



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **389 800 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2793/84

(51) Int.Cl.⁵ : **A01N 43/653**
A01N 43/50

(22) Anmeldetag: 31. 8.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 7.1989

(45) Ausgabetag: 25. 1.1990

(30) Priorität:

- 1. 9.1983 GB 8323412 beansprucht.
- 4. 4.1984 GB 8408655 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

SANDOZ-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.
A-1235 WIEN (AT).

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS 125780

(54) FUNGIZIDES MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel, die eine alpha-(Ethinylphenyl)-alpha-hydrocarbyl-1H-azol-1-ethanol-Verbindung, worin die Azolgruppe für 1,2,4-Triazol-1-yl oder Imidazol-1-yl steht und die Ethinylgruppe unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Ether solcher Ethanolverbindungen in freier Form oder in Form eines für die Landwirtschaft akzeptablen Säureadditionssalzes enthalten.

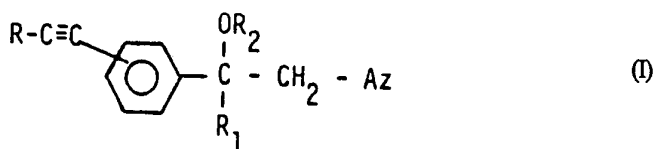
AT 389 800 B

Die Erfindung betrifft neue alpha-Aryl-1H-azol-1-ethanole enthaltende Zubereitungen.

Gegenstand der Erfindung sind fungizide Mittel, die eine alpha-(Ethinylphenyl)-alpha-hydrocarbyl-1H-azol-1-ethanol-Verbindung, worin die Azolgruppe für 1,2,4-Triazol-1-yl oder Imidazol-1-yl steht und die Ethinylgruppe unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Ether solcher Ethanolverbindungen in freier Form oder in Form eines für die Landwirtschaft akzeptablen Säureadditionssalzes (im folgenden als erfindungsgemäße Verbindungen bezeichnet) und ein inertes, für die Landwirtschaft akzeptables Verdünnungsmittel enthalten.

Der hierin verwendete Ausdruck Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest, der gesättigt oder ungesättigt, gerade oder verzweigt oder teilweise oder zur Gänze in Ringform, aliphatisch oder aromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein kann; falls die Hydrocarbylgruppe eine aliphatische oder cycloaliphatische Gruppe bedeutet, so enthält sie zweckmäßig bis zu 8 Kohlenstoffatome; falls sie eine aromatische oder cycloaliphatische Gruppe enthält, enthält sie zweckmäßig bis zu 9 Kohlenstoffatome. Geeignete Substituenten der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reste der Hydrocarbylgruppe sind z. B. Halogen. Geeignete Substituenten von aromatischen Resten der Hydrocarbylgruppe sind u. a. Halogen, C₁₋₅Alkoxy, C₁₋₅Alkyl, Phenyl, CF₃, OCF₃ und NO₂.

Eine geeignete Untergruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen sind Verbindungen der Formel I



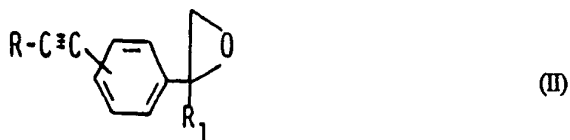
worin R für H, Halogen, C₁₋₅Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, R₁ für C₁₋₈Alkyl, C₂₋₈Alkenyl, C₃₋₆Cycloalkyl oder C₃₋₆Cycloalkyl-C₁₋₃alkylen, R₂ für H oder C₁₋₅Alkyl und Az für 1,2,4-Triazol-1-yl oder Imidazol-1-yl stehen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen ein oder mehrere chirale Zentren auf. Die Verbindungen werden im allgemeinen in Form des Racemates oder des Diastereomerenmischungen erhalten. Solche Mischungen können aber, falls erwünscht, entweder vollständig oder teilweise in die einzelnen Isomeren oder die gewünschten Isomerenmischungen durch bekannte bzw. analog zu bekannten Verfahren aufgetrennt werden.

Falls R für Halogen steht, bedeutet es z. B. Cl, Br oder I. Falls R substituiertes Phenyl bedeutet, stehen die Phenylsubstituenten z. B. für Halogen (z. B. F, Cl, Br, I), C₁₋₅Alkyl (z. B. CH₃), C₁₋₅Alkoxy (z. B. CH₃O), CF₃, OCF₃, NO₂ oder Phenyl. Falls R₁ eine C₁₋₃Alkylengruppe enthält, steht die Alkylengruppe z. B. für CH₂ oder CH(CH₃). Falls R₁ C₁₋₈Alkyl bedeutet, steht es vorzugsweise für i-C₃H₇ oder t-C₄H₉. Falls R₁ für C₃₋₆Cycloalkyl steht oder eine solche Gruppe enthält, bedeutet die Cycloalkylgruppe vorzugsweise Cyclopropyl.

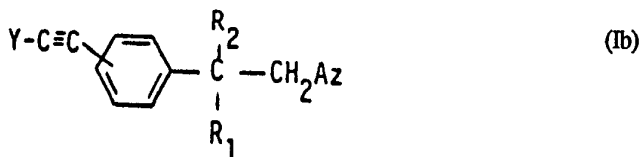
Der Ethinylsubstituent ist zweckmäßig in m- oder p-Stellung des Phenylringes, vorzugsweise in para-Stellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden erhalten, indem man 2-(Ethinylphenyl)-2-hydrocarbyloxiran, worin die Ethinylgruppe unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein reaktionsfähiges funktionelles Derivat eines solchen Oxirans mit 1,2,4-Triazol oder Imidazol umsetzt und gegebenenfalls die Ethinylgruppe, falls diese unsubstituiert ist, durch Halogen substituiert und/oder die so erhaltenen Ethanolverbindungen verethert. Demnach erhält man die Verbindungen der Formel I, indem man

a) ein Oxiran der Formel II

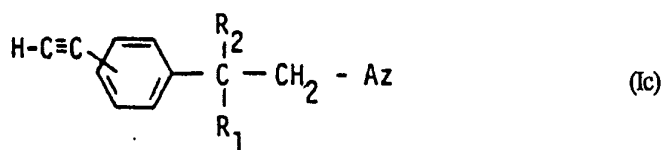


worin R und R₁ obige Bedeutung besitzen, oder ein reaktionsfähiges funktionelles Derivat davon mit 1,2,4-Triazol oder Imidazol umsetzt, und gewünschtenfalls anschließend die so erhaltenen Ethanolverbindungen verethert oder

b) zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ib



worin R_1 , R_2 und Az obige Bedeutung besitzen und Y für Halogen steht, in einer Verbindung der Formel Ic



worin R_1 , R_2 und Az obige Bedeutung besitzen, den acetylenischen Wasserstoff durch Y (das für Halogen steht) substituiert und gewünschtenfalls anschließend die so erhaltenen Ethanolverbindungen verethert.

Das Verfahren gemäß Variante a) kann analog zu für die Herstellung von Azol-1-ethanolen aus einem Azol und einem Oxiran bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Umsetzung kann unter analogen Bedingungen erfolgen: Das Azol wird zweckmäßig in Salzform (z. B. als Alkalimetallsalz, z. B. als Na- oder K-Salz) oder in Trialkylsilylform (z. B. Trimethylsilylform) verwendet, oder man verfährt in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

Das Verfahren a) wird zweckmäßig in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, durchgeführt. Eine geeignete Reaktionstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches. Falls das Azol in Trialkylsilylform eingesetzt wird, ist die Reaktionstemperatur zweckmäßig höher als Raumtemperatur, z. B. zwischen 70° und 90° . Falls ein Trialkylsilylazol verwendet wird, wird die Reaktion zweckmäßig in Gegenwart einer Base, wie NaH, durchgeführt.

Der im Zusammenhang mit den oben definierten 2-Aryl-2- R_1 -oxirane, wie den Verbindungen der Formel II, verwendete Ausdruck "reaktionsfähige Derivate" umfaßt alle Oxiranderivate, die durch Reaktion mit einem Azol (1,2,4-Triazol oder Imidazol) zu den erfindungsgemäßen Ethanolverbindungen führen. Mehrere Beispiele solcher reaktionsfähiger Derivate sind dem Fachmann bekannt; ein geeignetes Beispiel dafür ist ein dem Oxiran entsprechendes Halohydrin (worin das Halogen z. B. Cl oder Br bedeutet).

Die Reaktionsbedingungen, bei denen Verbindungen der Formel II mit reaktionsfähigen Derivaten der oben definierten 2-Aryl-2- R_1 oxirane umgesetzt werden können, sind ebenfalls bekannt.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel II mit einem dem Oxiran der Formel III entsprechenden Halohydrin kann, wie für die Umsetzung mit dem Oxiran beschrieben, erfolgen, zweckmäßigerweise aber unter Verwendung eines zusätzlichen Äquivalents einer Base.

Die Substitution des acetylenischen Wasserstoffes in Verbindungen der Formel Ic durch Halogen kann ebenfalls analog zu an sich für derartige Substitutionsreaktionen bekannten Verfahren durchgeführt werden. Die Substitution kann direkt durch Umsetzung einer Verbindung der Formel Ic mit einem Halogenkationdonor, wie einem Alkalimetallhypohalogenit (z. B. Na- oder KClO), N-Chlor- oder N-Brom-succinimid oder CCl_4 (letztere Verbindung unter starken alkalischen Bedingungen), oder über das di-Y-Additionsprodukt und anschließende Abspaltung von HY vom Additionsprodukt erhalten werden.

Etherderivate der erfindungsgemäßen Ethanolverbindungen können nach bekannten Veretherungsverfahren, ausgehend von den entsprechenden Ethanolverbindungen, erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in freier Form oder in Form eines Säureadditionssalzes mit einer organischen oder anorganischen Säure, z. B. als Hydrochlorid, existieren. Die Salzformen können nach bekannten Methoden aus der entsprechenden freien Form hergestellt werden und umgekehrt.

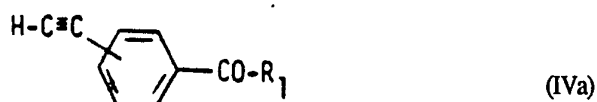
z. B. als Hydrochlorid, existieren. Die Salzformen können nach bekannten Methoden aus der entsprechenden freien Form hergestellt werden und umgekehrt.

Die Oxiranverbindungen der Formel II sind neu. Sie können aus den entsprechenden Verbindungen der Formel



worin R und R₁ obige Bedeutung besitzen, durch Umsetzung mit Dimethylsulfoniummethyld, Dimethyloxosulfoniummethyld, einem C₈₋₁₂ Alkylmethylsulfoniummethyld oder einem an einem Polymer (z. B. Polystyren) gebundenen Methylsulfoniummethyld (siehe Tetrahedron Letters 3, 203-206 [1979]) erhalten werden.

Verbindungen der Formel IV werden analog zu bekannten Verfahren hergestellt. Verbindungen der Formel IVa



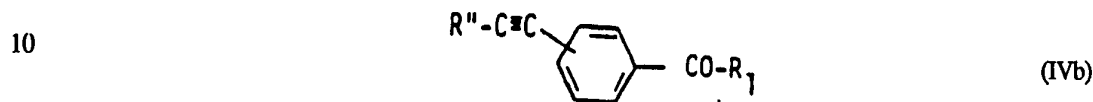
worin R₁ obige Bedeutung besitzt, können beispielsweise durch Umsetzung einer Verbindung der Formel V



worin R₁ obige Bedeutung besitzt, mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von katalytischen Mengen von bis[Triphenylphosphin]palladiumdichlorid und Kupfer(I)jodid in einem Amin, wie Diethylamin oder Piperidin, und anschließende Entfernung der Silylgruppe, z. B. durch schonende Behandlung mit verdünnter wäßriger KOH

in Methanol, erhalten werden (siehe Synthesis 1980(8), 627). Das in dieser Umsetzung verwendete Trimethylsilylacetylen kann durch 2-Methyl-3-buten-2-ol ersetzt werden unter Verwendung des gleichen Pd-Katalysators und von CuI; die Verbindungen der Formel IV werden dann durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit NaOH in Toluol (siehe USP 4,223.172) erhalten.

5 Verbindungen der Formel IVb



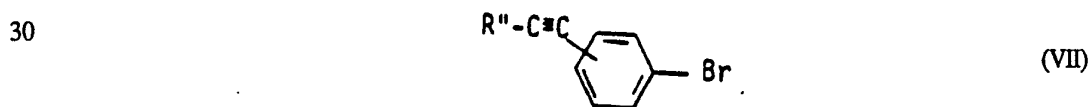
15

worin R₁ obige Bedeutung besitzt und R'' C₁₋₅ Alkyl, C₂₋₅ Alkenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeutet, werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel V mit einer Verbindung der Formel VI



worin R'' obige Bedeutung besitzt, erhalten. Die Reaktionsbedingungen sind analog zu den für die Umsetzung einer Verbindung der Formel V mit Trimethylsilylacetylen angegebenen Bedingungen.

25 Je nach Bedeutung von R₁ kann es von Vorteil sein, die Verbindungen der Formel IV ausgehend von Verbindungen der Formel VII



35

worin R'' obige Bedeutung besitzt, unter den Bedingungen einer Grignard Synthese für Ketone herzustellen.

40 Sofern die Herstellung der Ausgangsprodukte nicht beschrieben ist, sind diese bekannt oder können analog zu bekannten oder zu hier beschriebenen Verfahren hergestellt und gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind zur Bekämpfung von phytopathogenen Fungi geeignet. Die gute fungizide Wirkung geht u. a. aus in vivo Tests gegen Uromyces appendiculatus (Bohnenrost) auf Stangenbohnen wie auch gegen andere Rostpilze (Hemileia, Puccinia) auf Kaffee, Weizen, Pelargonium und Löwenmaul und gegen Erysiphe cichoreacearum auf Gurke und gegen andere echte Mehltäupilze (E. graminis f. sp. tritici, E. Graminis f. sp. hordei, Podosphaera leucotricha, Uncinula necator) auf Weizen, Gerste, Äpfel und Rebe bei Testkonzentrationen von 0,0008 bis 0,05 % hervor. Weitere interessante Wirkungen werden u. a. in vitro gegen Ustilago maydis und in vivo gegen Rhizoctonia solani erzielt. Viele der erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine ausgezeichnete Pflanzenverträglichkeit und ein gutes systemisches Verhalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind demnach zur Behandlung von Pflanz- und Saatgut, sowie zur Behandlung des Bodens zwecks Bekämpfung phytopathogener Fungi geeignet, beispielsweise zur Bekämpfung von Basidiomycetes, Ascomycetes, Deuteromycetes, insbesondere von Basidiomycetes der Ordnung Uredinales (Rostpilze) wie Puccinia spp, Hemileia spp, Uromyces spp; von Ascomycetes der Ordnung Erysiphales (echte Mehltäue), wie Erysiphe spp, Podosphaera spp und Uncinula spp, und der Ordnung Pleosporales, wie Venturia spp, sowie auch von Phoma, Rhizoctonia, Helminthosporium, Pyricularia, Pellicularia (= Corticium), Thielaviopsis und Stereum spp.

Die Menge der eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindung ist von verschiedenen Faktoren abhängig; solche Faktoren sind beispielsweise die Art der erfindungsgemäßen Verbindung, das Subjekt der Behandlung (Pflanze,

Boden, Saatgut), die Behandlungsart (Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Beizen), der Zweck der Behandlung (prophylaktisch oder therapeutisch), die Art der zu behandelnden Fungi und die Anwendungszeit. Im allgemeinen werden befriedigende Resultate erhalten, wenn die erfindungsgemäße Verbindung im Falle einer Pflanzen- oder Bodenbehandlung in einer Menge von ungefähr 0,005 bis 2, vorteilhaft von ungefähr 0,01 bis 2 kg/Hektar eingesetzt wird; z. B. 0,04 bis 0,125 kg Wirkstoff/ha in Kulturen wie Getreide oder Konzentrationen von 1 bis 5 g Wirkstoff/hl in Kulturen wie Obst, Reben und Gemüse (bei einem Applikationsvolumen von 300 bis 1000 l/ha, je nach Größe oder Blattvolumen der Kulturen, was einer Applikationsmenge von etwa 10 bis 50 g Wirkstoff/ha entspricht). Die Behandlung kann gewünschtenfalls wiederholt werden, z. B. in einem 8- bis 30-tägigen Intervall. Wird die erfindungsgemäße Verbindung bei einer Saatgutbehandlung eingesetzt, erhält man im allgemeinen befriedigende Resultate, wenn die Verbindung in einer Menge von ungefähr 0,05 bis 0,5, vorteilhaft von ungefähr 0,1 bis 0,3 g/kg Samen eingesetzt wird. Der Ausdruck "Boden" umfaßt jedes Wachstumsmedium, d. h. Bodenart, sei es natürlich oder künstlich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in einer großen Reihe von Kulturpflanzen Anwendung finden, beispielsweise in Soja, Kaffee, Zierpflanzen (z. B. Pelargonie, Rose), Gemüse (u. a. Erbse, Gurke, Sellerie, Tomate und Bohnenpflanzen), Zuckerrüben, Zuckerrohr, Baumwolle, Flachs, Mais, Weinrebe, Kern- und Steinfrüchte (Äpfel, Birnen, Pflaumen), und sind besonders geeignet zur Anwendung bei Getreide (z. B. Weizen, Hafer, Gerste, Reis) und bei Äpfel.

Aufgrund ihrer guten Pflanzenverträglichkeit sind viele der erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Fungizidbehandlungen geeignet, wo eine solche günstige Pflanzenverträglichkeit erwünscht oder essentiell ist, z. B. in Obstkulturen wie Äpfel. Verschiedene der erfindungsgemäßen Verbindungen, z. B. die Verbindung gemäß dem nachfolgenden Beispiel 2.33, besitzen eine wertvolle kurative Wirkung.

Besonders günstige Resultate werden u. a. mit Verbindungen der Formel I erhalten, welche ein oder mehrere der folgenden Strukturelemente aufweisen:

die R-C^{*}C-Gruppe ist in para-Stellung; R bedeutet H, Cl, Br, CH₃, C₄H₉ (z. B. n-C₄H₉ oder t-C₄H₉) oder Phenyl (unsubstituiert oder substituiert), insbesondere Br oder unsubstituiertes Phenyl, vorzugsweise unsubstituiertes Phenyl; R₁ bedeutet i-C₃H₇, t-C₄H₉, C₃₋₆Cycloalkyl (insbesondere Cyclopropyl) oder C₃₋₆Cycloalkyl-C₁₋₃alkylen, insbesondere Cyclopropyl-C₁₋₃alkylen, vorzugsweise Cyclopropyl-CH(CH₃); Az bedeutet 1,2,4-Triazol-1-yl.

Die fungiziden Mittel gemäß der Erfindung werden nach bekannten Methoden, z. B. durch Vermischen einer erfindungsgemäßen Verbindung mit einem Verdünnungsmittel und gegebenenfalls zusätzlichen Hilfsstoffen, wie oberflächenaktiven Substanzen, erhalten. Mit Verdünnungsmittel sind flüssige oder feste, in der Landwirtschaft akzeptable Materialien gemeint, die dazu geeignet sind, die Aktivsubstanz in eine leichter oder besser applizierbare Form zu bringen, bzw. zu einem brauchbaren oder gewünschten Wirkungsgrad zu verdünnen. Beispiele solcher Verdünnungsmittel sind Talk, Kaolin, Diatomeenerde, Xylol oder Wasser. Insbesondere Formulierungen, welche in Form eines Sprays eingesetzt werden, z. B. in Wasser dispergierbare Konzentrate oder benetzbare Pulver, können oberflächenaktive Verbindungen, wie Benetzungs- oder Dispergiermittel, enthalten, z. B. das Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Naphthalinsulfonat, ein Alkylarylsulfonat, ein Ligninsulfonat, ein Fettalkylsulfat, ein ethoxyliertes Alkylphenol oder einen ethoxylierten Fettalkohol.

Im allgemeinen enthalten die Formulierungen von 0,01 bis 90 Gewichtsprozent Aktivsubstanz, von 0 bis 20 Gewichtsprozent für die Landwirtschaft akzeptable oberflächenaktive Substanzen und von 10 bis 99,99 % Verdünnungsmittel. Falls erwünscht, können diese Formulierungen vor der Applikation noch weiter verdünnt werden. Konzentrierte Formen von Formulierungen, z. B. Emulsionskonzentrate, enthalten im allgemeinen zwischen ungefähr 2 und 90, meistens zwischen ungefähr 5 und 70 Gewichtsprozent an Aktivstoff.

Anwendungsformen von solchen Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,0005 bis 10 Gewichtsprozent einer erfindungsgemäßen Verbindung als Wirkstoff. Typische Spraysuspensionen können zum Beispiel 0,0005 bis 0,05, vorteilhaft 0,001 bis 0,02 Gewichtsprozent an Wirkstoff enthalten.

Zusätzlich zu den üblichen Verdünnungsmitteln und oberflächenaktiven Substanzen können die erfindungsgemäßen Formulierungen weitere Hilfsmittel für spezielle Zwecke enthalten, z. B. Stabilisatoren, Desaktivatoren (für feste Formulierungen an Trägern mit einer aktiven Oberfläche), Hilfsmittel, um die Haftfähigkeit an Pflanzen zu verbessern, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel und Farbstoffe. Außerdem können weitere Fungizide mit ähnlicher oder komplementärer fungizider Wirkung, z. B. Schwefel, Chlorothalonil, Dithiocarbamate, wie Mancozeb, Maneb, Zineb, Propineb, Trichlormethansulfenylphthalimide und Analoga davon, wie Captan, Captafol und Folpet, Benzimidazole wie Benomyl, oder andere günstig wirkende Aktivstoffe, z. B. Insektizide, den Formulierungen beigelegt werden.

Beispiele für in der Landwirtschaft anwendbare fungizide Formulierungen werden im folgenden beschrieben:

a) Wasserdispergierbares Pulver

10 Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 4 Teilen synthetischer, feiner Kieselsäure, 3 Teilen Na-Laurylsulfat, 7 Teilen Natriumligninsulfat und 66 Teilen fein verteiltem Kaolinit und 10 Teilen Diatomeenerde so lange gemahlen, bis die mittlere Teilchengröße unter 5 Mikron ist. Das so erhaltene benetzbare Pulver wird vor dem Gebrauch mit Wasser, z. B. bis zu einer Konzentration zwischen 0,01 bis 5 Gewichtsprozenten an Aktivsubstanz, verdünnt. Die erhaltene Flüssigkeit kann als Spray wie auch zur Begießung der Wurzeln eingesetzt werden.

b) Granulatformulierung

10 Auf 94,5 Gewichtsteile Quarzsand in einem Trommelmischer werden 0,5 Gewichtsteile eines Bindemittels (ein nichtionisches Tensid) aufgesprüht und das Ganze tüchtig gemischt. 5 Gewichtsteile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden hierauf zugegeben und kräftig gemischt, um eine Granulatformulierung mit einem Teilchenbereich von 0,3 bis 0,7 mm zu erhalten. Das Granulat kann z. B. durch Vermischen mit dem Boden, in dem die zu behandelnden Pflanzen aufgezogen werden, appliziert werden.

c) Emulsionskonzentrat

15 25 Gewichtsteile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 10 Gewichtsteilen eines Emulgators und 65 Gewichtsteilen Xylol gemischt. Dieses Konzentrat wird mit Wasser bis zur gewünschten Konzentration verdünnt.

d) Saatgutbehandlung

25 45 Gewichtsteile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 1,5 Teilen von Diamylphenoldecaglykolether, 2 Teilen Spindelöl, 51 Teilen fein gemahlenem Talk und 0,5 Teilen Rhodamin B gemischt. Die Mischung wird in einer Contraplexmühle bei 10.000 Drehungen/Minute gemahlen, bis die durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 20 Mikron ist. Das so erhaltene trockene Pulver besitzt eine gute Haftfähigkeit und kann zu dem Saatgut gegeben werden, z. B. durch Mischen während 2 bis 5 Minuten in einem sich langsam drehenden Kessel.

30 In den nachfolgenden Beispielen, die die Erfindung näher erläutern, ihren Umfang jedoch in keiner Weise einschränken sollen, erfolgen alle Temperaturangaben in Celsiusgraden. Rf-Werte sind auf Kieselgel (Dünnschicht).

Beispiel 1:

2-(4-Ethynylphenyl)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol:

35 17,2 g Dodecyldimethylsulfoniummethylsulfat werden bei Raumtemperatur einer Lösung von 6,5 g 1-(4-Ethynylphenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on in 80 ml absolutem Toluol zugegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten gerührt, dann werden 3,8 g pulverisierte KOH zugegeben und das Gemisch 22 Stunden bei 35° weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, mit 6 N H₂SO₄ auf pH 7 gestellt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (über Na₂SO₄) und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, der 2-(4-Ethynylphenyl)-2-(1,1-dimethylethyl)oxiran enthält, wird ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

40 Der Rückstand wird über eine Zeitspanne von 10 Minuten bei 90° einer Suspension von 4 g 1,2,4-Triazol und 14,5 g K₂CO₃ in 80 ml absolutem Dimethylformamid zugetropft und das Gemisch 4 Stunden bei 90° weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt, auf Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Hexan gerührt, der unlösliche feste Rückstand abfiltriert und in Hexan/Toluol umkristallisiert. Die Titelverbindung wird in Form farbloser Kristalle erhalten. Fp: 101°. Rf = 0,35 (Ethylacetat/Hexan = 6/4).

50 Beispiel 2:

Analog zu dem Verfahren gemäß Beispiel 1 erhält man die folgenden Verbindungen der Formel I, worin R₂ Wasserstoff bedeutet und die R-C≡C-Gruppe in para-Stellung steht, sofern nicht anders angegeben (ausgehend von der entsprechenden Ketonverbindung der Formel IV über die entsprechende Oxiran-Verbindung der Formel II):

55

	Beispiel	R	R ₁	Az	Rf, Fp:
5	2.1	H	i-C ₃ H ₇	Tr ⁽¹⁾	121°
	2.2	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Tr	98-99°
	2.3	CH ₃	i-C ₃ H ₇	Im ⁽²⁾	180°
	2.4	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	Tr	71°
	2.5	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	Im	188°
10	2.6	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	Tr	Rf=0,35 ⁽³⁾
	2.7	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	Im	Rf=0,35 ⁽⁴⁾
	2.8	CH ₃	t-C ₄ H ₉	Tr	99°
	2.9	n-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	Tr	77-78°
	2.10	n-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	Tr	65°
15	2.11	4-Cl-C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Tr	125-127°
	2.12	4-Cl-C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Im	158°
	2.13	4-F-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	Tr	150°
	2.14	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	Tr	132-133°
	2.15	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	Im	175-176°
20	2.16	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Tr	140°
	2.17	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Im	142-143°
	2.18	4-Cl-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	Tr	129°
	2.19	C ₆ H ₅	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Tr	119°
	2.20	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	Tr	97°
25	2.21	CH ₃	CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	Tr	117°
	2.22	t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	Tr	198°
	2.23	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	Tr	268-269°
	2.24	n-C ₄ H ₉	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	Tr	66°
	2.25	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Tr	227°
30	2.26	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)-cyclo- propyl	Tr	(6)
	2.27	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	Tr	83-84° (R-C≡C in m-Stellung)
	2.28	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)-cyclopropyl	Im	139° (Diastereomeren- gemisch)
	2.29	4-F-C ₆ H ₄	t-C ₄ H ₉	Tr	122°
	2.30	C ₆ H ₅	cyclopropyl	Tr	126°
35	2.31	H	cyclopropyl	Tr	88°
	2.32	nC ₄ H ₉	cyclopropyl	Tr	Rf=0,35 (Ethyl-acetat /Hexan = 6/4)
	2.33	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ =CH ₂	Tr	Rf=0,45 (Toluol/ ethylacetat = 6/4) Fp: 84°

(1) 1, 2, 4-Triazol-1-yl

(2) Imidazol-1-yl

(3) Ethylacetat/Hexan = 6/4

(4) Ethylacetat/Ethanol = 40/1

(6) Diastereomergemisch, mittels Dünnschichtchromatographie getrennt:
Diastereomeres A : Rf = 0.3 (Ethylacetat/Hexan = 6/4)

Diastereomeres B : Rf = 0.4 (Ethylacetat/Hexan = 6/4)

Letztere Form (B) kristallisierte aus; Fp: 91-92°

Beispiel 3:2-(4-Bromethinylphenyl)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol:

2 g Brom werden 10 ml 2,5 N wäßrige NaOH zugegeben, und dazu wird innerhalb 15 Minuten und unter Rühren eine Lösung von 2,7 g 2-(4-Ethinylphenyl)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol in 20 ml Dioxan zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, dann wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel wird abgedampft. Der Rückstand wird in Hexan/Toluol umkristallisiert; man erhält farblose Kristalle. Fp: 138°, Rf = 0.4 (Ethylacetat/Hexan = 6/4).

Beispiel 4:

Man verfährt analog zu dem Verfahren gemäß Beispiel 3 und erhält folgende Verbindung der Formel I, worin R₂ Wasserstoff bedeutet und die R-C≡C-Gruppe in para-Stellung steht (ausgehend von den entsprechenden Verbindungen der Formel Ic):

Beispiel	R	R ₁	Az	Rf,	Fp:
4.1**	Cl	t-C ₄ H ₉	Tr	45-46°	
4.2	Cl	i-C ₃ H ₇	Tr		
4.3	I	i-C ₃ H ₇	Tr	122°	
4.4	Br	i-C ₃ H ₇	Tr	197°	

Tr = 1,2,4-Triazol-1-yl

** verunreinigt mit 30 % einer Perchlorverbindung

Beispiel 5:2-(4-Chlorethinylphenyl)-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol:

Zu einer gerührten Mischung von 12 g 2-(4-Ethinylphenyl)-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid werden innerhalb 15 Minuten 24,8 g N-Cl-Succinimid zuge tropft. Die Reaktion ist leicht exotherm (die Reaktionstemperatur steigt von 20° auf 30°). Das Reaktionsgemisch wird leicht gekühlt, wobei die Reaktionstemperatur während einer Stunde auf 25-30° gehalten wird. Die klare gelbe Reaktionslösung wird in 1000 ml Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Diethyletherphase wird mit Wasser einmal gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der ölige Rückstand wird auf einer Kieselgelsäule mit Toluol/Ethylacetat (3/7) chromatographiert. Man erhält die unreine Titelverbindung (Rf: 0,35).

Beispiel 6:2-(4-Jodethinylphenyl)-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol:

Zu einer Lösung von 5,1 g 2-(4-Ethinylphenyl)-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol in 100 ml absolutem Methan werden simultan unter Rühren bei 20-25° 2,6 g Jod und 10 ml 30 % NaOH-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann in 500 ml H₂O gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in einer Hexanfraktion gerührt und dann 16 Stunden stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; es verbleibt die Titelverbindung in Form farbloser Kristalle. Fp: 122°.

Beispiel 7:2-[4-(Phenylethinyl)phenyl]-3-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol-methylether:

NaH (1,6 g 80 %) wird in 60 ml absolutem Dimethylformamid gerührt und dann innerhalb von 60 Minuten einer Lösung der Verbindung gemäß Beispiel 2.4 (16,6 g) in 60 ml Dimethylformamid bei Raumtemperatur zugegeben. Die Mischung wird 30 Minuten gerührt. Dann wird Methyljodid (7,4 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Wasser verdünnt; der feste Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die Titelverbindung in Form farbloser Kristalle. Fp: 181° (aus Petrolether); Rf = 0.6 (Chloroform/Methanol = 95/5).

Beispiel 8:

Fungizide Anwendung:

8.1 Mehltau-Kontrolle in Weizen:

- 5 Weizen, befallen mit Erysiphe graminis, wird mit einer Spritzbrühe behandelt, die die Verbindung Nr. 2.4 als Wirkstoff in einer Konzentration von 300 mg Wirkstoff/Liter Brühe enthält. Man appliziert 500 l Brühe/ha. Die Behandlung erlaubt eine signifikante Kontrolle des Mehltau-Befalles.

8.2 Rost-Kontrolle in Weizen:

- 10 Weizen, befallen mit Puccinia striiformis (Gelbrost), wird mit einer Spritzbrühe behandelt, die die Verbindung Nr. 2.4 als Wirkstoff in einer Konzentration von 100 mg Wirkstoff/Liter Brühe enthält. Man appliziert 1000 l Brühe/ha. Die Behandlung erlaubt eine signifikante Kontrolle des Gelbrost-Befalles.

Die als Zwischenprodukte benötigten Verbindungen können folgendermaßen erhalten werden:

15

A) 1-(4-Ethynylphenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on:

- 20 1,4 g Bis-(triphenylphosphin)palladiumdichlorid und 0.19 g CuI werden bei Raumtemperatur einer Lösung von 10.5 g Trimethylsilylacetylen und 23,6 g 1-(4-Bromphenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on in 350 ml absolutem Diethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand einige Male mit Toluol extrahiert. Das Toluol wird abgedampft und das verbleibende zähflüssige Öl über eine Kieselgelsäule mit Hexan/Toluol (2/1) als Fließmittel chromatographiert. Man erhält 1-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on.

- 25 21,6 g dieses Rückstandes werden 4 Stunden bei 40° in einem Gemisch von 100 ml Methanol und 80 ml wäßriger 1 N KOH gerührt. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer abgedampft. Das verbleibende Öl wird in Diethylether gelöst; beim Eindampfen des Reaktionsgemisches verbleibt die Titelverbindung als zähflüssiges Öl. Rf = 0.35 (Toluol).

B) 1-[4-(Propinyl)phenyl]-2-methylpropan-1-on:

- 30 In einem mit H₂ gespültem Dreihalskolben mit Rührer werden 11,2 g Mg zusammen mit einem Körnchen Jod zu 100 ml absolutem Tetrahydrofuran gegeben. Dazu tropft man unter Rühren ein Gemisch von 20g 1-(4-Bromphenyl)-1-propin und 5 g Ethylbromid so rasch zu, daß die Temperatur auf 65° steigt. Unmittelbar darauf werden weitere 70 g 1-(4-bromphenyl)-1-propin in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran so zugetropft, daß bei 65° leichter Rückfluß stattfindet. Dann kühlt man auf Raumtemperatur ab, gibt innerhalb 15 Minuten 27,6 g Isobutyronitril zu und rührt noch 8 Stunden bei 50°. Darauf wird das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser gegossen, mit 108 g H₂SO₄ sauer gestellt und 1 Stunde auf 80° erhitzt. Das dabei entstandene dunkle Öl wird abgetrennt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach wenig Vorlauf eines Öles, das verworfen wird, erhält man das gewünschte Keton, das teilweise schon im Kühler erstarrt. Fp: 51°; Rf = 0.4 (Diethylether/Hexan = 3/97).

40

45

50

55

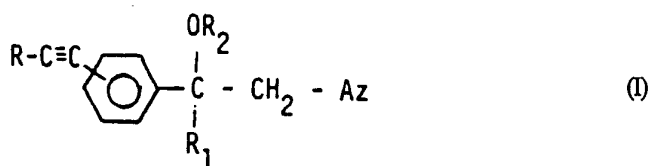
PATENTANSPRÜCHE

5

10 1. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine alpha-(Ethinylphenyl)-alpha-hydrocarbyl-1H-azol-1-ethanol-Verbindung, worin Azol für 1,2,4-Triazol-1-yl oder Imidazol-1-yl steht und die Ethinylgruppe unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen Ether solcher Ethanolverbindungen in freier Form oder in Form eines für die Landwirtschaft akzeptablen Säureadditionssalzes und ein inertes, für die Landwirtschaft akzeptables Verdünnungsmittel enthält.

15 2. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel

20



25

worin R für H, Halogen, C₁₋₅Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, R₁ für C₁₋₈Alkyl, C₂₋₈Alkenyl, C₃₋₆Cycloalkyl oder C₃₋₆Cycloalkyl-C₁₋₃alkylen, R₂ für H oder C₁₋₅Alkyl und Az für 1,2,4-Triazol-1-yl oder Imidazol-1-yl stehen, enthält.

30

3. Fungizides Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I, worin die Gruppe R-C≡C- in para-Stellung steht, R für H, Cl, Br, CH₃, n-C₄H₉, t-C₄H₉ oder Phenyl, R₁ für i-C₃H₇, t-C₄H₉ oder Cyclopropyl, R₂ für H und Az für 1,2,4-Triazol-1-yl stehen, enthält.

35

4. Fungizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I, worin R für Brom und R₁ für t-C₄H₉ stehen, enthält.

5. Fungizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I, worin R für Phenyl und R₁ für i-C₃H₇ stehen, enthält.

40

6. Fungizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I, worin R für Phenyl und R₁ für Cyclopropyl stehen, enthält.