angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurden die Pflanzen mit Konidiosporen des Pilzes *Uncinula necator* trocken bestäubt und bei etwa 22 °C 12 Tage im Gewächshaus inkubiert. Dann wurde der Anteil der von Mehltau befallenen Blattfläche in Prozent geschätzt und die Fungizidwirkung wie folgt berechnet.

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

Der Befall erreichte in Unbehandelt 88,3 %. Die Mittel lagen als 20%ige Spritzpulver vor. Aus der Tabelle sind die Wirkungen zu entnehmen.

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung gegen <i>Uncinula necator</i> mit	
	0,025 Wirkstoff	0,005 % Wirkstoff
2	93	85
3	100	100
4	100	100
5	100	100
6	100	99
7	100	89
8	100	95
9	87	63

241259 2

- 48 - 46 -

61 087 18

23.3.83

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung gegen <i>Uncinula necator</i> mit	
	0,025 Wirkstoff	0,005 % Wirkstoff
10	100	49
11	100	100
12	100	63
13	100	95
14	66	43
15	100	100
16	99	89
17	100	100
18	86	80
19	100	89
20	93	85
21	100	100
22	100	92

Beispiel 14

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Apfelschorf *Venturia inaequalis* im Freiland.

Im Wachstum befindliche Triebe von Apfelpflanzen der Sorte MM 106 wurden tropfnaß behandelt mit 0,1 % Wirkstoff - Konzentration. Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurde eine Suspension von Konidiosporen (330 000 pro Milliliter) auf die Blätter gesprüht, und anschließend wurden die Triebe nach Überstülpen von Polyäthylenbeuteln für 3 Tage unter Halbschatten der Infektion durch den Pilz überlassen. Danach wurden die Beutel abgenommen. Nach insgesamt 2 1/2 Wochen Versuchsdauer wurde der Anteil der von Schorf befallenen Fläche in

241259 2

- 49 - 47 -

61 087 18

23.3.83

Prozent geschätzt. Die unbehandelte Kontrolle zeigt 99 % Befall. Der Erfolg der Behandlungen wurde wie folgt berechnet:

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

Die Verbindungen lagen als 20%ige Spritzpulver vor.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	
18	100
19	85

Beispiel 15

Wirkung kurativer Blattbehandlung gegen Apfelschorf *Venturia inaequalis* im Freiland.

Im Wachstum befindliche Triebe von Apfelpflanzen der Sorte MM 106 wurden mit einer Suspension von Konidiosporen (330 000 pro Milliliter) besprüht und sofort durch Überstülpen von Polyäthylenbeuteln feucht gehalten. Die Pflanzen standen im Halbschatten. Nach 3 Tagen wurden die Beutel abgenommen. Sieben Tage nach der Inokulation wurden die Pflanzen mit 0,1 % Wirkstoffkonzentration tropfnaß behandelt. Nach weiteren 1 1/2 Wochen wurde der Anteil der vom Apfelschorf befallenen Blattfläche in Prozent geschätzt, er betrug in Unbehandelt 99 %. Die erfindungsgemäßen Verbindungen lagen als 20%ige Spritzpulver vor. Die Wirkung der Behandlung errechnete man wie folgt:

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

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	

2	93
18	100
19	100

Vergleichsmittel

2-Butyl-3-(imidazol-1-yl)-2-phenyl-propionitril, Hydronitrat	90
---	----

Beispiel 16

Prophylaktische Blattbehandlung gegen Erysiphe graminis an Gerste.

Gerstenpflanzen im Stadium des ersten Blattes wurden mit angegebener Wirkstoffkonzentration unter Zusatz eines Alkaryl-polyglykoethers als Netzmittel (0,05 %) tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden diese Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen gleichmäßig mit mehltaubefallenen Getreidepflanzen bestrichen und dann im Gewächshaus bei 20 bis 22 °C eine Woche inkubiert. Anschließend wurde der durchschnittliche Mehltaubefall je Pflanzgefäß (18 bis 20 Pflanzen) notiert. Die Fungizidwirkung errechnete man nach der Formel

241259 2

- 51 - 49 -

61 087 18

23.3.83

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

Die erfindungsgemäßen Substanzen lagen als 20%ige Formulierungen vor.

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung mit	
	0,025 % Wirkstoff	0,005 % Wirkstoff
3	100	100
4	100	100
5	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	100
9	100	92
10	92	90
11	100	100
12	100	100
13	100	100
14	100	100
15	100	100
16	100	100
17	100	100
18	100	100
19	100	100
20	100	100
21	100	100
22	100	100

Beispiel 17

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Uromyces appendiculatus* (Bohnenrost) im Gewächshaus.

Buschbohnenpflanzen im Stadium der halbentwickelten Primärblätter wurden mit 100 ppm Wirkstoffkonzentration tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen der Spritzbeläger wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen mit einer Suspension der Uredosporen von *Uromyces appendiculatus* besprüht. Zwei Tage lang wurden die Pflanzen dann in einer Feuchtkabine bei 22 °C inkubiert und anschließend unter Gewächshausbedingungen bei etwa 22 °C gehalten. 11 Tage nach dem Aufsprühen der Sporen wurden die Rostpusteln gezählt (durchschnittlich 253 je Blatt in der unbehandelten Kontrolle). Die Fungizidwirkung wurde wie folgt berechnet:

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

Die erfindungsgemäßen Substanzen lagen als 20%ige Formulierungen vor und zeigten über 90 % Wirkung.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung</u>
<u>Verbindung Nr.</u>	
1	91
2	96
3	95
4	94
12	100
15	99,5

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung</u>
<u>Verbindung Nr.</u>	
16	95
17	99,4
18	99,9
19	98
21	98,6
22	95
27	95
28	97

Beispiel 18

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen *Helminthosporium teres* (= *Pyrenophora teres*), Netzfleckenkrankheit der Gerste.

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

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

Die Verbindungen lagen als 20 %ige Formulierungen vor.

241259 2

- 54 - 52 -

61.087 18

23.3.83

Erfindungsgemäße Verbindung Nr.	% Wirkung	
	500 ppm	100 ppm
35	90	90
36	95	90
37	95	90
38	95	90
39	95	95
40	100	100
41	100	98
42	100	100
43	100	100
44	100	100
46	100	100
47	100	100
48	100	89
49	100	100
50	100	96
51	100	100
52	98	89
53	100	100
54	96	96
55	100	100
57	100	100
58	100	96
59	100	89

Beispiel 19

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

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

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

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor. In der Tabelle wird gute bis sehr gute Wirkung für zahlreiche erfindungsgemäße Verbindungen belegt.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>Wirkung %</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	<u>500 ppm</u>
32	100
42	100
43	100
45	100
46	100
47	100
48	100
49	100
54	100
55	100
58	100

241259 2

- 56 - 54 -

61.087 18

23.3.83

<u>Erfindungsgemäße</u> <u>Verbindungen Nr.</u>	<u>Wirkung %</u> <u>500 ppm</u>
61	100
64	100
65	100
66	100
67	100
69	100
71	100
72	100
74	100
75	100
76	100
77	100
78	100
79	100
80	100

Beispiel 20

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Gelbrost *Puccinis striiformis* an Gerste in klimatisierter Pflanzenwuchskammer.

Junge Gerstenpflanzen wurden im Stadium des ersten Blattes mit den angegebenen Konzentrationen tropfnaß gespritzt. Nach Antrocknen der Spritzbeläge wurden die behandelten Pflanzen sowie unbehandelte Kontrollpflanzen mit einer Suspension der Uredosporen von *Puccinia striiformis* in 1,1,2-Trifluor-1,2,2-trichloräthan besprüht und in einer Pflanzenwuchskammer

241259 2

- 57 - 55 -

61.087 18

23.3.83

bei 150 °C inkubiert. In den beiden ersten Tagen wurde für nahezu feuchtegesättigte Luft gesorgt. Nach 15 Tagen wurde der prozentuale Anteil rostbefallener Blattfläche notiert. Die Fungizidwirkung errechnete man wie folgt:

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

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung mit		
	100	33	11 ppm
5	100	-	-
12	100	100	100
14	100	-	-
15	100	100	100
16	100	-	-
17	100	100	100
18	100	100	93
28	100	98	78

Beispiel 21

Wirkung der Saatgutbehandlung gegen *Helminthosporium sativum* an Gerste in klimatischer Pflanzenwuchskammer.

Gerstensaatzgut mit künstlichem Befall durch *Helminthosporium sativum* wurde mit 50 g Wirkstoff erfindungsgemäßer Mittel pro 100 kg eingepudert. Je Versuchsglied wurden von behandeltem bzw. unbehandeltem Saatgut 2 g in Kunststofföpfe von 6,5 x 6,5 cm gesät. Als Substrat diente Sand. Je Versuchsglied wurden 2 Wiederholungen angelegt. Die Töpfe wurden in

einer Pflanzenwuchskammer bei 15 °C aufgestellt. Nach 4 Wochen wurden die aufgelaufenen Pflanzen auf prozentualen Befall der Stengelbasis untersucht. Aus dem Durchschnitt der Wiederholungen wurde die Fungizidwirkung wie folgt berechnet:

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

Die erfindungsgemäßen Mittel lagen als 20%ige Formulierungen vor.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Wirkung gegen</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	<u>Helminthosporium sativum</u>
7	99
17	99
21	99,5
25	100
26	100
29	100
32	100
38	100
<u>Vergleichsmittel</u>	
2-Butyl-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril	98,5
2-Butyl-3-(imidazol-1-yl)-2-phenylpropionitril, Hydronitrat	98

Beispiel 22

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

Diomalzagar wurde nach Hitzesterilisation auf etwa 45 °C abgekühlt und dann mit den Teststoffen in wäßriger Zubereitung vermischt in Kunststoffpetrischalen gegossen. Nach dem Erstarren des Nährbodens wurden die Schalen behandelten Agars sowie Schalen mit unbehandeltem Agar als Kontrolle mit einer Suspension des Fettfleckenerregers *Pseudomonas phaseolicola* im Zentrum mittels Impföse inokuliert. Dann wurden die Schalen bei 22 °C inkubiert. Nach 2 1/2 Wochen wurde die radiale Ausdehnung der gewachsenen Kolonien der Bakterien gemessen. Aus dem Durchschnitt von zwei Wiederholungen je Versuchsglied wurde die bakterienhemmende Wirkung wie folgt berechnet:

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

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor. % Hemmwirkung von 250 ppm Wirkstoff in Agar gegen *Pseudomonas phaseolicola*.

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Hemmwirkung</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	
3	71
4	71
11	67
12	86

<u>Erfindungsgemäße</u>	<u>% Hemmwirkung</u>
<u>Verbindungen Nr.</u>	
13	78
15	75
17	67
18	75
19	71
21	71
<u>Vergleichsmittel</u>	
2-Butyl-3-(imidazol- 1-yl)-2-phenyl- propionitril, Hydronitrat	42

Beispiel 23

Wirkung prophylaktischer Blattbehandlung gegen Echten Mehltau
Erysiphe graminis an Gerste im Gewächshaus.

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

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

Die Verbindungen lagen als 20%ige Formulierungen vor.

Erfindungsgemäße Verbindungen Nr.	% Wirkung	
	100 ppm	20 ppm
28	100	100
29	100	100
30	100	99
31	100	100
32	-	100
33	100	100
34	100	100
35	100	100
36	100	100
37	100	100
38	100	100
39	98	90
40	100	91
41	100	100
42	100	100
43	96	91
44	100	100
45	100	96
46	100	100
47	100	100
48	100	100
49	100	100
50	100	100
51	100	100
52	100	100
53	100	100

241259 2 - 52 - 60 -

61.087 18

23.3.83

Erfindungsgemäße Verbindungen	% Wirkung	
	100 ppm	20 ppm
54	100	100
55	100	100
56	100	100
57	100	100
58	100	87
59	100	100
60	100	98
61	100	100
62	100	100
63	100	100
64	99	95
65	100	100

Biozide Mittel

Erfindungsanspruch

1. Biozide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Imidazolyl-propionitrilen der allgemeinen Formel



in der

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

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

und deren Säureadditionssalze mit anorganischen und organischen Säuren, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfsstoffen.

2. Biozide Mittel gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß

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

R_1 (C_1-C_6)-Alkyl, Allyl, Propargyl oder einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, Trifluormethyl oder die Nitrogruppe substituierten Benzylrest bedeuten.

3. Biozide Mittel gemäß Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie fungizide Wirkung aufweisen.
4. Biozide Mittel gemäß Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie wuchsregulatorische Wirkung aufweisen.
5. Biozide Mittel gemäß Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie bakterizide Wirkung aufweisen.