

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 538

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	146 538	(44)	18.02.81
		3(51)	A 01 N 43/48 A 01 N 43/64
(21)	AP A 01 N / 216 258	(22)	16.10.79
(31)	P 28 45 293.9	(32)	18.10.78
		(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Sauter, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Zeeh, Bernd, Dr.
Dipl.-Chem.; Rentzea, Costin, Dr. Dipl.-Ing.; Pommer,
Ernst-Heinrich, Dr., DE

(73) BASF AG, Ludwigshafen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Fungizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und -Azolyl- -phenylelessigsäure-derivate der Formel I, in der X Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom, m 1, 2 oder 3; A die Gruppe, OR, worin R für eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, steht, oder NR^1R^2 , worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Aralkylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen stehen oder R^1 und R^2 zusammen mit N einen gesättigten Ring mit 4 bis 8 Ringgliedern bilden, der zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten und substituiert sein kann, und Az einen Imidazol-1-yl- oder 1,2,4-Triazol-1-yl-Rest bedeuten, wobei jedoch A ein Rest NR^1R^2 sein muß, worin R^1 und R^2 keine Wasserstoffatome sind, wenn X Wasserstoff ist, sowie deren Säureadditionssalze und Metallkomplexe. - Formel I -

Fungizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die neuen Fungizide können in der Landwirtschaft und im Gartenbau als Pilzbekämpfungsmittel angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

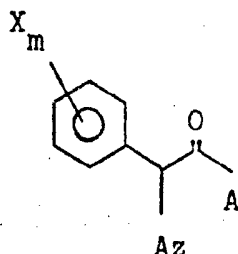
- 10 Es ist bekannt, daß Triazol-Derivate, zum Beispiel α -Phenyl- α -1,2,4-triazol-1-yl-essigsäure-t-butylester (DE-OS 26 38 470), gute fungizide Wirksamkeit zeigen. Die Wirkung ist bei niedrigen Aufwandmengen und Anwendungskonzentrationen jedoch nicht immer befriedigend. Darüber
15 hinaus ist die fungitoxische Wirkung oft mit einer hohen Phytotoxizität verbunden, so daß in den für die Bekämpfung von Pilzen im Pflanzenschutz notwendigen Konzentrationen auch die Kulturpflanzen geschädigt werden. Aus diesen
20 Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen nicht immer und nicht bei allen Pflanzenarten geeignet.

Ziel der Erfindung

- 25 Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von fungiziden Mitteln mit verbesserter Wirksamkeit gegen Schadpilze.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- 30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit bereitzustellen. Es wurde gefunden, daß α -Azolyl- α -phenyl-essigsäurederivate der Formel I



in der

X Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom,

10 m 1, 2 oder 3,

A die Gruppe

OR, worin R für eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, welcher durch 1-3 Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Trifluormethyl-, Cyano- und/oder Nitriguppen substituiert sein kann, steht, oder

NR¹R², worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl- oder Aralkylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die durch 1-3 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Trifluormethyl-, Cyano- und/oder Nitrogruppen substituiert sein können stehen, oder R¹ und R² zusammen mit N einen gesättigten Ring mit 4-8 Ringgliedern bilden, der zusätzlich ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten und durch 1-4 Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und

Az einen Imidazol-1-yl- oder 1,2,4-Triazol-1-yl-Rest bedeuten,

wobei jedoch A ein Rest NR¹R² sein muß, worin R¹ und R² keine Wasserstoffatome sind, wenn X Wasserstoff ist,

sowie deren Säureadditionssalze und Metallkomplexe eine sehr gute fungizide Wirksamkeit besitzen.

R bedeutet beispielsweise Methyl, n-Propyl, Isopropyl,
5 t-Butyl, t-Amyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Allyl, Propargyl, Benzyl, 4-Chlorbenzyl.

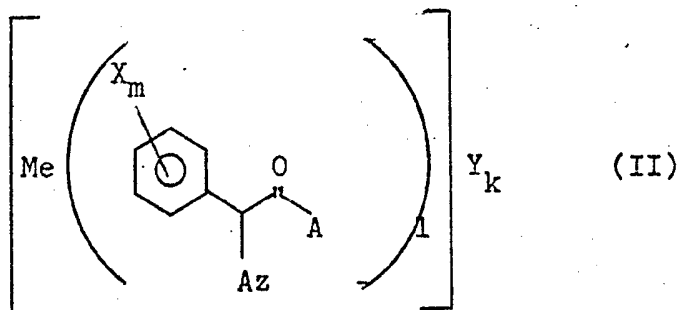
R¹ und R² bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Isopentyl, t-Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl,
10 Allyl, Propargyl, 1-Butin-3-yl, Phenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, Benzyl, 4-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 4-Fluorbenzyl.

R¹ und R² können zusammen mit N auch einen gesättigten
15 Ring bilden; in diesen Fällen bedeutet A beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, 2,6-Dimethylpiperidino, Morpholino, 2,6-Dimethylmorpholino.

Unter den Wirkstoffen der der Formel I sind zwei Gruppen
20 bevorzugt: Die erste Gruppe umfaßt die Verbindungen, in denen X_m 2-Cl, 4-Cl oder 2,4-Cl₂ bedeutet und A und Az die angegebene Bedeutung haben. Zur zweiten Gruppe gehören die Verbindungen, in denen A NR¹R² bedeutet, wobei jedoch R¹ und R² nicht für Wasserstoff stehen, und X, m
25 und Az die angegebene Bedeutung haben.

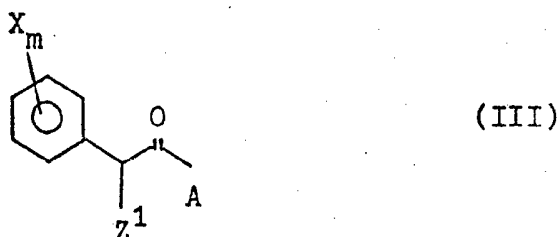
Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphosphate, Oxalate oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf
30 das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions beliebig ist.

Metallkomplexe sind Verbindungen der Formel



- 10 in der X, m, A und Az die oben angegebene Bedeutung haben und Me ein Metall, z.B. Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel bedeutet,
 Y für das Anion einer anorganischen Säure steht, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure und
 15 l und k 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I lassen sich herstellen, indem man α -Halogencarbonsäurederivate der Formel III



in der X, m und A die oben angegebene Bedeutung haben und Z^1 ein Chlor- oder Bromatom bedeutet, mit den Azolen HAz, in denen Az die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und/oder eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt.

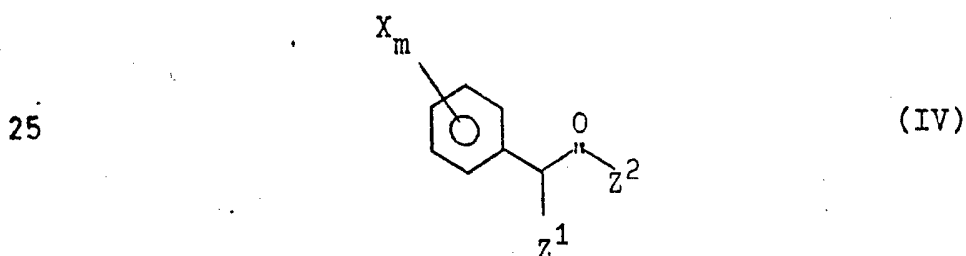
30

35

Zur Herstellung der neuen Verbindungen ist es zweckmäßig, die α -Halogencarbonsäurederivate der Formel III in An- oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels mit etwa 0,5 bis 2 Äquivalenten eines Alkalisalzes des jeweiligen Azols, gegebenenfalls unter Zusatz einer Base bei Temperaturen von etwa 0 bis 200 °C, vorzugsweise + 20°C bis 160°C in homogener oder inhomogener Phase umzusetzen.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel können z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Chloroform, Methylchlorid, Toluol und vorzugsweise Aceton, Acetonitril oder Dimethylformamid verwendet werden. Als Basen können z.B. organische Amine wie Triethylamin, Pyridin oder anorganische Verbindungen wie z.B. Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxid verwendet werden.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Verbindungen der Formel III lassen sich durch Acylierung eines Alkohols der Formel HOR bzw. eines Amins der Formel HNR^1R^2 , in denen R, R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit den α -Halogencarbonsäurehalogeniden der Formel



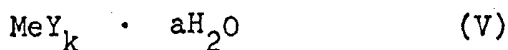
30 in der X, m und Z^1 die oben angegebene Bedeutung haben und Z^2 ein Chlor- oder Bromatom ist, nach an sich bekannten Methoden (siehe z.B. "Organikum", Kap. 7.1.5.1 und Kap. 7.1.5.2, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 14. Aufl., Berlin 1975) herstellen.

Die α -Halogencarbonsäurehalogenide der Formel IV, sind durch Umsetzung der entsprechenden Mandelsäuren nach den üblichen Halogenierungsverfahren, z.B. durch Umsetzung mit Thionylchlorid, Thionylbromid, Phosphorylchlorid oder Phosphorpentachlorid zugänglich.

Die Verbindungen der Formel IV sind ferner aus Phenylelessigsäuren durch Umsetzung zu den entsprechenden Säurehalogeniden, z.B. mit Thionylchlorid, Thionylbromid oder Phosphortribromid, und anschließende Einführung von Z^1 durch Reaktion mit Brom, Chlor, Sulfurylchlorid oder N-Bromsuccinimid nach bekannten Methoden zugänglich (siehe E. Schwenk, D. Papa, J. Amer.Chem. Soc. 70, 3626 (1948); P. Truitt, D. Mark, L.M. Long, J. Jeanes, ibid. 70, 4214 (1948)).

Die Wirkstoffe der Formel I lassen sich mit Säuren in üblicher Weise in ihre Salze, z.B. Hydrochloride, Sulfate, Nitrate, Oxalate, Formiate, Acetate oder Dodecylbenzolsulfonate überführen.

Die Wirkstoffe der Formel I lassen sich außerdem in die Metallkomplexe der Formel II überführen, wenn man sie mit bekannten Metallsalzen der Formel



in welcher Me, Y und k die oben angegebene Bedeutung haben und a 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt. Hier steht Me vorzugsweise für Metalle der I., II. und IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie für Metalle der II. und IV. Hauptgruppe, insbesondere für Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel.

Für die Herstellung der Metall-Komplexe der Formel II kommen alle mit Wasser mischbaren Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Dabei arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 35°C.

In den Wirkstoffen der Formel I ist das azolybsubstituierte Kohlenstoffatom chiral; die Wirkstoffe fallen demgemäß als Enantiomerengemische an, die in die einzelnen Enantiomere getrennt werden können. Falls auch der Teil A der Formel I ein oder mehrere chirale Zentren enthält, treten im Gemisch zusätzlich Diastereomere auf, die sich in üblicher Weise, z.B. durch Chromatographie oder Kristallisation in die einzelnen diastereomeren Komponenten trennen lassen. Für die Anwendung der Wirkstoffe als Fungizide ist jedoch eine Trennung der Enantiomeren oder Diastereomeren normalerweise nicht erforderlich.

20 Ausführungsbeispiel

Herstellung der Ausgangsstoffe

- a) Eine Mischung von 88,4 g 2,4-Dichlormandelsäure, 120 ml Toluol, 1 ml Dimethylformamid und 143 g Thionylchlorid wird unter Rühren bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 50°C erhitzt. Nach Abdampfen des Toluols und des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum destilliert man den Rückstand zweimal über eine kurze Vigreux-Kolonne. Die bei 85 bis 95°C/0,13 mbar übergehenden Fraktion liefern 45 g α -Chlor- α -2,4-dichlorphenyl-acetylchlorid.
- $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 6,0 (1H,s), 7,1-7,6 ppm (3H,s)

IR (Film): 1795, 1584, 1472, 1100, 1043, 982, 864,
776, 736, 693 cm^{-1} .

Analog erhält man: α -Chlor- α -(4-chlorphenyl)-acetyl-
chlorid, Kp. 105-115 $^{\circ}\text{C}/0,53$ mbar.

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 5,6 (1H, s), 7,4 ppm (4H, m).
IR (Film): 1787, 1588, 1488, 1202, 1090, 1013, 980,
740, 690 cm^{-1} .

- 10 b) Zu der auf 5 $^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 62 g α -Chlor- α -
(2,4-dichlorphenyl)-acetylchlorid in 60 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 17,6 g t-Butanol und 19,2 ml Pyridin in 60 ml
15 Dichlormethan so zu, daß die Temperatur der Reaktions-
mischung unter 10 $^{\circ}\text{C}$ bleibt. Nach Beendigung des Zutropfens wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt, die Reaktionsmischung sodann mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und fünfmal mit je 100 ml Wasser
20 extrahiert. Die über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird nach Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Man erhält 58 g α -Chlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-essigsäure-t-butylester als farbloses Öl vom Kp. 98-103 $^{\circ}\text{C}/0,13$ mbar.

25 ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1,4 (9H, s), 5,7 (1H, s),
7,2-7,8 (3 H, m).

Entsprechend werden die folgenden Ester hergestellt:
 α -Chlor- α -(4-chlorphenyl)-essigsäure-t-butyl-ester,
Kp. 100 $^{\circ}\text{C}/0,27$ mbar.

30 α -Chlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-essigsäure-t-amyl-ester.

c) Unter Rühren tropft man zur Lösung von 22,4 g α -Chlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-acetylchlorid (siehe a)) in 100 ml Dioxan 15,2 g N-2-Butyl-N-methylamin. Nach Abklingen der exothermen Reaktion rührt man über Nacht nach, gießt die Mischung sodann in 700 ml Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure an und extrahiert das ausgefallene Öl achtmal mit je 100 ml Dichlormethan. Aus den vereinigten Extrakten bleiben nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen 17,2 g α -Chlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-essigsäure-N-2-butyl-N-methylamid als farbloses Öl.
 $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 0,5-1,8 (8H, m), 2,7-3,0 (3H, 4 Singulets), 3,2-4,9 (1H, m), 7,2-7,9 (3H, m): 4 diastereomere und rotamere Komponenten.

d) Zur Lösung von 24,5 g α -Chlor- α -(4-chlorphenyl)-acetylchlorid (siehe a) in 50 ml Dioxan tropft man unter Rühren 22,3 g Diisopropylamin. Nach Abklingen der exothermen Reaktion rührt man über Nacht nach, gießt die Mischung sodann in 700 ml Eiswasser, säuert mit verdünnter Salzsäure an und extrahiert das abgeschiedene Öl achtmal mit je 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhält 27,2 g α -Chlor- α -(4-chlorphenyl)-essigsäure-diisopropylamid als bräunliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0,95 (3H, d), 1,15 (3H, d), 1,40 (3H, d), 1,45 (3H, d), 3,45 (1H, m), 4,00 (1H, m), 5,65 (1H, s), 7,40 ppm (4H, AA'BB').

IR (Film): 2965, 1648, 1489, 1448, 1369, 1320, 1088, 1039, 1013, 761 cm^{-1} .

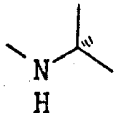
Entsprechend c und d werden die in Tabelle 1 aufgeführten Amide der Formel III hergestellt, worin Z^1 ein Chloratom darstellt. Die Verbindungen werden im allgemeinen durch ihre Folgeprodukte der Formel I charakterisiert. (Die Nr. der Substanzen beziehen sich in allen Tabellen auf die Beispiele).

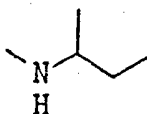
Tabelle 1

10

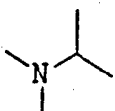
X_m	-A	charakterisiert durch Verbindung Nr.
-------	----	---

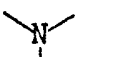
15

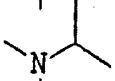
2,4-Cl ₂		3
---------------------	--	---

2,4-Cl ₂		4
---------------------	---	---

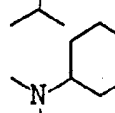
20

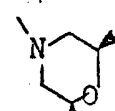
2,4-Cl ₂		5
---------------------	---	---

2,4-Cl ₂		6
---------------------	---	---

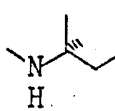
2,4-Cl ₂		7
---------------------	---	---

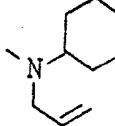
25

2,4-Cl ₂		8
---------------------	---	---

2,4-Cl ₂		9
---------------------	---	---

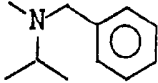
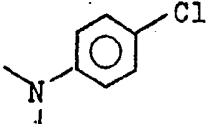
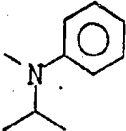
30

2,4-Cl ₂		10
---------------------	---	----

2,4-Cl ₂		17
---------------------	---	----

35

Tabelle 1: Fortsetzung

	X_m	-A	charakterisiert durch Verbindung Nr.
5			
	2,4-Cl ₂		18
10	2,4-Cl ₂		20
15	2,4-Cl ₂		21
20			
25			
30			
35			

Herstellung der EndprodukteBeispiel 1 α -(2,4-Dichlorphenyl)- α -(1,2,4-triazol-1-yl)-essigsäure-N-2-butyl-N-methyl-amid

- 5 Zur Suspension von 1,6 Natriumhydrid in 50 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren 5,4 g 1,2,4-Triazol in 30 ml Dimethylformamid und rührt noch ca. 1 Stunde bis zur Be-
- 10 endigung der Gasentwicklung. Dann werden 17,2 g α -Chlor- α -(2,4-dichlorphenyl)-essigsäure-N-2-butyl-N-methyl-amid zugetropft und nach Abklingen der exothermen Reaktion noch
- 15 Stunden nachgerührt. Die Mischung wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen und viermal mit je 100 ml Wasser extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase und Ab-
- 20 dampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein helles Öl zurück, aus dem sich beim Anreiben mit Diisopropylether 9,8 g farblose Kristalle vom Fp. 116-119° abscheiden.
- $^1\text{H-NMR}$ (220 MHz, CDCl_3): δ = 0,4-1,7 (8H, mehrere Multipletts), 2,7-2,9 (3H, m), 3,2-3,8 und 4,5-4,8 (1H, 2 Multipletts), 6,8-6,9 (1H, m), 7,2-7,6 (3H, m), 7,9-8,1 ppm (2H, m): 4 rotamere und diastereomere Komponenten.

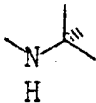
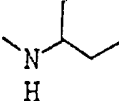
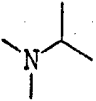
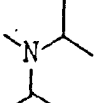
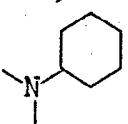
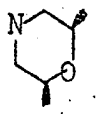
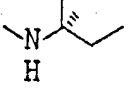
Beispiel 2 α -(4-Chlorphenyl)- α -imidazol-1-yl-essigsäure-diisopropylamid

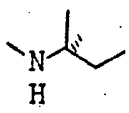
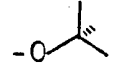
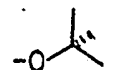
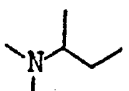
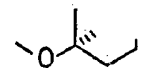
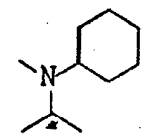
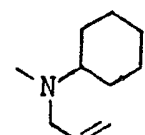
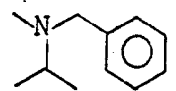
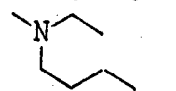
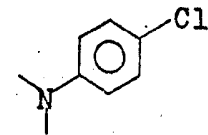
- 25 Zur Suspension von 1,3 g Natriumhydrid in 30 ml Dimethylformamid tropft man unter Rühren eine Lösung von 4,5 g Imidazol in 30 ml Dimethylformamid. Nach Beendigung der Gasentwicklung tropft man eine Lösung von 13,6 g α -Chlor- α -(4-chlorphenyl)-essigsäure-diisopropylamid (siehe d)
- 30 in 100 ml Dimethylformamid zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und fünfmal mit je 100 ml 5 proz. Natriumchloridlösung
- 35 ausgeschüttelt. Die organische Phase wird sodann eingeeengt

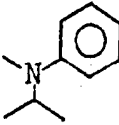
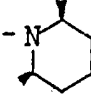
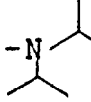
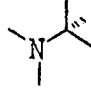
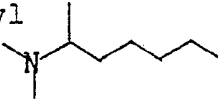
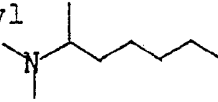
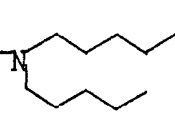
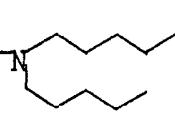
und über Kieselgel (25 x 6 cm) mit Dichlormethan/Aceton 9:1 chromatographiert. Nach Abtrennung von 2 l Vorlauf erhält man die Produktfraktionen, aus denen nach dem Einengen und Anreiben mit 10 ml Diisopropylether 8,9 g farblose Kristalle vom Fp. 112°C isoliert werden.

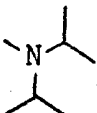
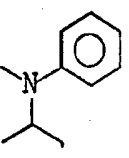
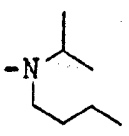
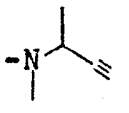
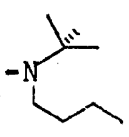
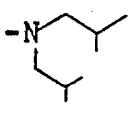
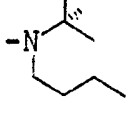
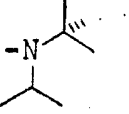
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 0,9 (d, 3H), 1,2 (d, 3H), 1,5 (2d, 6H), 3,5 (m, 1H), 3,9 (m, 1H), 6,1 (s, 1H), 6,9 (s, 1H), 7,0 (s, 1H), 7.2-7,4 (AA'BB', 4H), 7,5 ppm (s, 1H).

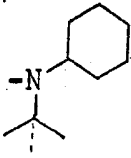
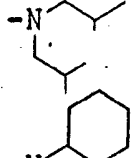
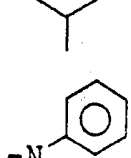
Analog lassen sich herstellen:

Nr.	X _m	Az	-A	Fp (°C)
15	3 2,4-Cl ₂	1,2,4-Triazol-1-yl		167-171
	4 2,4-Cl ₂	"		129-132
20	5 2,4-Cl ₂	"		104-107
	6 2,4-Cl ₂	"		115-119
	7 2,4-Cl ₂	"		117-120
25	8 2,4-Cl ₂	"		157-161
30	9 2,4-Cl ₂	"		131-134
	10 2,4-Cl ₂	"		156-157

Nr.	X _m	Az	-A	Fp (°C)
5	11 2,4-Cl ₂	Imidazol-1-yl		123-126
	12 4-Cl	1,2,4-Triazol-1-yl		92
	13 2,4-Cl ₂	"		83- 85
10	14 2,4-Cl ₂	"		116-119
	15 2,4-Cl ₂	"		IR (Film): 2965, 1743 1465, 1260 1130, 1002 865, 812, 672 cm ⁻¹ .
	16 2,4-Cl ₂	"		121-123
20	17 2,4-Cl ₂	N		111-112
	18 2,4-Cl ₂	"		93- 97
25	19 2,4-Cl ₂	"		81- 82
	20 2,4-Cl ₂	"		IR(Film): 1670, 1483, 1380, 1271, 1131, 1096, 1087, 1008, 799 cm ⁻¹ .
30				
35				

Nr.	X_m	Az	-A	Fp ($^{\circ}\text{C}$)
5	21 2,4-Cl ₂	1,2,4-Triazol-1-yl		130-131
	22 2,4-Cl ₂			148-151
10	23 2,4-Cl ₂	"		99-101
	24 4-Cl			123
15	25 4-Cl	"	"	122
	26 4-Cl			115
20	27 4-Cl	Imidazol-1-yl		IR (Film): 2950, 1650, 1484, 1361, 1220, 1068, 1010, 795, 658 cm ⁻¹ .
	28 4-Cl			
25	28 4-Cl	1,2,4-Triazol-1-yl		IR (Film): 2917, 1640, 1431, 1272, -1, 1138, 675cm ⁻¹ .
	29 4-Cl			
30	29 4-Cl	"		2945, 2920, 1650, 1489, 1458, 1271, 1131, 1012, -1, 793, 675cm ⁻¹ .
	35 4-Cl			

	Nr.	X _m	Az	-A	Fp (°C)
5	30	H	1,2,4-Triazol-1-yl		106
	31	"	"		115
10	32	"	"		IR (Film): 2961, 1659, 1490, 1393, 1272, 1112, 724, 702, 675 cm ⁻¹ .
	33	"	"		2950, 1650, 1494, 1450, 1419, 1272, 1197, 1127, 752, 676 cm ⁻¹ .
20	34	4-Cl	"		3290, 2920, 1655, 1490, 1274, 1088, 1014, 672 cm ⁻¹ .
	35	4-Cl	"		102-105
25	36	4-Cl	"		60- 62
	37	4-Cl	Imidazol-1-yl		89- 91
35	38	2-Cl	1,2,4-Triazol-1-yl		

Nr.	X _m	Az	A	Fp (°C)
5	39	2-Cl	1,2,4-Triazol-1-yl	
				
	40	2-Cl	"	130-132
10				
	41	2-Cl	"	
				
15	42	2-Cl	"	
				
20				
25				
30				
35				

Die neuen Verbindungen und ihre Salze oder Metallkomplexe zeigen eine breite fungizide Wirkung und eine sehr gute Pflanzenverträglichkeit.

- 5 Unter den neuen Wirkstoffen der Formel I sind zwei Gruppen besonders bevorzugt. Die erste bevorzugte Gruppe umfaßt diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen $X_m = 2,4$ -Dichlor bedeuten und in denen A und Az die oben genannten Bedeutungen haben. Die zweite bevorzugte Gruppe
- 10 umfaßt diejenigen Verbindungen der Formel I, in denen $A = NR^1R^2$ bedeutet, worin R^1 und R^2 nicht für Wasserstoff stehen und in denen X, m und Az die I angegebene Bedeutung haben.
- 15 Die neuen Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze und Metallkomplexe verwendet werden.

- Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen an verschiedenen Kulturpflanzen, z.B. bei
- 20 Ustilago scitaminea (Zuckerrohrbrand), Hemileia vastatrix (Kaffeerost), Uromyces fabae bzw. appendiculatus (Bohnenrost), Rhizoctonia solani, Erysiphe graminis (Getreidemehltau), Uncinula necator, Sphareotheca fuliginea,
- 25 Erysiphe cichoracearum, Podosphaera leucoticha, Venturia inaequalis (Apfelschorf), Plasmopara viticola (Rebenperenospora), Pseudoperonospora humuli.

- Unter Kulturpflanzen verstehen wir in diesem Zusammenhang
- 30 insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Apfelbaum, Gurken, Bohnen, Kaffee, Zuckerrohr, Weinrebe, Erdbeeren sowie Zierpflanzen im Gartenbau.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind systemisch wirksam.
- 35 Die systemische Wirksamkeit dieser Mittel ist von besonderem

Interesse im Zusammenhang mit der Bekämpfung von inneren Pflanzenkrankheiten, z.B. Getreidemehltau.

Die erfindungsgemäßen Mittel können gleichzeitig das Wachstum von zwei oder mehr der genannten Pilze unterdrücken und besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Die zur Bekämpfung der phytopathogenen Pilze erforderlichen Aufwandmengen liegen zwischen 0,05 und 2 kg Wirkstoff/ha Kulturfläche.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, ggf. unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %. Die Formulierungen, bzw. die daraus hergestellten, gebrauchsfertigen Zubereitungen wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten oder Granulate, werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

10 Beispiele für solche Formulierungen sind:

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

15

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung 13 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

20

25

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 16 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

30

35

- IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 22 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 5
- V. 20 Gew.-Teile der Verbindung 21 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut
- 10
- 15 vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20
- VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 16 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 25
- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 20 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig
- 30
- vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 40 Gew.-Teile des Wirkstoffs 17 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gew.-% Wirkstoff enthält.

IX. 20 Teile des Wirkstoffs 3 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des Wirkungsspektrums und eine Leistungssteigerung (Synergismus).

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Manganethylenbisthiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Tetramethylthiuramidsulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat) und

- N,N'-Polyethylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zinn-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
- 5 N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid.
- Nitrophenolderivate, wie
Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
10 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- heterocyclische Strukturen, wie
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
15 2-Heptadecyl-2-imidazol-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothionat,
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-
1,2,4-triazol,
20 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin,
1-Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
25 2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon,
Pyridin-2-thiol-1-oxid,
8-Hydrochinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
30 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
Piperazin-1,4-diyl-bis-1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
2-Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
35 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,

1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

und verschiedene Fungizide, wie

- 5 Dodecylguanidinacetat,
3-(2-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-
glutarimid,
Hexachlorbenzol,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
10 säurediamid,
D,L-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furyl(2)-alaninat,
D,L-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-
methylester,
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,
15 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
2-Methyl-benzoesäure-anilid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
20 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
p-Dimethylaminobenzol-diazinnatriumsulfonat,
1-Chlor-2-nitrol-propan,
25 Polychlornitrobenzole, wie Pentachlornitrobenzol, Methyl-
isocyanat, fungizide Antibiotika, wie Griseofulvin oder
Kausgamycin, Tetrafluordichloraceton, 1-Phenylthiosemi-
carbazonid, Bordeauxmischung, nickelhaltige Verbindungen
und Schwefel.

30

Das folgende Beispiel A zeigt die biologische Wirkung der
neuen Substanzen. Als Vergleichssubstanzen dienten die aus
der DE-OS 26 38 470 bekannten Verbindungen α -Phenyl- α -
1,2,4-triazol-1-yl-essigsäure-t-butylester (Y) und α -Phenyl-
35 α -1,2,4-triazol-1-yl-essigsäure-t-butylamid (Z).

Beispiel A

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Caribo" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % (Gew.-%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und zwei Tage nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Auidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend in einer Vegetationshalle bei Temperaturen zwischen 18 und 24 °C aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltau-pilzentwicklung ermittelt.

	Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzung mit ...%iger Wirkstoffbrühe		
		0,025	0,012	0,006
15	5	0	0	1
	7	0	0	0
	8	1	1	1
	13	0	0	0
	14	0	0	4
	15	0	0	3
20	16	0	0	0
	17	0	0	2
	18	0	0	2
	19	0	0	0
	20	0	0	0
	21	0	0	0
	22	0	0	0
25	23	0	0	0
	26	1	2	3
	30	0	0	0
	31	0	1	3
	32	0	2	2
	34	0	0	0
	35	0	0	0
	36	0	0	0
30	37	0	0	1
	42	0	0	0
	Y	4	4	5
	Z	2	3	4
	Kontrolle (unbehandelt)	5		

35 0 = kein Pilzwachstum
abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

Beispiel B

Blätter von Topfreben der Sorte Müller-Thurgau werden mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % (Gew.-%) des zu prüfenden Wirkstoffes und 20 % Natriumligninsulfonat in der Trockensubstanz enthalten, besprüht. Es werden 0,1, 0,05 und 0,02 %ige Spritzbrühen (bezogen auf die Trockensubstanz) verwendet. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von Plasmodiophora vitivola infiziert. Die Pflanzen kommen dann zuerst für 16 Stunden in eine wasserdampfgesättigte (feuchte) Kammer bei 20°C und anschließend 8 Tage in ein Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung und Verstärkung des Sporangienträgerausbruchs abermals während 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann wird eine Beurteilung des Krankheitsausbruchs vorgenommen; hierbei bedeuten 0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis 5 = Totalbefall (Kontrolle).

20

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzung mit ... %iger Wirkstoffbrühe	
-----------	---	--

	0,05	0,025
16	0	0
18	0	2
19	0	1
Kontrolle (unbehandelt)	5	

0 = kein Pilzbefall

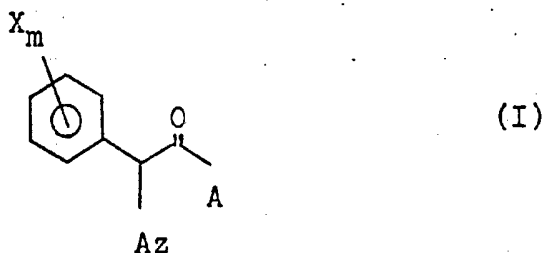
abgestuft bis 5 = Blätter total befallen

30

35

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einem
5 α -Azolyl- α -phenyl-essigsäurederivat der Formel I



in der

X Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom,
15 m 1, 2 oder 3
a die Gruppe,

OR, worin R für eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- oder Aralkylrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, welcher durch 1-3 Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Trifluormethyl-, Cyano- und/oder Nitrogruppen substituiert sein kann, steht, oder
25 NR¹R², worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Aryl- oder Aralkylgruppen mit jeweils bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die durch 1-3 Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Halogenatome, Trifluormethyl-, Cyano- und/oder Nitrogruppen substituiert sein können, stehen oder R¹ und R² zusammen mit N einen gesättigten Ring mit 4-8 Ringgliedern bilden, der zusätzlich ein

Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten und durch
1 bis 4 Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1 bis
4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und
Az einen Imidazol-1-yl- oder 1,2,4-Triazol-1-yl-Rest
bedeuten,
wobei jedoch A ein Rest NR^1R^2 sein muß, worin R^1
und R^2 keine Wasserstoffatome sind, wenn X Wasser-
stoff ist,
oder dessen Säureadditionssalze oder Metallkomplexe.