



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 875 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 43/50
A 01 N 43/653

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

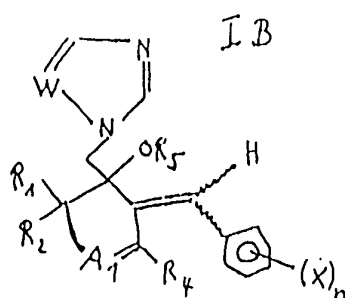
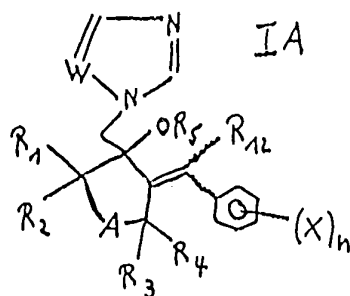
(21)	DD A 01 N / 336 464 6	(22)	27.12.89	(44)	19.03.92
(31)	8817580	(32)	29.12.88	(33)	FR
	8909079		30.06.89		
	8909741		13.07.89		

- (71) siehe (73)
 (72) Hutt, Jean; Mugnier, Jacques; Pepin, Regis; Greiner, Alfred, FR
 (73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE, 69009 Lyon, FR
 (74) Felke und Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2-3, O - 1156 Berlin, DE

(54) Benzyliden-azolylmethylcycloalkane oder -alkene und deren Verwendung als Fungizide

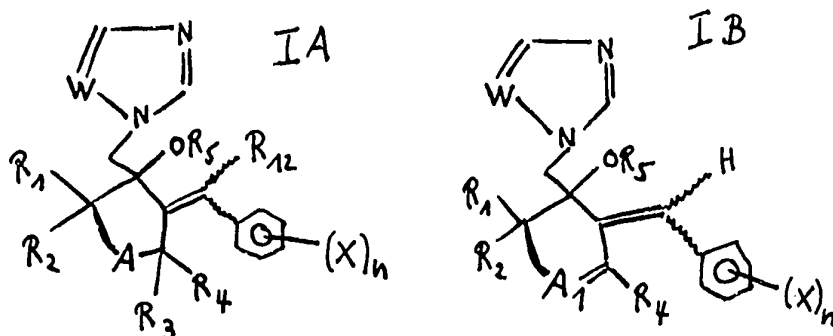
(55) Benzylidenazolylmethylcycloalkane;
 Benzylidenazolylmethyl-cycloalkene; Fungizide;
 Schädlingsbekämpfungsmittel; Saatgutbehandlung;
 Pilzbekämpfung; Basidiomyceten; Ascomyceten;
 Adelomyceten; Fungi-imperfecti; Getreidemehltau;
 Getreiderost; Graufäule

(57) Die Erfindung betrifft
 Benzyliden-Azolylmethylcycloalkane oder -alkene der
 Formeln, in denen: A und Al Kohlenwasserstoffketten mit 1
 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅
 Kohlenwasserstoffreste sind, X ein Halogen ist, n = 1, 2
 oder 3 ist, W -CH= oder -N ist, sowie deren Verwendung
 als Fungizide. Formel IA und IB



Patentansprüche:

1. Benzylidenazolylmethylcycloalkane oder -alkene der Formeln:



in denen

A ist $-CR_6R_7-$ oder CR_6R_7 , CR_8R_9- oder $-CR_6R_7CR_8R_9CR_{10}R_{11}-$

A 1 ist $CR_7=$, $-CH_6R_7-CR_9=CR_6R_7-CR_8R_9-CR_{11}=$,

oder eine Cyano- oder Nitrogruppe, der ein C₁-C₄ Alkylrest oder C₁-C₄ Alkoxyrest, der gegebenenfalls halogeniert ist,

n eine ganz positive Zahl oder Null ist, die kleiner ist als 6, wobei die Reste X identisch oder verschieden sein können, wenn n größer ist als 1,

W eine trivalente Gruppe darstellt, die entweder aus einer =CH-Gruppe oder aus einem Stickstoffatom =N-, besteht

R₁, R₂ identisch oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom darstellen oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatome, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl), einen C₁-C₄-Alkoxyrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl) einen C₃-C₇-Cycloalkylrest, einen C₆-C₁₀-Arylrest (insbesondere Phenyl), einen C₇-C₁₁-Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), wobei R₁ und R₂ zusammen eine C₂-C₆-Kohlenwasserstoffkette bilden können, die einen Ring bildet mit dem Kohlenstoff an den R₁ und R₂ gebunden sind, wobei diese Kette gegebenenfalls substituiert ist wie bei den vorgenannten C₆-C₁₀-Arylresten angegeben oder R₁ und R₂ zusammen eine C₂-C₆-Kohlenwasserstoff-Dioxolankette bilden können mit dem Kohlenstoff an den R₁ und R₂ gebunden sind, wobei diese Kette gegebenenfalls substituiert sein kann wie bei den vorgenannten C₆-C₁₀-Arylresten beschrieben;

R₃, R₆ bis R₁₁ identisch oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest darstellen, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), oder einen C₃-C₇-Cycloalkylrest oder einen C₆-C₁₀ Arylrest (insbesondere Phenyl) einen C₇-C₁₁-Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkylresten, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkoxyresten), oder zwei benachbarte Reste der Kette A zusammen mit den Atomen von A die sie gebunden sind einen kondensierten Phenylring oder Cycloalkanring bilden,

R₅ ein Wasserstoffatom darstellt, einen C₁-C₄-Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. durch ein oder mehrere Atome oder Reste wie Halogenatome, C₁-C₄-Alkoxyreste, mono- oder polyhalogeniertes C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertes C₂-C₄-Alkenyl-, mono- oder polyhalogeniertes C₂-C₄-Alkynyl), einen C₃-C₇-Cycloalkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest (insbesondere Phenyl), C₇-C₁₁-Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen

oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), oder R₅ einen Rest C(=O)-R₁₃ darstellt, wobei R₁₃ einen C₁-C₄-Alkylrest darstellt, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem

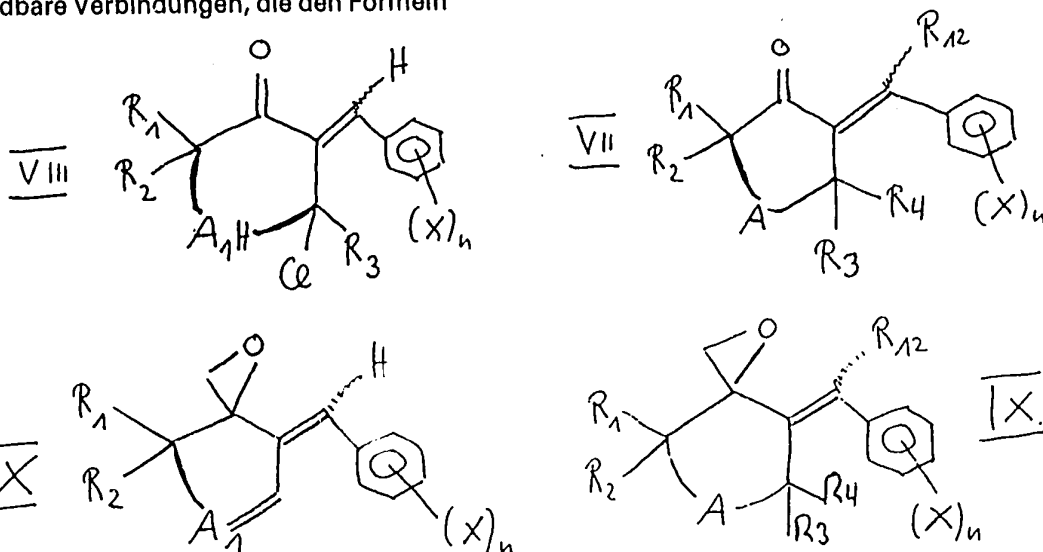
C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl) einen C₃-C₇ Cycloalkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest (insbesondere Phenyl), C₇-C₁₁-Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten, wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyresten und oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy) oder einen C₂-C₄-Ethinyl-Rest, oder mono- oder polyhalogeniertes C₂-C₄-Ethinyl,

R₁₂ eine der für R₅ angegebenen Bedeutungen hat mit Ausnahme von C(=O)-R₁₃,

R₄ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, insbesondere ein Chloratom oder Bromatom darstellt, einen C₁-C₄-Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl,) einen C₃-C₇-Cycloalkylrest, C₆-C₁₀-Aryl (insbesondere Phenyl), C₇-C₁₁-Aralkyl (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkylresten, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkoxyresten) sowie die in der Landwirtschaft verträglichen Salzformen dieser Verbindungen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß n = 1, 2 oder 3 ist.
3. Verbindungen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß X ein Halogenatom ausgewählt aus Chlor, Brom und Fluor ist.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß n = 1 oder 2 ist und X in para-Stellung steht, wenn n = 1 ist und in meta-para- oder ortho-para-Stellung wenn n = 2 ist.
5. Verbindungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß n = 1 ist.
6. Verbindungen nach Anspruch 3, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß X ein Chloratom ist.
7. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß W ein Stickstoffatom ist.
8. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R₃, R₆, R₉ und R₁₀ Wasserstoffatome darstellen.
9. Verbindungen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß R₄, R₇, R₉ und R₁₁ ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest darstellen.
10. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R₁ und R₂ ausgewählt werden aus den Resten Methyl oder Ethyl oder ein Wasserstoffatom darstellen.
11. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R₅ ein Wasserstoffatom ist.
12. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R₁₂ ein Wasserstoffatom ist.
13. Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie der Formel IA entsprechen.
14. Verbindungen nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenn A CR₆R₇ ist, R₁ und R₂ ausgewählt werden aus den Resten Methyl oder Ethyl, R₃ und R₅ bis R₇ und R₁₂ ein Wasserstoffatom darstellen und R₄-Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl oder ein Wasserstoffatom darstellt.
15. Verbindung nach Anspruch 14, die das 2-(4-Chlorbenzyliden)-5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol ist oder das 2-(4-Chlorbenzyliden)-5-methyl 5-ethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol ist.
16. Verbindung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenn A CR₆R₇ CR₈R₉ ist, R₁ und R₂ ausgewählt werden aus den Resten Methyl, Ethyl oder ein Wasserstoffatom sind, R₃ und R₅ bis R₉ und R₁₂ ein Wasserstoffatom sind und R₄ ein Methylrest, Ethylrest, i-Propylrest, n-Propylrest oder ein Wasserstoffatom ist.
17. Verbindung nach Anspruch 13, die das -2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol oder das -2-(4-Chlorbenzyliden)-6,6-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol, oder das -2-(4-Chlorbenzyliden)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol ist.
18. Verwendung von Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Fungizide, insbesondere in Form fungizider Zusammensetzungen, die 0,5% bis 95% der Verbindungen in Kombination mit festen oder flüssigen für die Landwirtschaft verträglichen Trägern und/oder oberflächenaktiven ebenfalls für die Landwirtschaft verträglichen Agenzien enthalten.

19. Verfahren zur Behandlung von Kulturen, die mit Pilzkrankheiten befallen sind oder deren Befall droht, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die Blätter eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 oder eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 18 aufbringt.
20. Behandlungsverfahren gemäß Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Dosis zwischen 0,002 und 5 kg/ha anwendet.
21. Vermehrungsprodukt von Kulturpflanzen, das einer Schutzbehandlung mit einer der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 oder einer Zusammensetzung nach Anspruch 18 unterworfen wurde.
22. Samenkorn gemäß Anspruch 21, das einer Schutzbehandlung mit einer Menge von 0,1 bis 500 g/ Doppelzentner unterzogen wurde.
23. Als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 17 verwendbare Verbindungen, die den Formeln



entsprechen, in denen die Substituenten n, R₁, R₂, A₁, A, R₃, R₄, R₁₂ die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1.

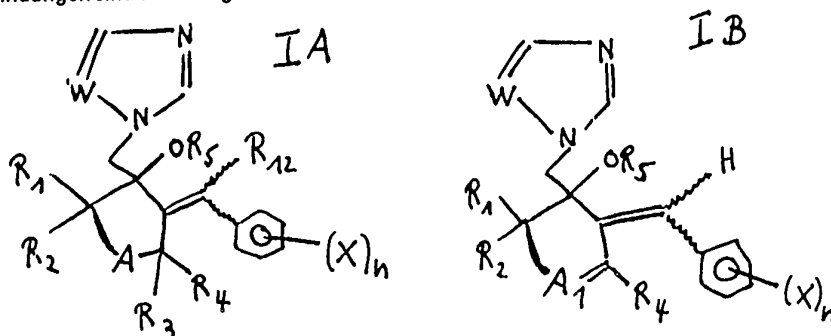
24. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA in der R₁, R₂, R₃, R₁₂, X, n, W und A die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1, R₄ von einem Wasserstoffatom verschieden ist, R₅ ein Wasserstoffatom ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung der Formel VII mit einem Sulfoniumylid zur Reaktion gebracht wird, um Oxirane der Formel IX zu erhalten, und dann dieses mit einem nicht substituierten Imidazol oder Triazol in Gegenwart einer Base zur Reaktion gebracht wird.
25. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA, in der R₁, R₂, R₃, R₁₂, X, n, W und A die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1, R₄ ein Halogenatom ist, R₅ ein Wasserstoffatom ist, durch allylische Halogenierung der Verbindungen der Formel (I), in denen R₄ und R₅ ein Wasserstoffatom sind.
26. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA, in der R₁, R₂, R₃, R₁₂, X, n, W und A die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1, R₄ von Halogen verschieden ist und R₅ von Wasserstoff verschieden ist, durch Veresterung oder Veretherung von Verbindungen der Formel IA die nach Anspruch 24 erhalten wurden.
27. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IA, in der R₁, R₂, R₃, R₁₂, X, n, W und A die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1, R₄ ein Halogenatom ist, R₅ von Wasserstoff verschieden ist, die in einem ersten Schritt durch Veresterung oder Veretherung gemäß Anspruch 26 einer Verbindung der Formel I erhalten werden, in der R₄ und R₅ ein Wasserstoffatom darstellen, auf die eine allylische Halogenisierung folgt.
28. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel IB, in der R₁, R₂, A, n, X die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1, R₅ ein Halogenatom ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der Formel VIII mit einem Sulfoniumylid reagieren läßt, um ein Oxiran der Formel X zu erhalten, worauf eine Reaktion mit einem Imidazol oder Triazol in Gegenwart einer Base folgt, worauf gegebenenfalls eine Veresterung oder Veretherung erfolgt, um eine Verbindung zu erhalten, in der R₅ ein Wasserstoffatom ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen für den pflanzenhygienischen Gebrauch mit Benzylidenazolylmethylcycloalkan- oder -alken-Resten. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und die gegebenenfalls als Zwischenprodukte in diesen Herstellungsverfahren verwendbaren Produkte. Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung dieser Verbindungen als Fungizide, fungizide Zusammensetzungen auf Basis dieser Verbindungen und Verfahren zur Bekämpfung fungizider Krankheiten an Kulturen unter Verwendung dieser Verbindungen. Die Erfindung betrifft außerdem ein Vermehrungsprodukt von Kulturpflanzen, das einer Schutzbehandlung mit einer erfindungsgemäßen Verbindung unterzogen wurde.

Es sind bereits zahlreiche Stoffe mit Triazol-Gruppen, insbesondere Fungizide, bekannt. Insbesondere aus den europäischen Patentanmeldungen EP 151 084, 246 982, 121 979, 89 100 kennt man fungizide Triazole mit einem Tetrahydrofuranring. Aus den europäischen Patentanmeldungen EP 272 895, 267 778, der deutschen Patentanmeldung DE 36 30 840 und der belgischen Patentanmeldung BE 867 245 sind fungizide Triazole mit einem Cyclopentanring bekannt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 324 646 und dem US-Patent 4 684 396 sind fungizide Triazole mit Cycloalkanresten bekannt. Aus dem US-Patent 4 160 838 sind fungizide Triazole mit einem Dioxolanring bekannt.

Angesichts dieses Standes der Technik, der der Anmelderin bekannt ist und als Stand der Technik im Sinne der Regel 27-1, Absatz C angesehen werden kann, besteht ein Ziel der vorliegenden Erfindung darin, andere fungizide Verbindungen mit einem breiten Spektrum zur Verfügung zu stellen, die insbesondere bei Halmkrankheiten wie der Schwarzbeinigkeit oder Blattkrankheiten wie Mehltau, Septoriose, Pyrikulariose, Fusariosen, Rhynchosporiose und durch pathogene Pilze wie z. B. Botrytis, Phoma, Ascochyta hervorgerufenen Krankheiten anwendbar sind, auf so unterschiedliche Kulturen wie z. B. Getreidearten, Weinreben, Reis, Mais oder Soja.

Diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie den nachstehend wiedergegebenen Formeln IA oder IB entsprechen:



in denen

A -CR₆R₇- oder -CR₆R₇CR₈R₉ oder -CR₆R₇CR₈R₉CR₁₀R₁₁- ist

A1 CR₇=, -CR₆R₇-CR₈= oder -CR₆R₇-CR₈R₉-CR₁₁= ist.

Das bedeutet, daß das Cycloalkan ein Cyclopentan, Cyclohexan oder Cycloheptan oder ein Cyclopenten, Cyclohexen oder Cyclohepten sein kann.

X ist ein Halogenatom, vorzugsweise Fluor, Brom oder Chlor oder ein Cyano- oder Nitrogruppe oder ein C₁-C₄-Alkylrest oder C₁-C₄-Alkoxyrest, der gegebenenfalls halogenisiert ist,

n ist eine positive ganze Zahl oder Null und kleiner als 6, die Reste X könnten identisch oder verschieden sein, wenn n größer ist als 1,

W eine trivalente Gruppe darstellt, bestehend entweder aus einer =CH-Gruppe oder einem Stickstoffatom =N-, R₁, R₂ identisch oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest darstellen, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄ Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl) einen C₁-C₄- Alkoxyrest, der gegebenenfalls substituiert sein kann, (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄- Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl) einen C₃-C₇-Cycloalkylrest, einen C₆-C₁₀-Arylrest (insbesondere Phenyl), einen C₇-C₁₁-Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄- Alkylresten, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkoxyresten), wobei R₁ und R₂ zusammen eine C₂-C₅-Kohlenwasserstoffkette bilden können, die zusammen mit dem Kohlenstoff an den R₁ und R₂ gebunden sind, einen Ring darstellt, wobei diese Kette gegebenenfalls substituiert sein kann wie bei den vorgenannten Resten C₆-C₁₀ angegeben ist oder R₁ und R₂ gemeinsam eine C₂-C₅-Kohlenwasserstoff-Dioxolankette mit dem Kohlenstoff an den R₁ und R₂ gebunden sind, bilden können, wobei diese Kette gegebenenfalls substituiert ist wie bei den oben genannten C₆-C₁₀-Arylresten angegeben wurden,

R₃ und R₆ bis R₁₁ identisch oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom darstellen oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), oder C₃-C₇ Cycloalkylreste, C₆-C₁₀-Arylreste (insbesondere Phenyl) einen C₇-C₁₁-Aralkylreste (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste jeweils gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄- Alkylresten, mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), oder zwei benachbarte Reste der Kette A zusammen mit den Atomen von A, an die sie gebunden sind, einen kondensierten Phenylrest oder Cycloalkanring bilden, R₅ ein Wasserstoffatom darstellt, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylrest (z. B. substituiert mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxyresten, mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkoxyresten, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynyl), einen C₃-C₇-Cycloalkylrest, C₆-C₁₀-Arylrest (insbesondere Phenyl), C₇-C₁₁-Aralkylrest insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylresten, mono- oder polyhalogenierten C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyresten und mono- oder polyhalogeniertem C₁-C₄-Alkoxy), oder R₅ einen Rest C(=O)-R₁₃ darstellt, wobei R₁₃ einen

C_1-C_4 -Alkylrest darstellt, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2-C_4 -Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2-C_4 -Alkynyl) einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, C_6-C_{10} -Arylrest (insbesondere Phenyl), C_7-C_{11} -Aralkylrest (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten, wie z. B. Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkylresten, mono- oder polyhalogeniertem C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxyresten und oder polyhalogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy), einen C_2-C_4 -Ethynylrest oder mono- oder polyhalogeniertes C_2-C_4 -Ethynyl

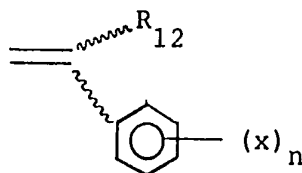
R_{12} eine der für R_5 angegebenen Bedeutungen hat, mit Ausnahme von $C(=O)-R_{13}$,

R_4 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, insbesondere ein Chlor- oder Bromatom darstellt, einen C_1-C_4 -Alkylrest, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkoxyresten, mono- oder polyhalogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2-C_4 -Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2-C_4 -Alkynyl) einen C_3-C_7 -Cycloalkylrest, C_6-C_{10} -Aryl (insbesondere Phenyl), C_7-C_{11} -Aralkyl (insbesondere Benzyl), wobei diese verschiedenen Reste gegebenenfalls substituiert sein können (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie z. B. Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkylresten, mono- oder polyhalogenierten C_1-C_4 -Alkylresten, C_1-C_4 -Alkoxyresten und mono- oder polyhalogeniertem C_1-C_4 -Alkoxy).

Gegenstand der Erfindung sind außerdem die Salzformen der erfindungsgemäßen Verbindungen. Zu den Salzformen gehören für die Landwirtschaft verträgliche Salze, von denen man z. B. nennen kann: die Chlorhydrate, Sulfate, Oxalate, Nitrate oder Arylsulfonate wie z. B. die Additionskomplexe dieser Verbindungen mit Metallsalzen und insbesondere Salzen des Eisens, Chrom, Kupfer, Mangan, Zink, Kobalt, Zinn, Magnesium und Aluminium.

So können z. B. die Komplexe mit Zink erhalten werden, indem man die Verbindung der Formel I mit Zinkchlorid reagieren läßt. Im vorliegenden Text können, sofern keine nähere Präzisierung angegeben ist, die genannten Reste jeweils verzweigt oder linear sein. Der Ausdruck „gegebenenfalls halogeniert“ bedeutet gegebenenfalls mono- oder polyhalogeniert.

In der Formel IA der 13 bedeutet das Symbol



daß die Stereochemie der Doppelbindung unterschiedslos entweder E oder Z oder ein Gemisch dieser beiden sein kann.

Angesichts der sterischen Hinderungen wird die überwiegende Form diejenige sein, bei der R_{12} sich in der Z-Stellung in bezug auf R_3 , R_4 befindet.

Die Verbindungen der Formeln I und die gegebenenfalls als Zwischenprodukte in den Herstellungsverfahren dieser Verbindungen einsetzbaren Stoffe, die an entsprechender Stelle in der Beschreibung bei den Herstellungsverfahren definiert werden, können in ein oder mehreren isomeren Formen entsprechend der Anzahl der asymmetrischen Zentren des Moleküls existieren. Die Erfindung betrifft ebenso gut alle optischen Isomeren sowie deren racemischen Gemische und die entsprechenden Diastereomeren dieser Verbindungen. Die Trennung der Diastereomeren und/oder der optischen Isomeren kann mit Hilfe an sich bekannter Methoden durchgeführt werden.

Im Hinblick auf die fungiziden Anwendungen wurde gefunden, daß diejenigen Verbindungen erfindungsgemäß vorzuziehen sind, bei denen in der Formel IA oder IB $n = 1, 2$ oder 3 ist und vorzugsweise X ein Halogen ist, ausgewählt aus Chlor, Brom oder Fluor.

Es wurde weiterhin gefunden, daß es vorzuziehen ist, Verbindungen der Formel IA oder IB einzusetzen, in denen $n = 1$ oder 2 ist und X ein Halogenatom ist, das in para-Stellung steht, wenn $n = 1$ ist und in meta-para- oder ortho-para-Stellung, wenn $n = 2$ ist, wobei vorzugsweise $n = 1$ ist und X in para-Stellung steht. Die Stellung E wird praktisch als einzige Form erhalten, wenn R_{12} H ist.

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn X ein Chloratom ist.

Angesichts der oben genannten Beschränkungen für sich genommen oder in Kombination wurde gefunden, daß es vorzuziehen ist im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften Verbindungen der Formel I zu verwenden, in denen $W-N=$ ist.

Gegebenenfalls unter Berücksichtigung der vorgenannten Beschränkungen für sich genommen oder in Kombination wurde weiterhin gefunden, daß es im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften der Verbindungen vorzuziehen ist, Verbindungen der Formeln IA und IB einzusetzen, in denen R_3 , R_6 , R_8 und R_{10} jeweils ein Wasserstoffatom darstellen und vorzugsweise R_4 , R_7 , R_9 und R_{11} ein Wasserstoffatom oder einen C_1-C_4 -Alkylrest darstellen.

Mit oder ohne die vorgenannten Beschränkungen für sich genommen oder in Kombination wurde weiter gefunden, daß im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften vorzuziehen ist, Verbindungen der Formel IA oder IB zu verwenden, in denen R_1 und R_2 ausgewählt werden aus den Resten Methyl und Ethyl oder ein Wasserstoffatom sind.

Mit oder ohne die vorgenannten Beschränkungen für sich genommen oder in Kombination wurde weiter gefunden, daß im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften vorzugsweise Verbindungen verwendet werden, bei denen R_5 ein Wasserstoffatom oder ein C_1-C_4 -Alkylrest ist, weiter vorzugsweise R_5 ein Wasserstoffatom ist.

Mit oder ohne Berücksichtigung der vorgenannten Beschränkungen für sich oder in Kombination wurde weiterhin gefunden, daß im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften vorzugsweise Verbindungen eingesetzt werden, bei denen R_{12} ein Wasserstoffatom ist.

Mit oder ohne Berücksichtigung der vorgenannten Beschränkungen für sich oder in Kombination wurde gefunden, daß weiter vorzugsweise im Hinblick auf die fungiziden Eigenschaften Verbindungen der Formeln IA eingesetzt werden, wobei in diesen vorzugsweise ACR_6R_7 oder $CR_6R_7CR_8R_9$ ist.

Vorzugsweise im Hinblick auf die Aktivität bei Anwendung auf Blätter (insbesondere gegen Botrytis) sowie im Hinblick auf fehlende Phytotoxizität, was die Anwendung bei der Behandlung von Saatgut ermöglicht, verwendet man Triazole der Formel IA, bei denen A CR₆R₇ ist, R₁, R₂ ausgewählt werden aus Methyl oder Ethylresten, R₃, R₅ bis R₇ und R₁₂ ein Wasserstoffatom sind, R₄ Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder ein Wasserstoffatom ist, oder A CR₆R₇CR₈R₉ ist, wobei R₁ und R₂ ausgewählt werden aus den Resten Methyl, Ethyl oder Wasserstoffatome sind, R₃, R₅ bis R₉ und R₁₂ ein Wasserstoffatom sind und R₄ Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl oder ein Wasserstoffatom ist.

Es werden die nachfolgenden Verbindungen bevorzugt:

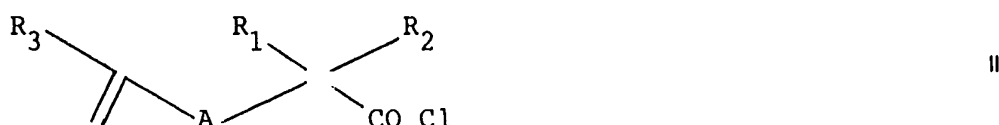
- 2-(4-Chlorbenzyliden)-5-methyl 5-ethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol
- 2-(4-Chlorbenzyliden)-5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol
- 2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol
- 2-(4-Chlorbenzyliden)-6,6-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol
- 2-(4-Chlorbenzyliden)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol

Die Erfindung umfaßt außerdem die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

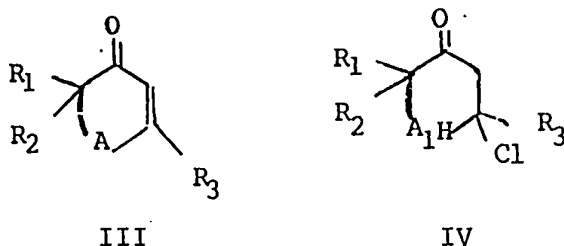
In der nachfolgenden Beschreibung haben die Substituenten die gleiche Bedeutung wie oben angegeben, sofern nicht etwas Gegenteiliges gesagt wird.

A - Verbindungen der Formel IA

Das Verfahren besteht darin, das Chlorid einer omega-Alkensäure der Formel



reagieren zu lassen, in der R₁ und R₂ einen C₁-C₄-Alkylrest darstellen können, der mit ein oder mehreren C₂-C₄-Alkenylresten, C₂-C₄-Alkynylresten, mono- oder polyhalogenierten C₂-C₄-Alkenylresten, mono- oder polyhalogenierten C₂-C₄-Alkynylresten oder einem C₁-C₄-Alkoxyrest substituiert ist, in Gegenwart von Aluminiumchlorid in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Dichlormethan oder Schwefelkohlenstoff oder Nitromethan wie es in der Literatur von K. R. KOPECKY et al in Can. J. Chem. 59, 3273 (1981) und von W. C. AGOSTA et al in J. Am. Soc 93, 5513 (1971) beschrieben wird, so daß ein Gemisch von Cycloalkanon und Cycloalkanon der Formel:



erhalten wird.

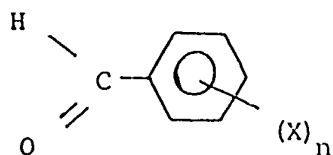
In der Verbindung der Formel IV entspricht A 1 H den Resten -CR₇H, oder -CR₈R₇-CR₉H oder CR₆R₇-CR₈R₉-CR₁₁H und diese wird nur erhalten, wenn AA 1 H ist.

Für den Fall, daß man eine Verbindung V erhalten möchte, in der R₄ ein Wasserstoffatom ist, wird die Verbindung der Formel III anschließend einer katalytischen Hydrogenierung unterworfen, um die Verbindung



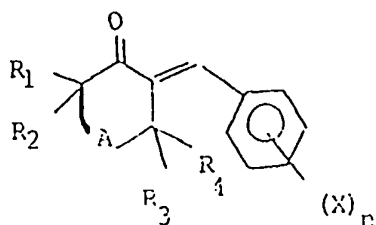
zu erhalten.

Für den Fall, daß man eine Verbindung der obigen Formel V herstellen möchte, in der R₄ kein Halogenatom oder Wasserstoffatom ist, läßt man eine Magnesiumverbindung der Formel R₄M (M = MgHal) reagieren, die in an sich bekannter Weise erhältlich ist, z. B. indem man die Verbindung der Formel R₈J mit Magnesium in Gegenwart von Ether reagieren läßt mit einem Cycloalkanon der Formel III in Gegenwart einer katalytischen Menge an Kupferjodid bei niedriger Temperatur in einem polaren Lösungsmittel. Man gibt dann zu dem Gemisch Wasser hinzu, um die Verbindung der Formel V zu isolieren. Das so erhaltene Cycloalkanon der Formel V in der ja R₁ und R₂ die gleiche Bedeutung haben wie in der allgemeinen Formel mit der Ausnahme, daß sie keinen C₁-C₄-Alkylrest darstellen können, der mit ein oder mehreren C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkenyl, mono- oder polyhalogeniertem C₂-C₄-Alkynylrest oder einem C₁-C₄-Alkoxyrest substituiert ist, wobei R₄ die gleiche Bedeutung hat wie in der allgemeinen Formel mit Ausnahme, daß er kein Halogenatom darstellen kann, wobei R₃, R₆ und R₇ die gleiche Bedeutung haben wie in der allgemeinen Formel, wird der wohlbekannten Aldolisierungs-Crotonisierungsreaktion unterworfen, durch Kondensation mit einem Benzaldehyd der Formel



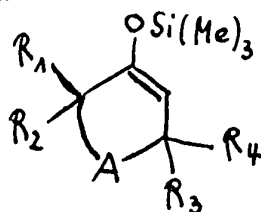
VI

so daß Verbindungen der Formel VII erhalten werden in der R_{12} ein Wasserstoffatom ist:



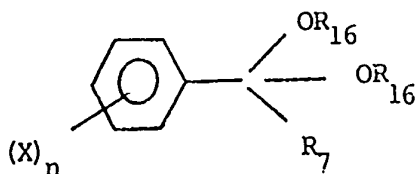
VII

Um eine Verbindung der Formel VII zu erhalten, in der R_{12} von Wasserstoff verschieden ist, läßt man einen Silylether der Formel XI:



XI

mit einem Ketal der Formel XII



XII

reagieren, in der R_{16} einen C_1 - C_4 -Alkylrest darstellt, wobei man zunächst das Ketal der Formel XII mit einem Titan-tetrachlorid in einem halogenierten Lösungsmittel wie z. B. Dichlormethan bei etwa 0°C mischt und dann den Silylether der Formel XI bei etwa 0°C zugibt und anschließend mit HCl hydrolysiert wie dies bei T. NUKAIYANA et al J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 7503 beschrieben ist.

Um eine Verbindung der Formel VII zu erhalten, in der R_1 eine Alkyl- oder Aralkylgruppe ist, die gegebenenfalls substituiert ist entsprechend der in der allgemeinen Formel angegebenen Definition, wobei R_2 nicht Wasserstoff ist und kein mit ein oder mehreren C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2 - C_4 -Alkynyl substituierter C_1 - C_4 -Alkylrest ist, besteht ein anderes Verfahren darin, eines der Ketone der Formeln III, V, VII, das wie oben beschrieben hergestellt wurde, in dem R_1 ein Wasserstoffatom ist und R_2 nicht Wasserstoff ist und nicht ein gegebenenfalls mit ein oder mehreren C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkynyl, mono- oder polyhalogeniertem C_2 - C_4 -Alkynyl substituierter C_1 - C_4 -Alkylrest ist, mit einem Alkylierungsmittel R_1 -Y reagieren zu lassen: in dem R_1 eine Alkyl- oder Aralkylgruppe darstellt, die gegebenenfalls wie oben in der allgemeinen Formel definiert wurde substituiert ist, und in der Y eine austretende Gruppe ist wie z. B. Halogen, Sulfonat oder Sulfat, z. B. in Gegenwart einer organischen oder Mineralbase, vorzugsweise einem Hydroxid, Alkoholat oder Alkali- oder Erdalkalihydrid in einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie z. B. einem gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoff, der gegebenenfalls halogeniert ist, einem Alkohol, einem Amid, einem Nitril, oder einem Lösungsmittel in dem ein an Sauerstoff gebundener Schwefel vorliegt, wie z. B. DMSO oder Sulfolan. Man erhält auf diese Weise Ketone der Formeln III, V oder VII. Für den Fall, daß man Ketone der Formel III oder V erhalten hat, was im Fall einer der oben genannten Wege möglich ist, führt man anschließend das oben angegebene Umwandlungsverfahren durch, um Ketone der Formel VII zu erhalten.

Um eine Verbindung der Formel VII zu erhalten in der R_1 und R_2 identisch sind und jeweils eine Alkyl- oder Aralkylgruppe gemäß der Definition der allgemeinen Formel darstellen, besteht ein anderes Verfahren darin, ein Keton der Formel III, V oder VII das wie oben angegeben hergestellt wurde, in dem R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom darstellen, mit einem Alkylierungsreagenz R_1 -Y reagieren zu lassen, in dem R_1 eine Alkyl- oder Aralkylgruppe gemäß der Definition der allgemeinen Formel darstellt und Y eine Abgangsgruppe darstellt wie Halogen, Sulfonat oder Sulfat, und zwar in Gegenwart einer organischen oder Mineralbase, vorzugsweise einem Hydroxid, Alkoholat oder Alkali- oder Erdalkalihydrid, in einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, wie z. B. in einem gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoff, der

gegebenenfalls halogeniert ist, in einem Alkohol, einem Amid, einem Nitril oder einem Lösungsmittel mit an Schwefel gebundenem Sauerstoff wie z. B. DMSO oder Sulfolan. Manchmal ist es möglich, ein Zwischenprodukt zu isolieren, bei dem nur einer der Reste R_1 , R_2 eine Alkyl- oder Aralkylgruppe gemäß der obigen Definition darstellt. Diese Verbindungen VII sind ebenfalls geeignet, um die Verbindungen I gemäß den hier beschriebenen Verfahren zu erhalten. In dem Fall, in dem man ein Keton der Formeln III oder V erhalten hat, was auf einem der oben genannten Wege möglich ist, führt man anschließend das oben angegebene Umwandlungsverfahren durch, um Ketone der Formel VII zu erhalten.

Für den Fall, daß R_1 und R_2 eine C_2-C_6 -Kohlenwasserstoffkette bilden, läßt man in gleicher Weise wie vorher eine Verbindung der Formel $Y-R_3-Y$, in der R_3 einen C_2-C_6 -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der gegebenenfalls substituiert ist (z. B. mit ein oder mehreren Atomen oder Resten wie Halogenatomen, C_1-C_4 -Alkylresten, mono- oder polyhalogenierten C_1-C_4 -Alkylresten, C_1-C_4 -Alkoxyresten und mono- oder polyhalogenierten C_1-C_4 -Alkoxyresten) mit einem Keton der Formel III, V, VII reagieren, worin R_1 und R_2 Wasserstoffatome darstellen, unter Einhaltung des oben angegebenen Verfahrens.

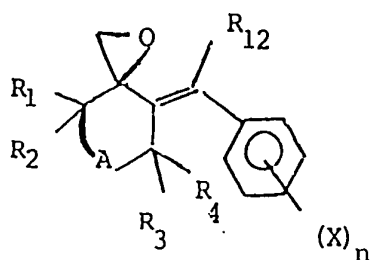
In dem Fall, in dem R_1 und/oder R_2 eine Allylgruppe darstellen, besteht ein weiteres Verfahren darin, ein Keton der Formel V, in der R_1 und R_2 Wasserstoffatome darstellen, mit 2 Molen Allylalkohol und 1 Mol 2,2-Dimethoxypropan reagieren zu lassen, in Gegenwart einer katalytischen Menge Paratoluolsulfonsäure und in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Toluol, um so das entsprechende monoallylierte Keton zu erhalten, wie dies bei W. L. Howard und N. B. Lorette in Org. Synth. 42, 34 (1964) beschrieben ist.

Dieses Keton wird dann mit der Verbindung der Formel VI wie oben angegeben zur Reaktion gebracht und es wird ein weiterer Allylrest mittels der oben angegebenen Methode durch Alkylierung eingebracht.

Für den Fall, daß R_1 und/oder R_2 C_1-C_4 -Alkoxyreste sind, ist es von Vorteil, von einem Cycloalkanon der Formel V auszugehen, in der der/die Alkoxyreste bereits vorher eingeführt wurden, mittels aus dem Stand der Technik bekannter Methoden (z. B. durch Reaktion der α -bromierten Ketone mit Alkalialkoholaten).

Ein anderes allgemeines Verfahren zur Herstellung der Ketone VII, bei denen wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 Wasserstoff ist, besteht darin, ein Enamin ausgehend von einem Cycloalkanon V herzustellen, in dem wenigstens einer der Reste R_1 und R_2 Wasserstoff ist, nach der Methode von B. C. McKUSICK, F. E. NURFORD Org. Synth. Coll. Band V, 808 und dann das Letztere mit einem Benzaldehyd VI nach L. BIRKOFFER, S. M. KIM, H. D. ENGELS Chem. Ber. (1962), 95, 1495 zu kondensieren. Gemäß diesem Artikel führt dann die saure Hydrolyse zu den Ketonen VII, in denen wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 Wasserstoff ist.

Die genannte Verbindung der Formel (VII) wird mit einem Schwefelylid zur Reaktion gebracht, wie dies von E. J. COREY M. CHAYKOVSKY in J. Am. Chem. Soc. 87, 1313 (1965) beschrieben ist, um die Oxirane der Formel:



IX

zu erhalten. Man läßt dann das Oxiran der Formel (IX) mit einem Imidazol oder einem Triazol, das nicht substituiert ist in Gegenwart einer organischen oder Mineralbase, z. B. Pyridin, Triethylamin, Soda, Pottasche, einem Carbonat oder einem Bicarbonat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder einem Hydrid eines Alkalimetalls reagieren und zwar in einem geeigneten Lösungsmittel wie z. B. einem Alkohol, Keton, Amid, Nitril oder einem gegebenenfalls halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur zwischen 80°C und der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels und in einem molaren Verhältnis IX:Imidazol oder Triazol, das vorzugsweise zwischen 1,1 und 0,2 liegt, was schließlich zu Verbindungen der Formel I führt, in der R_5 ein Wasserstoffatom ist und R_4 von Halogen verschieden ist, wobei die übrigen Substituenten die gleiche Bedeutung haben wie dies bei der allgemeinen Formel angegeben wurde.

Die Verbindungen der Formel I, in denen R_4 ein Halogenatom darstellt und R_5 ein Wasserstoffatom ist, werden durch allylische Halogenierung der Verbindungen der Formel I erhalten, in denen R_4 und R_5 Wasserstoffatome sind, mit Hilfe von NBS (N-Bromsuccinimid), NCS (N-Chlorsuccinimid), $t\text{-BuOCl}$ in CCl_4 in Gegenwart von Peroxiden oder UV-Licht nach der Methode von L. HORNER, E. H. WINKELMANN, in Angew. Chem. 71, 349, (1959).

Die Verbindung der Formel I, in der R_5 von Wasserstoff verschieden ist und R_4 von Halogen verschieden ist, wird durch Veretherung oder Veresterung der Verbindungen der Formel I erhalten, in denen R_5 ein Wasserstoffatom ist und R_4 von Halogen verschieden ist, mit Hilfe herkömmlicher aus dem Stand der Technik bekannter Methoden: Die Ether können erhalten werden durch Behandlung eines Alkalisalzes eines Alkohols der Formel I (z. B. eines Lithiumsalzes oder Natriumsalzes) mit einem geeigneten Halogenid der Formel $R_5\text{Hal}$. Die Ester können mit Hilfe herkömmlicher Methoden erhalten werden durch Behandlung eines Alkalimetallsalzes der Formel (I) mit dem geeigneten Säurechlorid der Formel $R_5\text{C}=\text{OCl}$ oder dem entsprechenden Anhydrid der Formel $(R_5)_2\text{O}_2\text{C}=\text{O}$.

Die Verbindungen der Formel (II), in denen R_4 ein Halogenatom ist und R_5 von Wasserstoff verschieden ist, werden in einem ersten Veresterungs- oder Veretherungsschritt wie oben beschrieben aus einer Verbindung der Formel (I) erhalten, in der R_5 und R_4 Wasserstoffatome sind und anschließende Halogenierung der erhaltenen Verbindung der Formel (II), wie oben beschrieben, z. B. mit NBS.

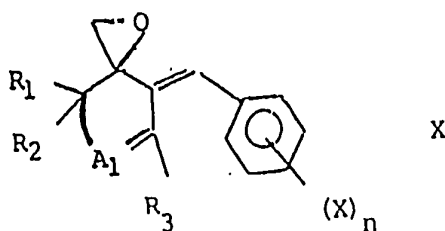
Die Verbindungen der Formel XI und XII werden auf an sich aus dem Stand der Technik bekannte Weise erhalten. Beispielsweise kann man das entsprechende Benzophenon im sauren Milieu mit einem Alkohol $R_{10}\text{OH}$ acetalisieren, wenn es sich um die Verbindung der Formel XII handelt. Zu dem entsprechenden Cyclopentanon kann man Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Dimethylformamid und Triethylamin geben, wenn es sich um die Verbindung der Formel XII handelt.

B Verbindungen der Formel IB, in denen A1 CR₂ darstellt

Das cyclische Keton der Formel (IV) wird der wohlbekannten Aldolisierungs/Crotonisierungsreaktion unterworfen durch Kondensation mit einem Benzaldehyd der Formel VI um die Verbindung der Formel VIII zu erhalten:



Genannte Verbindung der Formel (VIII) wird mit einem Sulfoniumylid zur Reaktion gebracht, wie bei E. J. COREY Michael CHAYKOWSKY J. Am. Chem. Soc 87, 1313, (1965) beschrieben ist, um ein Oxiran der Formel:



zu erhalten.

Man läßt das Oxiran der Formel (X) mit einem Imidazol oder Triazol, das nicht substituiert ist, in Gegenwart einer organischen oder Mineralbase wie z. B. Pyridin, Triethylamin, Soda, Pottasche, einem Carbonat oder Bicarbonat eines Alkalimetalls in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. einem Alkohol, einem Keton, einem Amid, einem Nitril oder einem aromatischen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoff reagieren, bei einer Temperatur zwischen 80°C und der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels und in einem molaren Verhältnis IX zu Imidazol oder Triazol von vorzugsweise zwischen 1,1 und 0,2, wodurch Verbindungen der Formel IB erhalten werden:



in der R₅ = H ist.

Die gleichen Methoden, um die α-Stellung zur Hydroxygruppe (R₁, R₂) zu alkylieren oder allylieren, wie sie oben beschrieben wurden sind auch anwendbar, um eine Verbindung herzustellen, in der R₅ von H verschieden ist.

Natürlich können ebenso gut auch andere Herstellungsverfahren zur Anwendung gelangen.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verbindungen, die gegebenenfalls als Zwischenprodukte in den oben beschriebenen Herstellungsverfahren einsetzbar sind und den Formeln III, IV, V, VII, VIII, IX und X, die oben beschrieben sind, entsprechen, in denen die Substituenten A1, X, n, R₁ bis R₆ und R₁₂ die gleiche Bedeutung haben wie in Anspruch 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Anwendung von Verbindungen der Formel I als Fungizide.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zur Bekämpfung von Pilzen entweder präventiv oder heilend eingesetzt werden, insbesondere gegen Pilze vom Typ der Basidiomyceten, Ascomyceten, Adelomyceten oder fungi-imperfecti, insbesondere Rost, Mehltau, Schwarzbeinigkeit, Fusariosen, fusarium roseum, fusarium nivale, Helminthosporiosen, Rhynchosporiosen, Septoriosen, Rhizoctonen an Gemüsepflanzen und Pflanzen im allgemeinen und insbesondere bei Getreide wie z. B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und deren Hybriden sowie auch an Reis und Mais. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere wirksam gegen Pilze, insbesondere vom Typ der Basidiomyceten, Ascomyceten, Adelomyceten oder fungi-imperfecti wie Botrytis cinerea, Erysiphe graminis, Puccinia recondita, Piricularia oryzae, Cercospora beticola, Puccinia striiformis, Erysiphe cichoracearum, Fusarium oxysporum (melonis), Pyrenophora avenae, Septoria tritici, Venturia inaequalis, Whetzelinia sclerotiorum, Monilia laxa, Mycosphaerella fijiensis, Marssonina panettoniana, Alternaria solani, Aspergillus niger, Cercospora arachidicola, Cladosporium herbarum, Helminthosporium oryzae, Penicillium expansum, Pestalozzia sp., Phialophora cinerescens, Phoma betae, Phoma foveata, Phoma lingam, Ustilago maydis, Verticillium dahliae, Ascochyta pisi, Guignardia bidwellii, Corticium rolfsii, Phomopsis viticola, Sclerotinia sclerotiorum, Sclerotinia minor, Coryneum cardinale, Rhizoctonia solani.

Sie sind außerdem und zusätzlich wirksam gegen die nachfolgenden Pilze: *Acrostalagmus koningi*, *Alternarien*, *Colletotrichum*, *Corticium rolfsii*, *Diplodia natalensis*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Hormodendron cladosporioides*, *Lentinus degener* oder *tigrinus*, *Lenzites querclina*, *Monniliella echinata*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces varioti*, *Pellicularia sasakii*, *Phellinus megaloporus*, *Polystictus sanguineus*, *Poria vaporaria*, *Sclerotium rolfsii*, *Stachybotrys atra*, *Stereum*, *Stilbum* sp. *Trametes trabea*, *Trichoderma pseudokoningi*, *Trichothecium roseum*.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere interessant wegen ihres breiten Wirkungsspektrums gegen Getreidekrankheiten (Mehltau, Rost, Schwarzbeinigkeit, Helminthosporiosen, Septoriosen und Fusariosen). Sie sind außerdem interessant aufgrund ihrer Wirksamkeit gegen Graufäule (*Botrytis*) und *Cercosporiosen* und sie können aus diesem Grunde auf so verschiedene Kulturpflanzen wie Weinreben, im Gemüseanbau, bei Baumkulturen und auch tropischen Kulturpflanzen wie z. B. Erdnüssen, Bananen, Kaffeepflanzen, Pekannüssen und anderen angewandt werden.

Angesichts der fehlenden Phytotoxizität dieser Verbindungen können diese für den Schutz der Vermehrungsprodukte von Pflanzen zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft somit außerdem ein Vermehrungsprodukt von Kulturpflanzen, das einer Schutzbehandlung mit einer erfindungsgemäßen Verbindung unterworfen wurde.

Mit „Vermehrungsprodukt“ bezeichnet man alle generativen Teile der Pflanze, die für deren Vermehrung verwandt werden können. Zum Beispiel kann man die Samenkörner (Samen im engeren Sinne), Wurzeln, Früchte, Knollen, Zwiebeln, Wurzelstöcke, Teile des Stengels, die Pflanzen (Triebe, Schößlinge) und andere Teile der Pflanzen nennen. Außerdem sind die ausgekeimten Pflanzen und die jungen Pflanzen zu erwähnen, die nach dem Keimen oder nach dem Austritt aus dem Boden umgepflanzt werden müssen. Diese jungen Pflanzen können vor dem Umpflanzen durch eine völlige oder teilweise Behandlung durch Begießen geschützt werden.

Im allgemeinen werden diese Verbindungen in einer Menge von 0,1 g bis 500 g pro Doppelzentner Samenkörner eingesetzt. Auf diese Weise können diese Verbindungen bei der Behandlung von Samenkörnern verwendet werden (z. B. von Getreide, Baumwolle, Rüben, Raps, Futterpflanzen oder Gemüsearten), z. B. durch Umhüllen oder mit einem Film überziehen. In der US-PS 3989501, Spalte 7, Zeilen 17–23 kann man eine solche Anwendungsform finden. Ebenso in der FR-A-2588442. Es lassen sich in gleicher Weise konzentrierte Suspensionen verwenden.

Im allgemeinen sind diese Formulierungen bereits bekannt, man findet sie z. B. im „catalogue of pesticide formulation types and international coding system“, herausgegeben von GIFAP technical monograph Nr. 2, Seiten 12–14, revidiert im Januar 1984. Außer den bereits oben beschriebenen Anwendungen zeigen die erfindungsgemäßen Produkte auch eine ausgezeichnete biozide Wirkung im Hinblick auf zahlreiche andere Varietäten von Mikroorganismen, von denen man ohne die Aufzählung zu beschränken beispielhaft Pilze nennen kann, wie solche der Arten:

- *Pullularia*, z. B. die Spezies *P. pullulans*,
- *Chaetomium*, z. B. die Spezies *C. globosum*,
- *Aspergillus*, z. B. die Spezies *Aspergillus niger*,
- *Coniophora*, z. B. die Spezies *Coniophora puteana*.

Aufgrund ihrer bioziden Wirksamkeit erlauben es die erfindungsgemäßen Produkte wirksam Mikroorganismen zu bekämpfen, deren rasche Vermehrung zu zahlreichen Problemen im landwirtschaftlichen und industriellen Bereich führt. Aufgrund dessen eignen sich diese insbesondere sehr gut für den Schutz von Pflanzen oder industriellen Produkten, wie z. B. Holz, Leder, Farben, Papier, Tauwerk, Kunststoffen sowie industriellen Wasserkreisläufen.

Sie sind insbesondere gut für den Schutz von Ligno-Cellulose-Produkten und insbesondere Holz geeignet, sowohl für Möbelholz, Bauholz als auch Holz, das der Witterung ausgesetzt ist, wie z. B. Zaunpfähle, Pflöcke für Weinreben oder Eisenbahnschwellen.

Die entweder für sich genommen oder in Form von Zusammensetzungen der oben definierten Art bei der Behandlung von Holz einsetzbaren erfindungsgemäßen Verbindungen werden im allgemeinen zusammen mit organischen Lösungsmitteln angewandt und können gegebenenfalls mit ein oder mehreren bekannten bioziden Stoffen, wie z. B. Pentachlorphenol, Metallsalzen, insbesondere Kupfer, Mangan, Kobalt, Chrom, Zink-Derivaten von Mineralsäuren oder Carbonsäuren (Heptansäure, Octansäure, Naphthensäure), organischen Komplexen des Zinns, Mercaptobenzothiazol und Insektiziden wie z. B. den Pyrethroiden und Organochlorverbindungen kombiniert werden.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Behandlung von mit Pilzkrankheiten befallenen Kulturpflanzen oder solchen Kulturpflanzen, bei denen mit einem solchen Befall zu rechnen ist, da dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf die Blätter eine wirksame Dosis einer erfindungsgemäßen Verbindung aufbringt.

Die Verbindungen werden bevorzugt in Dosen von 0,002 bis 5 kg/ha und insbesondere von 0,005 bis 1 kg/ha eingesetzt.

In der Praxis werden die erfindungsgemäßen Verbindungen selten für sich genommen eingesetzt. Meistens sind sie Teil von Zusammensetzungen. Diese Zusammensetzungen, die für den Schutz von Pflanzen gegen Pilzkrankheiten geeignet sind oder Zusammensetzungen, die das Pflanzenwachstum regulieren, enthalten als Wirkstoff eine erfindungsgemäße Verbindung so wie sie oben beschrieben wurde in Verbindung mit festen oder flüssigen Trägern, die für die Landwirtschaft verträglich sind und/oder ebenfalls für die Landwirtschaft geeigneten oberflächenaktiven Agenzien. Insbesondere sind inerte herkömmliche Träger und herkömmliche oberflächenaktive Agenzien geeignet.

Diese Zusammensetzungen enthalten gewöhnlich zwischen 0,5 und 95% der erfindungsgemäßen Verbindung.

Mit dem Begriff „Träger“ bezeichnet man in dieser Anmeldung einen organischen oder mineralischen, natürlichen oder synthetischen Stoff, mit dem der Wirkstoff kombiniert wird, um dessen Anwendung auf die Pflanze, auf Samenkörner oder auf den Erdboden zu erleichtern. Dieser Träger ist daher im allgemeinen inert und muß für die Landwirtschaft verträglich sein, insbesondere für die behandelte Pflanze. Der Träger kann fest sein (Tone, natürliche Silikate oder synthetische Silikate, Kieselsäure, Harze, Wachse, Festdünger usw.) oder flüssig (Wasser, Alkohole, Ketone, Erdölfraktionen, aromatische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Flüssiggas usw.).

Das oberflächenaktive Agens kann ein Emulgiermittel, Dispergiermittel oder Netzmittel vom ionischen oder nicht-ionischen Typ sein. Man kann beispielsweise die Polyacrylsäuresalze nennen, Salze von Lignosulfonsäuren, Salze von Phenolsulfonsäuren oder Naphthalinsulfonsäuren, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole (insbesondere Alkylphenole oder Arylphenol), Salze der Ester der Sulfobernsteinsäuren, Derivate des Taurins (insbesondere Alkyltaurate), Phosphorsäureester von Alkoholen oder polyoxyethylierten Phenolen. Die Gegenwart wenigstens eines oberflächenaktiven Agens ist im allgemeinen unerlässlich, wenn der Wirkstoff und/oder der inerte Träger nicht in Wasser löslich sind und das Anwendungsmittel Wasser ist.

Diese Zusammensetzungen können auch jede Art andere Inhaltsstoffe enthalten, wie z. B. Schutzkolloide, Haftmittel, Verdickungsmittel, thixotrope Agenzien, Durchdringungsmittel, Stabilisatoren, Maskierungsmittel usw., sowie auch andere bekannte Wirkstoffe mit pestiziden Eigenschaften (insbesondere Insektizide oder Fungizide) oder mit Eigenschaften, die das Pflanzenwachstum begünstigen (insbesondere Düngemittel) oder mit Eigenschaften, die das Pflanzenwachstum regulieren. Allgemeiner ausgedrückt, die erfindungsgemäßen Verbindungen können mit festen oder flüssigen Additiven jeder Art, die herkömmlichen Formulierungstechniken entsprechen, kombiniert werden.

Bei ihrer Anwendung liegen somit die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) im allgemeinen in Form von Zusammensetzungen vor. Diese Zusammensetzungen selbst können erfindungsgemäß in sehr unterschiedlichen Formen, fest oder flüssig vorliegen.

Als Formen fester Zusammensetzungen kann man Pulver für die Bestäubung oder Dispersionen nennen (mit einem Gehalt an der Verbindung der Formel (I) der bis zu 100%) betragen kann und auch Granulate, insbesondere solche, die durch Extrusion, Kompaktierung, Imprägnierung eines granulierten Trägers oder Granulierung ausgehend von einem Pulver erhalten werden (der Gehalt an der Verbindung der Formel (I) in diesen Granulaten kann zwischen 1 und 80% in den letzten genannten Fällen liegen).

Als Beispiel für eine Granulatzusammensetzung kann man die nachfolgend genannten Bestandteile verwenden:

Beispiel F 9

Wirkstoff	50 g
Epichlorhydrin	2,5 g
Cetyl- und Polyglykolether	2,5 g
Polyethylenglykol	35 g
Kaolin (Korngröße 0,3 bis 0,8 mm)	910 g

In diesem besonderen Fall mischt man den Wirkstoff mit Epichlorhydrin und löst in 60 g Aceton. Man gibt dann das Polyethylenglykol und den Cetyl- und Polyglykolether hinzu. Man begießt das Kaolin mit der erhaltenen Lösung und verdampft dann das Aceton im Vakuum. Man verwendet in vorteilhafter Weise ein solches Mikrogranulat zur Bekämpfung von Bodenpilzen.

Die Verbindungen der Formel (I) können außerdem in Form von Pulvern für die Bestäubung verwendet werden. Man kann auch eine Zusammensetzung verwenden, die 50 g Wirkstoff und 950 g Talk enthält. Ebenso gut kann man eine Zusammensetzung verwenden, die 20 g Wirkstoff, 10 g feinzerteiltes Siliziumdioxid und 970 g Talk enthält. Man mischt und mahlt diese Bestandteile und appliziert dann die Mischung durch Zerstäubung.

Als Formen flüssiger Zusammensetzungen oder solcher Zusammensetzungen, die bei der Anwendung flüssig sind, kann man Lösungen nennen, insbesondere wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, konzentrierte Suspensionen, Aerosole, benetzbare Pulver (oder zerstäubbare Pulver) oder Platten.

Die emulgierbaren oder löslichen Konzentrate enthalten meistens 10 bis 80% Wirkstoff, die anwendungsfertigen Emulsionen oder Lösungen enthalten hingegen 0,01 bis 20% Wirkstoff.

Außer dem Lösungsmittel können die emulgierbaren Konzentrate z. B., falls dies erforderlich ist, 2 bis 20% geeignete Additive wie Stabilisatoren, oberflächenaktive Agenzien, Durchdringungsmittel, Korrosionshemmer, Farbstoffe oder Haftmittel wie oben beschrieben enthalten.

Beispielhaft wird nachfolgend die Zusammensetzung einer Konzentrate wiedergegeben:

Beispiel F (Formulierung) 1

Wirkstoff	400 g/l
Alkalidodecylbenzolsulfonat	24 g/l
oxiethyliertes Nonylphenol mit 10 Molekülen Ethylenoxid	16 g/l
Cyclohexanon	200 g/l
aromatisches Lösungsmittel bis auf	1 Liter

Als eine andere Formulierung eines emulgierbaren Konzentrats kann man verwenden:

Beispiel F 2

Wirkstoff	250 g
epoxydiertes Pflanzenöl	25 g
Gemisch von Alkylarylsulfonat und Polyglykolether und Fettalkoholen	100 g
Dimethylformamid	50 g
Xylol	575 g

Ausgehend von diesen Konzentraten kann man durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeglicher gewünschter Konzentration erhalten, die insbesondere gut für die Anwendung auf Blätter geeignet sind.

Die konzentrierten Suspensionen, die auch durch Zerstäubung appliziert werden können, werden so hergestellt, daß ein flüssiges stabiles Produkt erhalten wird, das sich nicht setzt und sie enthalten im allgemeinen 10 bis 75% Wirkstoff, 0,5 bis 15% oberflächenaktive Agentien, 0,1 bis 10% thixotrope Agentien, 0 bis 10% geeignete Additive wie z. B. Antischaummittel, Korrosionshemmer, Stabilisatoren, Durchdringungsmittel und Haftmittel und als Träger enthalten sie Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff wenig oder nicht löslich ist. Gewisse organische Feststoffe oder Mineralsalze können in dem Träger gelöst sein, um die Sedimentierung zu verhindern oder als Frostschutzmittel für das Wasser. Die benetzbaren Pulver (oder zerstäubbaren Pulver) werden gewöhnlich so hergestellt, daß sie 20 bis 95% Wirkstoff enthalten, und sie enthalten im allgemeinen außer dem festen Träger 0 bis 5% Netzmittel, 3 bis 10% Dispergiermittel und sofern erforderlich, 0 bis 10% ein oder mehrerer Stabilisatoren und/oder anderer Additive wie Durchdringungsmittel, Haftstoffe, Antiklumpmittel, Farbstoffe etc. Beispielhaft seien nachfolgend verschiedene Zusammensetzungen für benetzbare Pulver angegeben:

Beispiel F 3

Wirkstoff	50 %
Calciumlignosulfonat (Entflockungsmittel)	5 %
Isopropyl-naphthalinsulfonat (anionisches Netzmittel)	1 %
Siliciumdioxid Antiklumpmittel	5 %
Kaolin (Füllstoff)	39 %

Eine andere Zusammensetzung eines zerstäubbaren Pulvers mit 70% Wirkstoff besteht aus den nachfolgenden Bestandteilen:

Beispiel F 4

Wirkstoff	700 g
Natriumdibutyl-naphthylsulfonat	50 g
Kondensationsprodukt im Verhältnis 3:2:1 aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd	30 g
Kaolin	100 g
Champagnerkreide	120 g

Eine andere Zusammensetzung eines zerstäubbaren Pulvers mit 40% Wirkstoff enthält die nachfolgenden Bestandteile:

Beispiel F 5

Wirkstoff	400 g
Natriumlignosulfonat	50 g
Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat	10 g
Siliciumdioxid	540 g

Eine andere Zusammensetzung eines zerstäubbaren Pulvers mit 25% Wirkstoff enthält die nachfolgenden Bestandteile:

Beispiel F 6

Wirkstoff	250 g
Calciumlignosulfonat	45 g
Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Champagnerkreide und Hydroxyethylcellulose	19 g
Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat	15 g
Siliciumdioxid	195 g
Champagnerkreide	195 g
Kaolin	281 g

Eine andere Zusammensetzung eines zerstäubbaren Pulvers mit 25% Wirkstoff enthält die nachfolgenden Bestandteile:

Beispiel F 7

Wirkstoff	250 g
Isocetylphenoxy-Polyoxyethylen-Ethanol	25 g
Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Champagnerkreide und Hydroxyethylcellulose	17 g
Natriumaluminosilikat	543 g
Kieselgur	165 g

Eine andere Zusammensetzung eines zerstäubbaren Pulvers mit 10% Wirkstoff enthält die nachfolgenden Bestandteile:

Beispiel F 8

Wirkstoff	100 g
Gemisch der Natriumsalze von Sulfaten gesättigter Fettsäuren	30 g
Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd	50 g
Kaolin	820 g

Um benetzbare oder zerstäubbare Pulver zu erhalten, mischt man die Wirkstoffe in geeigneten Mischvorrichtungen innig mit den zusätzlichen Substanzen und mahlt in Mühlen oder anderen geeigneten Mahlvorrichtungen. Man erhält so zerstäubbare Pulver, deren Benetzbarkeit und Suspendierbarkeit günstig ist. Man kann diese mit Hilfe von Wasser in jeglicher gewünschten Konzentration in Suspension bringen, und diese Suspensionen sind in sehr vorteilhafter Weise insbesondere für die Anwendung auf die Blätter von Pflanzen geeignet.

Anstelle von benetzbaren Pulvern kann man auch Pasten oder Teige herstellen. Die Bedingungen und Modalitäten der Herstellung und Anwendung dieser Pasten sind ähnlich wie bei den benetzbaren oder zerstäubbaren Pulvern.

Wie bereits ausgeführt wurde, sind die wäßrigen Dispersionen und Emulsionen, z. B. diejenigen Zusammensetzungen, die erhältlich sind durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers oder eines emulgierbaren erfindungsgemäßen Konzentrats mit Wasser, vom allgemeinen Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt. Die Emulsionen können solche vom Wasser-in-Öl-Typ oder Öl-in-Wasser-Typ sein, und sie können eine dicke Konsistenz wie z. B. eine „Mayonnaise“ haben.

Die Anwendungsdosen sind im Falle der Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Fungizide innerhalb weiterer Bereiche variabel, insbesondere in Abhängigkeit von der Virulenz der Pilze und von den klimatischen Bedingungen.

Im allgemeinen sind Zusammensetzungen, die 0,5 bis 5000 ppm Wirkstoff enthalten gut geeignet. Diese Werte werden für anwendungsfertige Zusammensetzungen angegeben. Ppm bedeutet „ein Teil auf eine Million Teile“. Der Bereich von 0,5 bis 5000 ppm entspricht einem Bereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis 0,5 % (Gewichtsprozent).

Die lagerfähigen und transportfähigen Zusammensetzungen enthalten in vorteilhafter Weise 0,5 bis 95 Gew.-% Wirkstoff.

Somit können die erfindungsgemäßen für den landwirtschaftlichen Gebrauch geeigneten Zusammensetzungen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in sehr weiten Bereichen enthalten, von $5 \cdot 10^{-5}$ % bis 95 % (Gew.-%).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die besonderen Herstellungsarten der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie diese Verbindungen selbst.

Beispiel I**Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol**

Zu einem Gemisch aus 10 g 2,2-Dimethylcyclopentanon und 13,8 g 4-Chlorbenzaldehyd in 100 ml Ethanol wird bei 0°C 100 ml einer wäßrigen 10%igen Sodalösung gegeben. Nach 30 min wird ein dickflüssiger Brei filtriert und der gewaschene Feststoff anschließend getrocknet. Man erhält 12,5 g 2,2-Dimethyl 5-(4-Chlorbenzyliden) 1-Cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 120°C. Diese Verbindung wurde gelöst in 50 ml THF zu einer auf nachfolgende Weise gebildeten Lösung hinzugegeben: 1,9 g Natriumhydrid (80%ige Dispersion in Mineralöl) in 50 ml wasserfreiem DMSO wird auf 80°C bis zur völligen Lösung des Feststoffs erwärmt. Dann wird die Lösung mit 100 ml THF verdünnt und anschließend auf -10°C abgekühlt. Man gibt zu dem Gemisch innerhalb von 10 min eine Lösung von 11,5 g Trimethylsulfoniumjodid in 80 ml Dimethylsulfoxid hinzu und rührt das Gemisch während 15 min bei -10°C. Eine Lösung von 11,8 g 2,2-Dimethyl 4-Chlor 5-(4-Chlorbenzyliden) 1-Cyclopentanon wird anschließend in 100 ml THF hinzugegeben.

Die so hergestellte Mischung läßt man bei Raumtemperatur stehen, gießt sie dann ins Wasser und extrahiert mit Ether, wäscht mit Wasser, trocknet und destilliert. Man erhält 7-(4-Chlorbenzyliden) 4,4-Dimethyl 1-Oxaspiro(2,4)Heptan, das direkt für den nächsten Schritt eingesetzt wird.

Ein Gemisch aus 5 g des Produkts mit 2,8 g 1,2,4-Triazol und 11 g Kaliumcarbonat wird in 40 ml N,N-Dimethylformid 4 Stunden lang erhitzt. Die Mischung wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und umkristallisiert, um das erwartete Produkt mit einem Schmelzpunkt von 154°C (Verbindung Nr. 1) zu erhalten.

In gleicher Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen erhalten:

- 2-(4-Fluorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 147°C) Verbindung Nr. 2.
- 2-(2,4-Dichlorbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 130°C) Verbindung Nr. 3.
- 2-(4-Trifluormethylbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 132°C) Verbindung Nr. 4.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Öl) Verbindung Nr. 5.
- 2-Benzyliden 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Öl) Verbindung Nr. 6.
- 2-(4-Brombenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 152°C) Verbindung Nr. 7.
- 2-Benzyliden 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 137°C) Verbindung Nr. 8.
- 2-(3,4-Dichlorbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 157°C) Verbindung Nr. 9.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 5-methyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Öl) Verbindung Nr. 10.
- 2-(2-Chlorbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Öl) Verbindung Nr. 11.
- 2-(4-Phenylbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 167°C) Verbindung Nr. 12.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 5-methyl 5-ethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 144°C) Verbindung Nr. 13.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-methoxy-cyclopentanol (Schmelzpunkt 84°C) Verbindung Nr. 14.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 4,5,5-trimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 148°C) Verbindung Nr. 15.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 5-methyl 5-methoxymethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 109°C) Verbindung Nr. 16.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 5,5-di n-propyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 123°C) Verbindung Nr. 17.

2-(4-Chlorbenzyliden) 5,5-diethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 171°C) Verbindung Nr. 18.
 2-(4-Fluorbenzyliden) 5,5-diethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 166°C) Verbindung Nr. 19.
 2-(4-Fluorbenzyliden) 5,5-di n-propyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 127°C) Verbindung Nr. 20.
 2-(4-Cyanobenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 137°C) Verbindung Nr. 21.
 2-(4-Chlorbenzyliden) 5,5-dimethyl 3-ethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 58°C) Verbindung Nr. 22.
 2-(4-Parachlorphenoxybenzyliden) 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 112°C) Verbindung Nr. 23.
 2-(4-Chlorbenzyliden) 3-isopropyl 5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol (Öl) Verbindung Nr. 24.

Beispiel II

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-imidazolylmethyl)-1-cyclopentanol

Ein Gemisch aus 5 g 7-(4-Chlorbenzyliden)4,4-dimethyl 1-oxaspiro (2,4)heptan das gemäß dem vorhergehenden Beispiel hergestellt wurde, 2,8 g Imidazol und 11 g Kaliumcarbonat wird in 40 ml N,N-Dimethylformamid 4 Stunden lang erwärmt. Das Gemisch wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und umkristallisiert, um das erwartete Produkt zu erhalten, dessen Schmelzpunkt 174°C beträgt, Verbindung Nr. 25.

Auf gleiche Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen erhalten:

2-(4-Fluorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-imidazolylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 160°C) Verbindung Nr. 26.
 2-(2,4-Dichlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-imidazolyl-methyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 134°C) Verbindung Nr. 27.
 2-(4-Trifluormethylbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-imidazolylmethyl)-1-cyclopentanol (Schmelzpunkt 171°C) Verbindung Nr. 28.

Beispiel III

Herstellung von 2-(4-Fluorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxy-3-cyclopenten

Zu einem Gemisch von 10 g 2,2-Dimethyl-4-chlor-1-cyclopentanon und 8,4 g 4-Fluorbenzaldehyd in 100 ml Ethanol werden bei 0°C 50 ml einer wäßrigen 10%igen Sodalösung gegeben. Nach 30 min wurde eine dickflüssige Aufschlämmung filtriert und der Feststoff gewaschen und getrocknet. Man erhält 11,8 g 2,2-Dimethyl-4-Chlor-5(4-Fluorbenzyliden) 1-cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 69°C. 3,1 g Natriumhydrid (80%ige Dispersion in Mineralöl) in 50 ml wasserfreiem DMSO werden auf 80°C erhitzt, bis sich der Feststoff vollkommen gelöst hat. Danach wird die Lösung verdünnt mit 100 ml THF und dann auf –10°C abgekühlt. Man fügt zu der Mischung innerhalb von 10 min eine Lösung aus 11,5 g Trimethylsulfoniumjodid in 80 ml Dimethylsulfoxid hinzu und rührt das Gemisch 15 min lang bei –10°C. Eine Lösung aus 11,8 g 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-fluorbenzyliden)-1-cyclopentanon wurde anschließend in 100 ml THF hinzugegeben. Das erhaltene Gemisch ließ man bei Raumtemperatur stehen und goß es dann in Wasser und extrahierte mit Ether, es wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhält 7-(4-Fluorbenzyliden)4,4-dimethyl-1-oxaspiro(2,4)5-hepten, das direkt für den nachfolgenden Schritt verwendet wird.

Ein Gemisch aus 5,5 g des erhaltenen Produkts mit 2 g 1,2,4-Triazol und 6,6 g Kaliumcarbonat wird in 50 ml N,N-Dimethylformamid 4 Stunden lang erhitzt. Die Mischung wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und umkristallisiert, wobei 2,4 g des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 168°C erhalten wurde (Verbindung Nr. 29).

Auf gleiche Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen erhalten:

2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxy-3-cyclopenten (Schmelzpunkt 203°C) Verbindung Nr. 30.
 2-(2,4-Dichlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxy-3-cyclopenten (Schmelzpunkt 182°C) Verbindung Nr. 31.

Beispiel IV

Herstellung von 2-(4-Fluorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-imidazolylmethyl)-1-hydroxy-3-cyclopenten

Ein Gemisch aus 5,5 g 7-(4-Fluorbenzyliden)4,4-dimethyl 1-oxaspiro(2,4)5-hepten, das gemäß dem vorhergehenden Beispiel hergestellt wurde mit 2 g Imidazol und 6,6 g Kaliumcarbonat, wird in 50 ml N,N-Dimethylformamid 4 Stunden lang erwärmt. Die Mischung wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und umkristallisiert, um das erwartete Produkt zu erhalten, das einen Schmelzpunkt von 172°C besitzt (Verbindung Nr. 32).

Beispiel V

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)-3,5,5-trimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol

Ein Gemisch aus 2,3 g Natriumhydrid und 120 ml DMSO wird auf 75°C erwärmt bis sich der Feststoff gelöst hat. 120 ml THF werden zugegeben, und die Lösung wird auf –5°C abgekühlt. Es werden 16 g Trimethylsulfoniumjodid in 50 ml DMSO zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb von 0°C gehalten wird. 15,8 g 2-(4-Chlorbenzyliden)3,5,5-trimethylcyclopentanon gelöst in 20 ml THF werden zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtemperatur stehen gelassen. Eine Lösung von Natriumtriazolyl wird hergestellt ausgehend von 5,3 g 1H-1,2,4-Triazol. 2,3 g Natriumhydrid werden in 100 ml DMSO zugegeben und dann das Gemisch für die Zeitdauer von 2 Stunden auf 130°C erwärmt. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen mit Ethylacetat extrahiert, getrocknet und an Kieselsäure gereinigt. Man erhält 2,4 g eines gelben Feststoffs. Schmelzpunkt 148°C.

Das 2-(4-Chlorbenzyliden)3,5,5-trimethylcyclopentanon wird auf folgende Weise erhalten:

Zu 2,7 g Magnesium in 50 ml Ether werden 7 ml Methyljodid hinzugegeben. Wenn die Organomagnesiumverbindung gebildet ist, wird die Lösung auf –5°C abgekühlt, und 1 g Kupferjodid werden zugegeben. 10 g 5,5-Dimethyl-2-cyclopentenon in 30 ml werden zugefügt, wobei die Temperatur unterhalb von 0°C gehalten wird. 10 g Chlorbenzaldehyd in Ether werden danach zugegeben. 50 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden schließlich zugefügt und dann 50 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird anschließend mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und an einer Kieselsäurekolonne gereinigt. 15,8 g eines öligen Produkts werden erhalten. Das 5,5-Dimethyl-2-cyclopentenon wird auf an sich bekannte Weise erhalten.

Beispiel VI

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-diallyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol

Ein Gemisch aus 2,7 g Natriumhydrid und 120 ml DMSO wird bis zur Lösung auf 75°C erwärmt. Es werden 120 ml THF zugegeben, und die Lösung wird auf –5°C abgekühlt. 12,6 g Trimethylsulfoniumjodid in 50 ml DMSO werden zugefügt, wobei die Temperatur unterhalb von 0°C gehalten wird. 16,5 g 2-(4-Chlorbenzyliden) 5,5-diallylcyclopentanone in 20 ml THF werden hinzugefügt, und die Lösung wird bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Eine Lösung aus Natriumtriazolyl, die hergestellt wurde ausgehend von 8,3 g 1H-1,2,4-Triazol, 4,8 g Natriumhydrid in 100 ml DMSO, wird zugegeben und anschließend wird die Mischung auf 80°C für 2 Stunden erhitzt. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Ethylacetat extrahiert, getrocknet und an einer Kieselsäurekolonne gereinigt. Man erhält 6,2 g eines gelben Feststoffs (Schmelzpunkt 128°C) Verbindung Nr. 33.

Das 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-diallylcyclopentanone wird auf nachfolgende Art erhalten:

2,5 g Natriumhydrid werden mit 50 ml Heptan gewaschen. 100 ml Toluol und 6,7 ml tert.-Amylalkohol werden hinzugegeben und auf 50°C erwärmt. Wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist, werden 15 g 2-(4-Chlorbenzyliden)5-allylcyclopentanone und 8,1 ml Allylchlorid hinzugegeben. Die Lösung wird auf Rückfluß erwärmt, abgekühlt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet. Man erhält nach der Verdampfung 16,5 g eines flüssigen Produkts. Das 5-Allylcyclopentanone wird nach der Methode von W. L. Howard N. B. Lorette Org. Synth. 42, 34 erhalten.

Auf gleiche Weise wurde das 2-(4-Fluorbenzyliden)5,5-diallyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclopentanol erhalten. (Schmelzpunkt 112°C). Verbindung Nr. 34.

Beispiel VII

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-methoxycyclopentanol

4,2 g pulverförmige Pottasche und 5,2 g 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazolmethyl)cyclopentan-1-ol in 32 ml DMSO werden bei Raumtemperatur gerührt. 2 ml Methyljodid werden hinzugegeben und das Gemisch gerührt. Man schüttet die Lösung in Wasser und extrahiert mit Ethylacetat. Die organische Phase wird erneut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach der Reinigung an einer Kieselsäurekolonne werden 4,9 g reines Produkt erhalten. Schmelzpunkt 84°C.

Das 2-(4-Chlorbenzyliden)5,5-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazolmethyl)cyclopentan-1-ol wird auf folgende Weise erhalten:

Zu einem Gemisch aus 10 g 2,2-Dimethylcyclopentanone und 13,8 g 4-Chlorbenzaldehyd in 100 ml Ethanol werden bei 0°C 100 ml einer wäßrigen 10%igen Sodalösung zugegeben. Nach 10 min wird eine dickflüssige Aufschlämmung filtriert und der Feststoff wird gewaschen und anschließend getrocknet. Man erhält 12,5 g 2,2-Dimethyl-5-(4-Chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 120°C.

Diese Verbindung wurde gelöst in 50 ml THF zu einer auf die nachfolgende Weise gebildeten Lösung zugegeben: 1,9 g Natriumhydrid (80%ige Dispersion im Mineralöl) in 50 ml wasserfreiem DMSO werden auf 80°C bis zur völligen Lösung des Feststoffs erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit 100 ml THF verdünnt und dann auf –10°C abgekühlt. Man gibt zu dem Gemisch innerhalb von 10 min eine Lösung von 11,5 g Trimethylsulfoniumjodid in 80 ml Dimethylsulfoxid hinzu und rührt die Mischung 15 min bei –10°C. Eine Lösung von 11,8 g 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wurde anschließend in 100 ml THF zugegeben. Das so erhaltene Gemisch wird bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhält das 7-(4-Chlorbenzyliden)4,4-dimethyl-1-oxaspiro[2,4]heptan, das direkt für den nachfolgenden Schritt eingesetzt wird. Ein Gemisch aus 5 g des Produkts mit 2,8 g 1,2,4-Triazol und 11 g Kaliumcarbonat wird in 40 ml N,N-Dimethylformamid 4 Stunden lang erwärmt. Das Gemisch wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und umkristallisiert, wobei das erwartete Produkt erhalten wird, dessen Schmelzpunkt 154°C beträgt. (Verbindung Nr. 1).

Zu Informationszwecken werden nachfolgend die Schmelzpunkte der folgenden Verbindungen angegeben:

- 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-fluorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 69°C.
- 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 68°C.
- 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(2,4-dichlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 68°C.
- 2,2-Dimethyl-5-(4-fluorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 69°C.
- 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 120°C.
- 2,2-Dimethyl-5-(4-trifluormethylbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 107°C.
- 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dichlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2,2-Dimethyl-4-chlor-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 60°C.
- 2-(4-Chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 63°C.
- 2-Benzyliden-1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-(4-Brombenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 97°C.
- 2,2-Dimethyl-5-benzyliden-1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2,2-Dimethyl-5-(3,4-dichlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-(3,4-Dichlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-Methyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 107°C.
- 2-Methyl-5-(2-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2,2-Dimethyl-5-(2-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-Phenylbenzyliden 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 146°C.
- 2,2-Dimethyl-5-phenylbenzyliden 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 120°C.
- 2-Ethyl-2-methyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 85°C.
- 2-Allyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 60°C.
- 2,2-Diallyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2,2,4-Trimethyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-Methyl-2-methoxymethyl-5-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.
- 2-Allyl-5-(4-fluorbenzyliden) 1-cyclopentanone mit einem Schmelzpunkt von 111°C.
- 2,2-Diallyl-5-(4-fluorbenzyliden) 1-cyclopentanone wird als Öl erhalten.

2,2-Diethyl-5-(4-chlorbenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2,2-Diethyl-5-(4-fluorbenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2-(4-Cyanobenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2,2-Dimethyl-5-(4-cyanobenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2,2-Dimethyl-4-ethyl-5-(4-chlorbenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2-(4-p-Chlorphenoxybenzyliden)-1-cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 92°C.
 2,2-Dimethyl-5-(4-p-chlorphenoxybenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2,2-Dimethyl-4-isopropyl-5-(4-chlorbenzyliden)-1-cyclopentanon wird als Öl erhalten.
 2,2-Dimethyl-5-(4-chlorbenzyliden)-1-cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 60°C.
 2,2-Dimethyl-5-(2,4-dichlorbenzyliden)-1-cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 68°C.
 2,2-Dimethyl-5-(4-fluorbenzyliden)-1-cyclopentanon mit einem Schmelzpunkt von 69°C.

Beispiel VIII

Herstellung der 2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-cyclohexanol

Zu einem Gemisch aus 22,4 g 2-Methylcyclohexanon und 28,1 g Parachlorbenzaldehyd in 250 ml Ethanol wird bei 0°C 100 ml einer wäßrigen 10%igen Sodalösung zugegeben. Nach 15stündigem Rühren wird das Medium mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert.

Die über Na₂SO₄ getrocknete organische Phase wird konzentriert und der Rückstand wird an Kieselsäure chromatographiert mit einem Eluenten/Heptan/Ethylacetat 90/10. Ein gelbes Öl wird erhalten. Dieses wird in Pentan kristallisiert wobei ein blaßgelbes Pulver erhalten wird (17,1 g): 2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methylcyclohexanon mit einem Schmelzpunkt von 59°C.

3,8 g dieser Verbindung gelöst in 33 ml wasserfreiem THF werden zu einem Reaktionsmedium bei –5°C hinzugegeben, das auf nachfolgende Weise hergestellt wurde:

0,8 g Natriumhydrid (60%ige Dispersion) werden bei 70°C in 26 ml trockenem DMSO erhitzt und dann werden 33 ml wasserfreies THF hinzugegeben. Das auf –5°C abgekühlte Gemisch wird mit Trimethylsulfoniumjodid (3,9 g) gelöst in 20 ml trockenem DMSO behandelt.

Nach 1 Stunde bei –5°C wird das 8-(4-Chlorbenzyliden)-4-methyl-1-oxaspiro[2,5]octan das so hergestellt wurde mit 2,2 g Triazol und 0,28 g Natriumtriazolyl behandelt.

Das Reaktionsmedium wird auf 93°C 1 Stunde und 30 min lang erwärmt nach Destillation von 30 ml THF und Zugabe von 50 ml DMF.

Nach Verdünnung mit 1 l Wasser werden die Produkte mit Dichlormethan extrahiert und der durch Verdampfen erhaltenen

Rückstand wird durch Chromatographie mit Heptan/Ethylacetat 1:1 als Eluent gereinigt.

Man erhält zunächst hauptsächlich das Diastereoisomer das den Methylsubstituenten und die Hydroxylgruppe relativ in cis-Stellung aufweist und bei 139°C schmilzt (Verbindung Nr. 35) sowie weniger von dem Diastereoisomeren bei dem der Methylsubstituent und die Hydroxylgruppe relativ in trans-Stellung zueinander stehen, das in Form einer honigartigen Masse erhalten wird (Verbindung Nr. 36).

Die Stereochemie wird durch magnetische Kernresonanz mit Hilfe der aus dem Stand der Technik wohl bekannten Methoden ermittelt.

Beispiel IX

Herstellung von 2-(4-Chlorbenzyliden)-6,6-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol

Zu einem Reaktionsmedium, das aus (25 ml) Toluol, (3,6 ml) tert. Amylalkohol und Natriumhydrid (1,35 g als 60%ige Dispersion in Öl) hergestellt wurde und auf 45°C erwärmt wurde, gibt man allmählich das wie oben beschrieben hergestellte 2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methylcyclohexanon (7,0 g) und dann (5,1 g) Methyljodid. Die Mischung wird auf Rückflußtemperatur gebracht, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach der Trocknung und Konzentrierung wird der Rückstand in Methanol umkristallisiert, wobei 4,7 g 2-(4-Chlorbenzyliden)-6,6-dimethyl-cyclohexanon erhalten werden, Schmelzpunkt bei 92°C.

Die in Beispiel I beschriebene Verfahrensweise wird anschließend auf 4 g dieses Ketons angewandt, so daß nach Chromatographie das erwartete Produkt erhalten wird, das bei 179°C schmilzt (Verbindung Nr. 37).

In gleicher Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen erhalten:

2-(4-Fluorbenzyliden)-6,6-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 38, Schmelzpunkt 154°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 39, Schmelzpunkt 117°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-cyclohexyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 40, Schmelzpunkt 206°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-cyclohexyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer B, Verbindung Nr. 41, Schmelzpunkt 197°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-t-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 42, Schmelzpunkt 144°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-sec-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomere A + B, Verbindung Nr. 43, Schmelzpunkt 171°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-sec-butyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomere C + D, Verbindung Nr. 44, 148°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl,-6-phenyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 45, Schmelzpunkt 177°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl,-6-phenyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer B, Verbindung Nr. 46, Schmelzpunkt 133°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl,-6-ethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomere A + B, Verbindung Nr. 47, Schmelzpunkt 175°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl,-6-isopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 48, Schmelzpunkt 154°C.

2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl-6-isobutyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer A, Verbindung Nr. 49, Schmelzpunkt 163°C.
 2-(4-Chlorbenzyliden)-6-methyl-6-isobutyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cyclohexanol, Isomer B, Verbindung Nr. 50, Schmelzpunkt 184°C.
 2-(4-Chlorbenzyliden) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cycloheptanol, Verbindung Nr. 54, Schmelzpunkt 104°C.
 2-(4-Chlorbenzyliden)-7,7-dimethyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cycloheptanol, Verbindung Nr. 54, Schmelzpunkt 143°C.
 2-(4-Fluorbenzyliden) 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cycloheptanol, Verbindung Nr. 56, Schmelzpunkt 91°C.
 2-(4-Chlorbenzyliden)-7-methyl 1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-1-cycloheptanol, Verbindung Nr. 56, Schmelzpunkt 166°C.

Zur Information werden nachfolgend die Merkmale einiger Ausgangscycloalkanone angegeben. Der Leser wird feststellen, daß in der Literatur allgemeine Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen angegeben sind. Man kann z. B. Bezug nehmen auf nachfolgende Dokumente:

DE-OS 2245518
 D. A. WHITTING J., Chem. Soc (1971), 3396.
 G. Le GUILLANTON (1969), Bull. Soc. Chim. 2871.
 PAL PERJESI et al. Chem. Ber. (1987), 120, 1449.
 J. M. CONIA et al. Bull. Soc. Chim. (1970), 2972.

2-(4-Fluorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Siedepunkt von 140°C bei 0,02 mm Hg.
 2-(4-Chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Schmelzpunkt von 54°C.
 2-Methyl 6-(4-Chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Schmelzpunkt von 59°C.
 2,2-Dimethyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit Schmelzpunkt von 92°C.
 2,2-Dimethyl 6-(4-fluorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit Schmelzpunkt von 51°C.
 2-Cyclohexyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit Schmelzpunkt von 97°C.
 2-*t*-Butyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Siedepunkt von 180°C bei 0,06 mm Hg.
 2-*sec*-Butyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Schmelzpunkt von 46°C.
 2-Phenyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Schmelzpunkt 121°C.
 2-Methyl 2-phenyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit einem Schmelzpunkt von 77°C.
 1,1-Dimethyl 3-(4-chlorbenzyliden) 2-tetralon liegt als Öl vor.
 2-Methyl 2-ethyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit Schmelzpunkt von 70°C.
 2-Methyl 2-isobutyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon liegt als Öl vor.
 2-Methyl 2-isopropyl 6-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon liegt als Öl vor.
 6-(4-Chlorbenzyliden) spiro[4,5] decan-5-on liegt als Öl vor.
 2-(4-Fluorbenzyliden) 1-cycloheptanon mit Schmelzpunkt 62°C.
 2-(4-Chlorbenzyliden) 1-cycloheptanon mit Schmelzpunkt von 75°C.
 2-Methyl 7-(4-chlorbenzyliden) 1-cycloheptanon mit Schmelzpunkt von 74°C.
 2,2-Dimethyl 7-(4-chlorbenzyliden) 1-cycloheptanon mit Schmelzpunkt von 63°C.
 2,2-Dimethyl 7-(4-chlorbenzyliden) 1-cyclohexanon mit Schmelzpunkt von 63°C.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die fungiziden Anwendungen der erfindungsgemäßen Verbindungen. In diesen Beispielen wird die Zerstäubung der Lösungen oder Suspensionen der Wirkstoffe unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß die Zerstäubung einer Lösung oder Suspension mit einer Konzentration von 1 g/l im Durchschnitt einer Anwendung von ungefähr 2 Mikrogramm des Wirkstoffs pro cm² des Blatts der Pflanze entspricht. Bei den Bedingungen der Beispiele X bis XVI haben die erläuterten Verbindungen keine Phytotoxizität gezeigt. Wenn in diesen Beispielen der Schutz, den ein Produkt gegen eine Pilzkrankheit verleiht wenigstens 95% beträgt, wird dies als völliger Schutz angesehen. Der Schutz wird als gut angesehen, wenn er wenigstens 80% beträgt (aber weniger als 95%), als zufriedenstellend, wenn er wenigstens 70% beträgt (aber unterhalb von 80%) und als durchschnittlich wenn er wenigstens 50% beträgt (aber unterhalb von 70%). In der vorliegenden Anmeldung sind die Prozentsätze Gewichtsprozentangaben, sofern nicht etwas anderes angegeben ist und sofern es sich nicht um Angaben von Ausbeuten handelt. Für den Fall, daß die Prozentsätze ausgedrückt sind im Verhältnis zur Stöchiometrie handelt es sich um Molprozentangaben. Was die Konzentrationen anbetrifft, so sind einige Angaben in ppm ausgedrückt (parts per million), was einer Angabe in mg/l entspricht. Die Versuche wurden mit Dosen von 1 g/l oder 0,3 g/l ausgeführt, ohne daß dies den Wert der Produkte selbst vorwegnimmt.

Beispiel X – In-vivo-Test an *Botrytis cinerea* an dem herausgeschnittenen Blatt einer Tomate

Man stellt durch feines Mahlen eine wäßrige Emulsion des zu untersuchenden Wirkstoffs her, die die nachfolgende Zusammensetzung aufweist:

- zu untersuchender Wirkstoff: 60 mg
- Tween 80 (oberflächenaktives Agens) bestehend aus einem Oleat eines Polyoxyethylenderivats des Sorbitans) verdünnt auf 10% mit Wasser: 0,3 ml
- man füllt auf 60 ml Wasser auf.

Diese wäßrige Emulsion wird anschließend mit Wasser verdünnt, um die gewünschte Konzentration zu erhalten.

Im Gewächshaus gezogene Tomaten (Varietät Marmande), die 30 bis 40 Tage alt waren wurden durch Aufstäuben mit wäßrigen Emulsionen (Aufschlämmungen genannt) gemäß der obigen Definition behandelt und zwar mit verschiedenen Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindung. Der Versuch wird zweimal mit jeder Konzentration wiederholt.

Nach 24 oder 48 Stunden werden die Blätter geschnitten und in 2 Petrischalen (mit 14 cm Durchmesser) gegeben, deren Boden vorher mit einer Scheibe feuchten Filterpapiers belegt wurde (5 Blättchen pro Schale).

Das Inoculat wird anschließend mit Hilfe einer Spritze durch Aufbringen von Tropfen (3 Tropfen pro Blättchen) einer Sporensuspension eingebracht. Diese Sporensuspension von *Botrytis cinerea* wurde erhalten ausgehend von einer 15-Tage-Kultur, die anschließend in einer Nährlösung (100000 Einheiten pro cm³) in Suspension gebracht wurde. Die Kontrolluntersuchung erfolgt 3 und 6 Tage nach der Kontaminierung durch Vergleich mit einem unbehandelten Vergleichsversuch.

Unter diesen Bedingungen kann man bei einer Dosis von 1 g pro/l nach 6 Tagen einen guten oder vollständigen Schutz bei den Verbindungen 1 und 3 beobachten und bei einer Dosis von 0,3 g/l einen guten oder vollständigen Schutz bei den Verbindungen 2, 15, 16, 35, 38 und 39.

Beispiel XI – In-vivo-Test mit *Erysiphe graminis* an Gerste (Gerstenmehltau)

Gerste ausgesät in Näpfchen in ein Substrat aus Torf-Puzzolan-Erde 50/50 wird im Stadium von 10cm Höhe durch Aufstäuben einer wäßrigen Emulsion (Aufschlämmung) behandelt, in der vorher beschriebenen Weise und mit der nachfolgend angegebenen Konzentration. Der Versuch wird zweimal wiederholt. Nach Ablauf von 24 Stunden bestreut man die Gerstenpflanzen mit Sporen von *Erysiphe graminis*, wobei dieses Bestreuen mit Hilfe von kranken Pflanzen erfolgt. Das Ablesen erfolgt 8 bis 14 Tage nach der Kontaminierung. Unter diesen Bedingungen beobachtet man die nachfolgenden Resultate:

Bei einer Dosis von 1 g/l erhält man einen guten oder vollständigen Schutz bei den Verbindungen 1, 2, 3, 14, 26 und bei 0,3 g/l bei den Verbindungen 4, 11, 38, 53, 55.

Bei einer Dosis von 1 g/l erhält man einen zufriedenstellen oder durchschnittlichen Schutz bei den Verbindungen 10, 25, 33 und bei 0,3 g/l Dosis bei den Verbindungen 8, 15, 22, 29 und 39.

Beispiel XII – In-vivo-Test mit „*Puccinia recondita*“, Erreger der Weizenrostkrankheit

Weizen ausgesät in Näpfchen in einem Substrat aus Torf-Puzzolan-Erde 50/50 wird im Stadium von 10cm Höhe durch Zerstäuben mit wäßrigen Emulsionen (Aufschlämmungen) der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel IV beschrieben und zwar in verschiedenen Konzentrationen der zu untersuchenden Verbindung behandelt. Der Versuch wird zweimal mit der gleichen Konzentration wiederholt.

Nach Ablauf von 24 Stunden wird auf den Weizen eine wäßrige Sporensuspension (50000 Sporen pro/cm³) aufgestäubt. Diese Suspension wurde aus kontaminierten Pflanzen erhalten. Man bringt anschließend den Weizen für die Zeitdauer von 48 Stunden in eine Inkubationszelle bei etwa 18°C und einer 100%igen relativen Luftfeuchtigkeit.

Nach Ablauf von 2 Tagen wird die relative Luftfeuchtigkeit auf 60% reduziert. Die Kontrolluntersuchung des Zustands der Pflanzen erfolgt zwischen dem 11. und 15. Tag nach der Kontaminierung durch Vergleich mit einem unbehandelten Vergleichsversuch.

Bei der Dosis von 1 g/l ergab sich ein guter oder vollständiger Schutz bei den Verbindungen 1, 2, 3, 10, 14, 25, 26, 27 und 33 und bei einer Dosis von 0,3 g/l bei den Verbindungen 4, 7, 9, 13, 14, 15, 18, 19, 28, 34, 35, 37, 38, 43, 47 und 53.

Bei einer Dosis von 2 g/l ergab sich ein zufriedenstellender oder durchschnittlicher Schutz bei der Verbindung 5 und bei 0,3 g/l bei den Verbindungen 8, 10, 11, 20, 22, 42, 44 und 49.

Beispiel XIII – In-vivo-Test mit „*Piricularia oryzae*“ Verursacher der Piriculariose bei Reis (Rice Blast)

Reis ausgesät in Näpfchen in ein Gemisch aus angereichertem Torf und Puzzolan (50/50) wird im Stadium von 10cm Höhe durch Aufstäuben einer wäßrigen Emulsion (Aufschlämmung) gemäß obiger Definition mit der nachfolgend wiedergegebenen Konzentration behandelt. Der Versuch wird zweimal wiederholt. Nach Ablauf von 48 Stunden behandelt man durch Applikation einer Sporensuspension, die in Reinkultur erhalten wurden, auf die Blätter.

Das Ablesen erfolgt 8 Tage nach der Kontaminierung. Unter diesen Bedingungen beobachtet man die nachfolgenden Resultate: Bei einer Dosis von 1 g/l wird ein guter oder vollständiger Schutz bei den Verbindungen 1, 2, 4, 25, 28 erhalten und bei Dosis von 0,3 g/l bei den Verbindungen 7, 9, 11, 12, 13, 14, 22, 29, 30, 33, 34, 38, 39, 43, 44, 47.

Bei einer Dosis von 1 g/l wird ein zufriedenstellender oder durchschnittlicher Schutz mit den Verbindungen 5, 26, 27 und bei 0,3 g/l mit den Verbindungen 15, 16, 18, 23, 31, 32, 42, 48 und 49 erhalten.

Beispiel XIV – In-vivo-Test mit „*Puccinia recondita*“ mit Anwendung durch Behandlung der Samen

Weizenkörner der Varietät „Talent“ werden mit der Aufschlämmung des vorhergehenden Beispiels behandelt mit einer Dosis von 75 g/Doppelzentner und ausgesät in ein Substrat, das zusammengesetzt war aus einer Mischung aus Torf und Puzzolan-Erde im Verhältnis 50/50. 15 Tage nach der Aussaat werden die Pflänzchen mit *Puccinia recondita* inokuliert, entsprechend der in Beispiel XII wiedergegebenen Vorschrift. Das Ablesen der Ergebnisse erfolgt 30 Tage und 45 Tage nach der Aussaat.

Bei den angegebenen Dosen ist bei den Verbindungen 1, 2, 3, 4, 13, 28, 29, 30, 31, 32, 35 und 37 der Prozentsatz der Ansteckung 30 Tage nach der Aussaat gleich Null, wobei die aus den unbehandelten Samenkörnern entstandenen Pflänzchen zu 100% kontaminiert werden.

Beispiel XV – In-vivo-Test mit *Fusarium roseum* mit Anwendung durch Behandlung der Samenkörner

Weizenkörner der Varietät „Talent“, die natürlich kontaminiert waren mit *Fusarium roseum* wurden mit einer Aufschlämmung gemäß der oben unter Beispiel X beschriebenen Definition behandelt und zwar mit Dosen von 10, 25, 50 und 100 g pro 100 kg Körner.

Von 50g behandelter Samenkörner wurden 200 Samenkörner in ein Medium gebracht, das Agar-Agar (Gelose) und Malz in jeweiligen Konzentrationen von 2% und 1% enthielt. Die Samenkörner wurden 10 Tage lang bei 20°C aufbewahrt. Die Kontrolluntersuchung des Zustands der Samenkörner erfolgte durch Vergleich mit dem unbehandelten Vergleichsversuch, wo sich Kolonien von *Fusarium roseum* entwickelten.

Bei den angegebenen Dosen beobachtet man einen guten oder vollständigen Schutz bei den Verbindungen 1, 2, 3, 4, 13, 15, 28, 29, 30, 31, 32, 35, 37, 52 und 54.

Das nachfolgend wiedergegebene Beispiel erläutert die fehlende Phytotoxizität der erfindungsgemäßen Verbindungen im Hinblick auf das Wachstum der Samenkörner.

Beispiel XVI

Samenkörner der Varietät „Talent“ wurden mit einer Aufschlammung in den Dosen 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200 und 400 g/Doppelzentner behandelt.

Die Samenkörner wurden auf ein mit Wasser getränktes Filterpapier gegeben. Nach 15 Tagen Inkubationszeit bei 25°C wurden die Längen der Coleoptilen und der ersten Blätter bei den Verbindungen Nr. 1, 13, 15, 35 und 37 gemessen.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgend wiedergegebenen Tabelle enthalten:

Dosis g/Doppelzentner	Länge (cm) Coleoptilen und erste Blätter
0	13
12	13
25	13
50	13
100	12
200	13
400	12

Jeder der oben angegebenen Werte stellt einen Durchschnitt für 40 Pflänzchen dar.